

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA



Estudio de las propiedades fisicoquímicas de los hidruros metálicos MBX_4 (M= Li, K, Rb, Cs; X= H, D) por métodos computacionales

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C A

PRESENTA:

ABIGAIL MEMBRILLO GARCÍA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DEDICATORIAS

A Dios, a Jesús y al Espíritu Santo, porque ustedes produjeron así el querer como el hacer esta tesis (Fil. 2:13). Porque con su amor y confianza han logrado que mi corazón, mi vida, mis proyectos y la forma como veo esta vida cambie.

A mi amiga Viliulfa. Por sus cuidados, sus consejos, nuestras pláticas, nuestros proyectos, su paciencia, su ejemplo, porque definitivamente es la mejor mamá que me pudo haber tocado y porque me demuestra su amor. Dios no se equivocó cuando me puso en su familia.

A Don Martín, mi inigualable papá. Por su disciplina, sus grandes consejos, su trabajo, su trabajo, sus ánimos, nuestras charlas, sus proyectos que me inyectan ideas ... por su ejemplo y porque su amor actúa en mi vida. Si Dios me hubiera dado a elegir un papá, lo hubiera elegido a usted.

A mis pequeños hermanos Mishe y Pelón. Porque han estado conmigo y junto a mí. Porque nos divertimos mucho juntos, porque son parte de mi equipo y porque los amo con todo mi corazón.

A mis abuelitos Cirenia, Cruz y Nicolás. Porque con su increíble esfuerzo lograron que cambiará su futuro y el mío. Porque con la bendición de Dios y su constante trabajo me han mostrado que se puede partir de nada y lograr todo.

A mis amigos Viri, Nelly, César, Zu, Lila, Sonya, Carmensiux, Xoch, las Clarisas, Pame, Javier Trejo, Maru-chan y Dra. Elvira Santos. Porque nuestra amistad me ha hecho crecer.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué, por su gran paciencia y dirección en este proyecto. Por las facilidades que me brindo para aprender y trabajar y porque me permitió aprender un poco de la química que usted sabe.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, porque es mi máxima casa de estudios.

A mis sinodales, porque sus comentarios han servido para pulir este trabajo.

A Pedro, Andrés, Lita y Rocío, por haber trabajado junto con mis abuelitos y mis papás para que nuestra familia saliera adelante. A Mari, Pancho, Juan, Carmen Jarquín y Toño, porque sus juveniles consejos me han hecho meditar en ellos y usarlos como guía. Gracias pequeños y experimentados tíos. A Concha, Estela, Madelin, Celia, Enrique, Agustín, Delia, Carmen Ramírez, Vicky, Fernando, y Raúl. Porque sus comentarios han sido tomados muy en cuenta en mi vida y porque su ejemplo ha sido importante para esta su sobrina.

A mis primates Edgar, Sakul, Claus, Anushk, Yuya, Yara, Anuar, José, Diana, Montse, Eliza, Nata, Jime y Pelusa. Porque somos una gran familia y porque los quiero y me quieren. A mis primos Martha, Juan, Rosy, Ivón, Esteban(dido), Alán, Ules, Lorena, Tin, Mariana, Karen, Conejo, Julio y Mari. Porque estando cerca o lejos nos apoyamos.

A mis cuates Amed y Pavel, porque fue agradable el tiempo que compartí con ustedes en el cubículo del frío y porque mis conocimientos sobre compus se ampliaron al oírlos y verlos trabajar.

A los profesores de la Facultad de Química: Josefina Toledo, Pilar Ortega, Sigfrido Escalante, Victor M. Ugalde, Federico del Río, Juventino García porque lo que aprendí con ustedes me gustó, me ha servido y le sacaré todo el jugo que pueda.

A la gente del Departamento de Física y Química Teórica que colaboró en esta tesis, Karina, Gaby y Sr. Marcelino. Porque con las facilidades que me brindaron para trabajar hicieron menos arduo el trabajo.

Índice general

1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. Hidrógeno: usos, obtención y almacenamiento	6
1.1.1. Usos	6
1.1.2. Obtención	7
1.1.3. Almacenamiento	8
1.2. Borohidruros de Li, K, Rb y Cs	13
1.2.1. Propiedades físicas y químicas	13
1.3. Esquema de la tesis	15
2. METODOLOGÍA	16
2.1. Tipos de enlaces en los sólidos	16
2.2. Fundamentos de cristalografía	18
2.2.1. Clasificación de las redes de Bravais	20
2.3. Conceptos básicos de química cuántica para moléculas	21
2.3.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	22
2.3.2. Método Hartree-Fock para moléculas	23
2.4. Conceptos básicos de química cuántica para cristales	25
2.4.1. Modelo cuántico del electrón libre	25
2.4.2. Teoría de bandas	28
2.4.3. Teorema de Bloch	33
2.4.4. Red recíproca	35
2.4.5. Teoría del funcional de la densidad electrónica	37
2.4.6. Método de ondas planas aumentadas	38
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
3.1. Estudio molecular de los hidruros metálicos MBH_4 (M=Li, K, Rb, Cs)	40
3.1.1. Estudio del anión molecular $[BH_4]^-$	41
3.1.2. Interacción catión - ion molecular en $LiBH_4$	43
3.2. Estructura electrónica de la fase cristalina de los hidruros metálicos MBH_4 (M=Li, K, Rb, Cs)	45
3.2.1. $LiBH_4$ hexagonal	46
3.2.2. $LiBH_4$ ortorrómbico	50
3.2.3. MBH_4 (M= K, Rb y Cs) cúbico, tipo NaCl	52

ÍNDICE GENERAL **4**

3.2.4. KBH_4 tetragonal 69

4. CONCLUSIONES **72**

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Progresar es el objetivo claro y firme que los seres humanos deseamos obtener como sociedad y como individuos. Desde la antigüedad hemos usado los recursos naturales y los avances científicos y tecnológicos de que disponemos para lograrlo.

Desde tiempos remotos hasta principios del siglo XIX los transportes de tierra y de agua funcionaron con el uso de la fuerza humana, la de los animales y la del viento. Con el advenimiento de la revolución industrial los transportes se transformaron y en ellos se empezó a utilizar el vapor, la electricidad y los combustibles fósiles. En los años previos al comienzo de la crisis energética del año 1973, la humanidad venía basando su abastecimiento energético en el petróleo, pero por la demanda a nivel mundial éste se está acabando.

Es por ello que desde la década de 1970 [1] una de las líneas de investigación más concurridas es tanto la síntesis o mejoramiento de compuestos para obtener energía renovable, como la de materiales que sirvan para almacenarla. De entre las siguientes posibilidades: fusión o fisión nuclear, el agua, el sol, el viento, la biomasa, los geisers, el gas natural, el carbón y el hidrógeno, este último es uno de los mejores candidatos para obtener energía. Pues además de ser el elemento más abundante en la tierra, su combustión tiene como producto agua.

Existen muchos métodos para almacenar hidrógeno, pero hasta el momento no hay uno que lo almacene de forma segura, eficiente y compacta.

Desde hace años se sabe que los hidruros metálicos pueden absorber hidrógeno en su red cristalina y así pueda ser almacenado. Con el trabajo realizado por el grupo de Bogdanović en 1997 [2] se empezaron a hacer de manera más intensa y continua las investigaciones de dichos hidruros metálicos.

El trabajo de Bogdanović consistió en obtener sistemas reversibles para almacenamiento de hidrógeno, por medio del dopaje con titanio. Analizaron la absorción y desorción del hidrógeno en $NaAlH_4$, mediante isothermas de presión - composición y observaron la presencia de dos platos de presión dependientes de la temperatura correspondientes a los dos pasos reversibles de disociación de este compuesto. También realizaron la sustitución de Li por Na en varias proporciones y vieron que el abatimiento de la temperatura de desorción y absorción es factible.

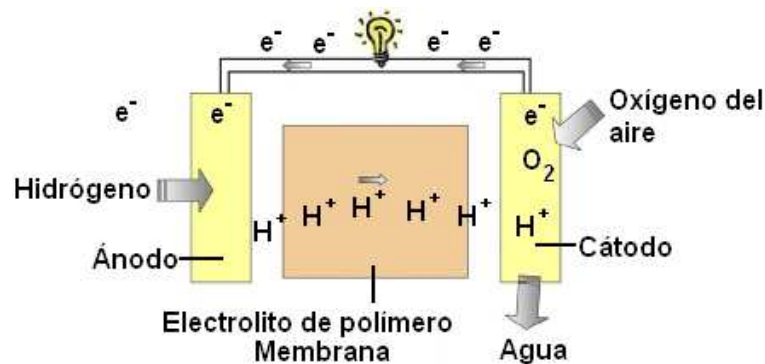


Figura 1.1: Vista de una celda de combustible de hidrógeno.

Dada la importancia de la estructura de $NaAlH_4$ dopada con titanio, Eung-Kyu Lee et. al la analizó y reportó sus resultados en 2005 [3]. Estos indican que no existe la fase $NaAlH_4$ -Ti, y que por tanto el titanio no actúa como agente dopante en la reacción, sino como catalizador.

Con el trabajo de Bogdanović creció el estudio de los hidruros metálicos, desde los de metales de transición hasta los de metales ligeros, y sus diferentes aplicaciones. En el caso de los automóviles, por ejemplo, se necesitará cambiar el tanque de gasolina por un dispositivo de hidrógeno, así que éste debe ser lo más ligero y lo menos voluminoso posible. Por lo que los borohidruros son una excelente opción.

Por esta razón nos hemos interesado en ellos, en especial por $LiBH_4$, KBH_4 , $RbBH_4$ y $CsBH_4$. En la presente tesis damos la información y la metodología necesarias para lograr su estudio y análisis. Presentamos los resultados, la discusión de ellos y las conclusiones a que llegamos con este trabajo.

1.1. Hidrógeno: usos, obtención y almacenamiento

El hidrógeno es un gas diatómico sin olor, sin color, sin sabor y flamable. Tiene una masa molecular de 2.01594 y dos isótopos: deuterio (H_1^2) y tritio (H_1^3).

1.1.1. Usos

El hidrógeno se utiliza en muchas síntesis por ejemplo la del amoníaco, la del metanol y la de la gasolina, para hacer fertilizantes, vitaminas, cosméticos, jabones, lubricantes, limpiadores, mantequilla, etc. y en las celdas de combustible [4], [5].

En las celdas de combustible (fig.1.1) la energía química proviene de un combustible que se alimenta desde el exterior del reactor. Esta energía química se convierte directamente en

energía eléctrica a través de una reacción electroquímica. El dispositivo consiste de una celda de combustible individual y formada por dos electrodos sumergidos en un electrolito que permite el paso de iones pero no de electrones. En el electrodo negativo tiene lugar la oxidación del combustible (H_2) y en el positivo la reducción del oxígeno del aire. Estas reacciones son:

En el electrodo negativo:



En el electrodo positivo:



Reacción global:



1.1.2. Obtención

No debemos olvidar que el hidrógeno no crece en los árboles, es de los que llamamos combustibles “secundarios”, un vector energético, y como tal, será tan verde o ecológico como la energía que se haya empleado en generarlo.

Dos métodos comunes para obtener hidrógeno son el “reformado” o “craqueo” del gas natural y la hidrólisis del agua. Otros dos que en la última década han sido estudiados son la producción por sistemas fotobiológicos y por sistemas fotoelectroquímicos. A continuación hacemos una breve descripción de ellos.

De combustibles fósiles [6] El hidrógeno se obtiene fundamentalmente del gas natural. La reacción consiste en separar el carbono del hidrógeno en las moléculas de metano. Las reacciones que se llevan a cabo son:



Electrólisis del agua [7] En este método se hace pasar una corriente eléctrica a través de agua acidulada con H_2SO_4 al 10 %. Como consecuencia se tiene la disociación del agua, dando como productos hidrógeno en el ánodo y oxígeno en el cátodo. La energía que se necesita para llevar a cabo este proceso es grande y aún no se tiene ni el dispositivo ni la tecnología para aportarla. A pesar de ello, usar este método tiene como ventaja el obtener hidrógeno de gran pureza.

Sistemas fotobiológicos [8] En estos sistemas se usan bacterias y algas para producir hidrógeno con ayuda del sol. Su uso puede ser de largo plazo y los inconvenientes son: poca eficiencia en la conversión de energía solar y que las enzimas de los microorganismos ocupados se desactivan en presencia de oxígeno.

Sistemas fotoelectroquímicos [8] La producción fotoelectroquímica usa tecnología de semiconductores para producir en un paso el hidrógeno, a través de la electrólisis del agua. Esto es, usar en un mismo dispositivo la luz del sol, celdas tipo fotovoltaicas y electrólisis. Las investigaciones se están enfocando en identificar las estructuras y los materiales que provean los requerimientos del voltaje.

1.1.3. Almacenamiento

El hidrógeno contiene más energía química por peso que cualquier combustible fósil, pero por ser un compuesto ligero es difícil poder almacenarlo de forma efectiva en contenedores pequeños (1 kg. de hidrógeno tiene un volumen de $11m^3$). Los recipientes más comunes para este efecto son los criogénicos y los que se usan a altas presiones (350 bar). Otro método es el uso de metales y aleaciones. Con lo anterior vemos que para almacenar hidrógeno líquido o gaseoso eficazmente, el dispositivo a usar debe ser seguro y tener eficiencias gravimétrica y volumétrica.

A continuación describimos algunos métodos y algunas reacciones que se aprovechan para almacenar hidrógeno:

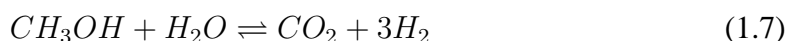
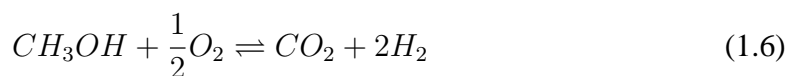
Cilindros a alta presión [9] Es el método más común y opera a 20 MPa (máximo). El material ideal para fabricar estos cilindros es el que cumple con tener alta ductilidad, baja densidad, nula reactividad con el hidrógeno y que no impida la difusión de éste. En la actualidad, algunos están hechos de acero, cobre o mezclas con aluminio; y en un futuro pueden consistir de dos capas: (i) un polímero inerte con composites de fibras de carbono; (ii) un material capaz de resistir ataques mecánicos y corrosión. La densidad volumétrica de estos cilindros incrementa con la presión, mientras que la densidad gravimétrica disminuye; por lo tanto, se sacrifica el incremento en la densidad volumétrica para reducir la densidad gravimétrica en sistemas de gas presurizado. Así que, este método se recomienda para aplicaciones en el laboratorio.

Tanques criogénicos [9] El hidrógeno líquido es almacenado en tanques a 21.2 K a presión ambiente. El ciclo que se utiliza para la licuefacción es el de Joule-Thompson; el gas es pre-enfriado (con N_2 líquido, 78 K), luego comprimido y después enfriado en un intercambiador de calor, después se pasa a través de una válvula que realiza una expansión Joule-Thompson, produciendo el líquido. Este proceso se lleva a cabo a 202 K y se necesitan $15.2 kWh \cdot kg^{-1}$. Además se sabe que el hidrógeno se evapora con una velocidad de 0.4% por día en los contenedores de $50m^3$, 0.2% para tanques de $100m^3$ y 0.06% para tanques de $20,000m^3$, todos ellos de doble pared. Entonces, debido a la gran cantidad de energía que se necesita para la licuefacción y a la pérdida progresiva de hidrógeno, este tipo de almacenamiento se recomienda para uso inmediato, por ejemplo en aplicaciones espaciales.

Fisorción en sólidos [9] En este proceso una molécula de gas interactúa con muchos átomos en la superficie de un sólido, ocurre a bajas temperaturas (<273 K), y está compuesto de dos términos: atractivo y repulsivo. Una vez que la monocapa de adsorbato se forma,

las moléculas gaseosas interactúan con la superficie del adsorbato líquido o sólido. La energía de la segunda monocapa de adsorbato es, por lo tanto, similar al calor latente de sublimación o vaporización del adsorbato. Consecuentemente, una sola monocapa es adsorbida a temperaturas iguales o mayores que la temperatura del punto de ebullición del adsorbato. Algunos posibles sustratos para la fisisorción, son las nanoestructuras de carbono (p.ej. nanotubos de carbono), las zeolitas y a últimas fechas la red microporosa metal-orgánica de composición $ZnO_4(1,4 - \text{bencenodicarboxilato})_3$. Las ventajas de este método de almacenamiento son: la baja presión de operación, el relativo bajo costo de los materiales involucrados y el diseño simple del sistema. Pero por ser materiales con pequeñas densidades volumétrica y gravimétrica, y bajas temperaturas de operación no es un método muy recomendado.

A partir de metanol [10], [4] El hidrógeno se puede obtener por tres vías catalíticas diferentes a partir del metanol: oxidación parcial con oxígeno en aire (ec. 1.6), reformado con vapor de agua (ec. 1.7) y descomposición (ec. 1.8):



De estas tres alternativas, la oxidación parcial (ec. 1.6) ofrece algunas ventajas con respecto al reformado con vapor (ec. 1.7), en cuanto a que utiliza aire en vez de vapor y es una reacción exotérmica. Estas ventajas se contrarrestan con la baja producción de hidrógeno, la relación molar estequiométrica H_2/CO de la reacción de oxidación parcial es 2, mientras que en el reformado con vapor es 3.

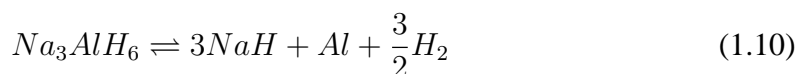
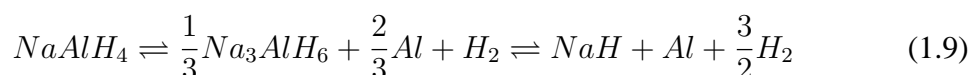
Reacciones de metales y compuestos con agua [8] El hidrógeno puede generarse con la reacción de metales y compuestos químicos con agua. Por ejemplo, tomando una pieza de Na^0 y poniéndola en contacto con agua se produce NaOH y H_2 . Estequiométricamente hablando, dos átomos de Na^0 reaccionan con dos moléculas de H_2O para producir una molécula de hidrógeno y dos de NaOH. Esta reacción se puede hacer reversible reduciendo el NaOH a Na^0 en un horno solar.

Absorción en hidruros metálicos [11] En este método el hidrógeno es disuelto exotérmicamente en el metal (solución sólida), provocando así la expansión del cristal. En muchos casos la estructura cristalina, y por lo tanto la estructura electrónica, cambia con las transiciones de fase [9].

Los hidruros reversibles que trabajan a temperatura y presión cercanas a las ambientales son de metales de transición, con una densidad gravimétrica limitada al 3%. Esto hace que los hidruros metálicos de peso molecular bajo, por ejemplo los borohidruros, se consideren para almacenar hidrógeno [8], [12], [13] (sec. 1.2).

La máxima razón de hidrógeno por átomo metálico (H/M) que pueden tener es de 4.5. Usando esta razón como limitante, tenemos que la cantidad de hidrógeno que se puede absorber aumenta si el peso molecular del compuesto es menor o igual a 51.8 g/mol (tabla 1.1).

El auge del estudio de los hidruros metálicos como almacenadores de hidrógeno se debe a Bogdanovic et. al [2], quienes en 1997 propusieron que $NaAlH_4$ catalizado con Ti [3] podía absorber hidrógeno de forma reversible [14], [15]. Este proceso esta representado por las reacciones:



Normalmente $NaAlH_4$ absorbe sólo 3.6 % masa.

Tabla 1.1: Comparación del potencial de hidrógeno entre algunos hidruros, en función de su peso molecular (m). También están listadas la densidad gravimétrica ρ , la temperatura de fusión T_f , la temperatura de descomposición T_{desc} y % de hidrógeno en el compuesto χ .

Fórmula	m (g mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	T_f ° C	T_{desc} ° C	χ
<i>LiBH</i> ₄	21.784	0.66	268	380	18.4
<i>NaBH</i> ₄	37.83	1.074	505	400	10.6
<i>LiAlH</i> ₄	37.95	0.917	>125	125	9.5
<i>KBH</i> ₄	53.94	1.178	585	500	7.4
<i>NaAlH</i> ₄	54.0	1.27	178	210	7.4
<i>Mg</i> ₂ <i>NiH</i> ₄	111.3	2.72		280	3.6
<i>Mg</i> ₂ <i>FeH</i> ₆	110.5	2.72		320	5.4
<i>Mg</i> ₃ <i>MnH</i> ₇	134.9	2.30		280	5.2
<i>BaReH</i> ₉	332.5	4.86		<100	2.7

Descomposición térmica de hidruros [16], [10], [4], [5] La pirólisis se define como la descomposición de una sustancia por elevación de la temperatura (tabla 1.2). Los hidruros metálicos generan hidrógeno gaseoso vía reacciones reversibles de pirólisis:



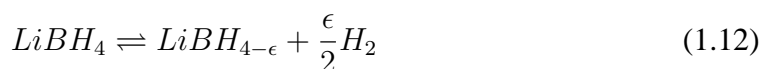
Ésta reacción es exotérmica y se lleva a cabo aplicando altas presiones de hidrógeno gaseoso sobre M.

Los análisis térmicos de los tetrahidroboruros de metales alcalinos fueron investigados por Stasinevic en 1968. Encontraron que *LiBH*₄ tiene 18 % peso de hidrógeno total, del

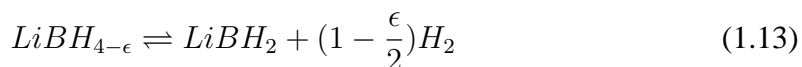
cual puede liberar hasta 13.5 % peso en tres pasos de descomposición [9].

Los resultados de Fedneva et al. [17] y Pistorius sobre el análisis térmico de $LiBH_4$ muestran que tiene tres efectos endotérmicos: a 100-200, 320 y 483-492 ° C. El efecto endotérmico a 100-200 ° C es reversible y corresponde a la transformación cristalina de $LiBH_4$ de ortorrómbica a tetragonal. El espectro de desorción térmica exhibe una ligera desorción de hidrógeno de 0.3 % masa a 1.5 %, aproximadamente, del total de hidrógeno contenido en el compuesto. A 270 ° C se observa la fusión pero sin liberación de hidrógeno. A 320 ° C está la primera desorción significativa, 1 % masa de hidrógeno. La segunda desorción comienza a 400 ° C y llega a su máximo en 500 ° C. La cantidad de hidrógeno desorbido es de 9 % masa, lo que corresponde a la mitad del hidrógeno total inicial del compuesto. El producto final tiene la composición de “ $LiBH_2$ ”.

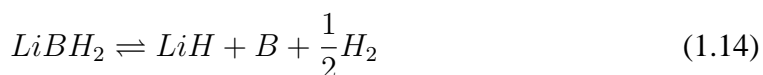
Con estos estudios, vemos que el calentamiento produce un cambio en la estructura y en la composición. Las reacciones de descomposición las esquematizamos a continuación:



Hay una transición estructural a 108 °C



La primer desorción de hidrógeno, comienza a 200 °C



La segunda desorción comienza a 453 °C. El compuesto “ $LiBH_2$ ” es un compuesto supuesto, y aunque no se tienen evidencias experimentales de él, la liberación de 9 % masa de hidrógeno indica esta composición.

Además de lo ya expuesto, se sabe que la temperatura de mayor desorción de hidrógeno depende de la velocidad con que se caliente el compuesto.

En la tabla 1.2 presentamos otros ejemplos de compuestos que contienen alto contenido de hidrógeno y sus respectivas reacciones de descomposición. Por ejemplo, vemos que MgH_2 es el hidruro menos conveniente para la producción de hidrógeno, en términos del control de la reacción, pues tiene -160 kJ/mol H_2 de calor de hidrólisis. Y comparándolo con $LiBH_4$ y $NaBH_4$ vemos que estos últimos son más recomendables.

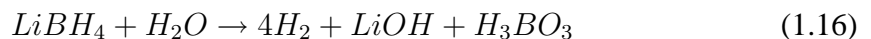
Hidrólisis de hidruros [13], [16] Schlesinger propuso en 1952 [18] que $NaBH_4$ podía ser un agente reductor y generador de hidrógeno (2.37 L de H_2 /mol) en condiciones estándares, y que se podía aumentar la rapidez de producción incrementando la acidez

Tabla 1.2: Reacciones de hidrólisis, pirólisis y regeneración para producir hidrógeno gaseoso a partir de los hidruros metálicos: LiH , MgH_2 , $LiBH_4$ y $NaBH_4$.

Hidruro / tipo de reacción	Reacción	Condiciones
Hidruro de litio		
Pirólisis	$2LiH \rightarrow H_2 + 2Li$	$\Delta H=132$ kJ/mol H_2 a $825^\circ C$
Hidruro de magnesio		
Hidrólisis	$MgH_2 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H_2$	$\Delta H=-160$ kJ/mol H_2
Borohidruro de litio		
Hidrólisis	$LiBH_4 + H_2O \rightarrow$ $LiOH + H_3BO_3 + 4H_2$	$\Delta H=-90$ kJ/mol H_2
Pirólisis(1)	$LiBH_4 \rightarrow LiBH_{4-x} + \frac{1}{2}(x)H_2$	a $108^\circ C$
Pirólisis(2)	$LiBH_{4-x} \rightarrow "LiBH_2" + \frac{1}{2}(1-x)H_2$	a $200^\circ C$
Pirólisis(3)	$"LiBH_2" \rightarrow LiH + B + \frac{1}{2}H_2$	a $453^\circ C$
Borohidruro de sodio		
Hidrólisis	$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2$	$\Delta H=-80$ kJ/mol H_2 a TA, con Ru

o la temperatura del medio. Algunas investigaciones han continuado con este estudio a partir de este trabajo.

Podemos ejemplificar este método con las dos reacciones siguientes:



Estas reacciones son irreversibles y sus productos se pueden remover con tratamiento o eliminándolos. Al respecto Kojima et. al [19] describió en 2003 una forma para convertir $NaBO_2$ a $NaBH_4$ usando coque o metano; lo que dió pauta a estudiar estas reacciones y la forma de hacerlas reversibles.

Para la reacción de $LiBH_4$ la producción de H_2 es 13.9 % masa cuando el peso del agua es tomado en cuenta. Si en una celda de combustible el agua producida se redirecciona a $LiBH_4$, la cantidad de H_2 producida es de 37 % masa [20].

En 1998 el grupo de Aiello investigó la hidrólisis de $LiBH_4$ y $NaBH_4$ en combinación con compuestos orgánicos y observaron que las reacciones de hidrólisis son menos violentas [13]. En 1999 Kong et. al [21] estudió la hidrólisis de estos hidruros con vapor, y los resultados confirmaron su efectividad para almacenar hidrógeno.

1.2. Borohidruros de Li, K, Rb y Cs

Los hidruros ternarios MBH_4 (M= Li, Na, K) son compuestos iónico-covalentes, pues consisten de cationes M^+ y moléculas covalentes $[BH_4]^-$ [22].

1.2.1. Propiedades físicas y químicas

- $LiBH_4$: Borohidruro de litio [23]

También se le conoce como tetrahidroborato de litio. Tiene un peso molecular de 21.78 y la siguiente composición: B 49.63 %, H 18.51 %, Li 31.86 %. Es una sal higroscópica, en forma de cristales ortorrómbicos [24], con punto de fusión $275^\circ C$ [25]. Descompone a $380^\circ C$ y tiene una densidad de 0.681 o 0.66 g/cm^{-3} a $25^\circ C$. Es estable bajo condiciones normales aunque es muy sensible al aire. Al reaccionar con ácido clorhídrico los productos de la reacción son hidrógeno, diborano y cloruro de litio.

Se usa como agente reductor fuerte; para reducir compuestos que contengan los grupos carbonílicos cetona, aldehído o éster, y grupos nitrilo. También se usa en la determinación de grupos carboxilo libres en péptidos y proteínas.

Soulié et. al en 2002 [26] reportó la estructura cristalina completa de $LiBH_4$ y trascendió porque fue la primera vez se reportaban los datos cristalográficos completos de un compuesto con hidrógenos. A baja temperatura (TA) tiene una estructura ortorrómbica y a alta (408 K) una hexagonal (tablas 2.2 y 3.7).

La celda unitaria de la estructura ortorrómbica, contiene cuatro fórmulas químicas. El ordenamiento de los iones de litio y tetrahidroborato corresponde al grupo espacial Pnma (No. 62). Cada ion Li^+ está rodeado por cuatro iones $[BH_4]^-$ en una configuración tetrahedrica. Cristaliza en una estructura hexagonal a una temperatura de 408 K. En ella cada Li^+ está coordinado por 13 H; 12 H están agrupados en grupos de tres en los 4 $[BH_4]^-$ cercanos y 1 H está en un $[BH_4]^-$ más distante. Tiene grupo espacial $P6_3mc$ (No. 186) y dos fórmulas químicas por celda hexagonal (tablas 2.2 y 3.7).

- KBH_4 : Borohidruro de potasio [23]

Otro nombre con que le conocemos es tetrahidroborato de potasio. Tiene un peso molecular de 53.94 g/mol y la siguiente composición: B 20.04 %, H 7.47 %, K 72.48 %. Este compuesto esta formado de cristales no higroscópicos, es estable en el aire y en disoluciones alcalinas. Tiene una densidad de 1.11 g/mL y se descompone a $500^\circ C$ sin ebullición.

Se utiliza como agente reductor de aldehídos, cetonas y bases de Schiff en disolventes no acuosos. También reduce ácidos, ésteres, cloruros de ácido, disulfuros, nitrilos y aniones inorgánicos. A más de esto, es usado para generar diboranos, como agente “espumante”, como

Tabla 1.3: Propiedades físicas de los hidruros metálicos: MBH_4 M=Li,Na,K,Rb,Cs. m representa la masa molecular, ρ la densidad, T_f la temperatura de fusión, T_{desc} la temperatura de descomposición. Las masas atómicas consideradas son: H=1.008, B=10.81, Li=6.941, K=39.098, Rb=85.468 y Cs=132.905.

Característica	$LiBH_4$	$NaBH_4$	KBH_4	$RbBH_4$	$CsBH_4$
No. CAS	[16949-15-8]	[16940-66-2]	[13762-51-1]	[20346-99-0]	-
m	21.78	37.83	53.94	100.31	147.747
ρ (g/L)	0.66	1.074	1.11	-	-
T_f ($^{\circ}C$)	66	36-37	-	-	-
T_{desc} ($^{\circ}C$)	380	400	500	-	-
Composición					
M / %	31.86	60.77	72.48	85.20	89.95
B / %	49.63	28.58	20.04	10.78	7.32
H / %	18.51	10.66	7.47	4.02	2.73

detector de trazas de aldehídos, cetonas y peróxidos en compuestos orgánicos.

KBD_4 a 1.5 K cristaliza en una estructura tetragonal y tiene un grupo espacial $P4_2/nmc$ (No. 137) y dos fórmulas químicas por celda tetragonal (tablas 2.2 y 3.7). KBD_4 a 295 K tiene un arreglo cúbico de tipo NaCl (en condiciones normales de temperatura y presión), es decir que cada anión $[BH_4]^-$ está rodeado octaédricamente por cationes K^+ y cada K^+ está rodeado por seis aniones $[BH_4]^-$. Tiene un grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (No. 225) y cuatro fórmulas químicas por celda cúbica. Los átomos de M^+ están en los sitios de tipo 4a, los átomos de boro en los sitios de tipo 4b y los átomos de deuterio en los sitios de tipo 32f; de los cuales sólo ocupan la mitad (tablas 2.2 y 3.7).

- $RbBH_4$: Borohidruro de rubidio [23]

Tiene solo un tipo de ordenamiento cristalino, pero distinto parámetro de celda a alta (295 K) y baja (1.5 K) temperatura. Este arreglo cúbico es del tipo de NaCl en condiciones normales de temperatura y presión, es decir que cada anión $[BH_4]^-$ está rodeado octaédricamente por cationes Rb^+ y cada Rb^+ está rodeado por seis aniones $[BH_4]^-$. Tienen grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (No. 225) y cuatro fórmulas químicas por celda cúbica. Los átomos de Rb^+ están en los sitios de tipo 4a, los átomos de boro en los sitios de tipo 4b y los átomos de hidrógeno en los sitios de tipo 32f, de los cuales sólo ocupan la mitad (tablas 2.2 y 3.7).

- $CsBH_4$: Borohidruro de cesio

También tiene solo un tipo de ordenamiento cristalino, pero distinto parámetro de celda a alta (295 K) y baja (1.5 K) temperatura. Es del tipo de NaCl en condiciones normales de temperatura y presión, en donde cada anión $[BH_4]^-$ está rodeado octaédricamente por cationes Cs^+ , y cada Cs^+ está rodeado por seis aniones $[BH_4]^-$. Tienen grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (No.

225) y cuatro fórmulas químicas por celda cúbica. Los átomos de Cs^+ están en los sitios de tipo 4a, los átomos de boro en los sitios de tipo 4b y los átomos de hidrógeno en los sitios de tipo 32f, de los cuales sólo ocupan la mitad (tablas 2.2 y 3.7).

1.3. Esquema de la tesis

Por lo antes expuesto, es de nuestro interés estudiar y analizar las propiedades electrónicas de los borohidruros de litio, potasio, rubidio y cesio. Esto con el objeto de entender sus propiedades fisicoquímicas a nivel macroscópico.

Para llevar a cabo esto, trabajamos con dos enfoques: uno molecular y otro para sólidos.

En el capítulo 2 presentamos la teoría que sustenta el desarrollo realizado para los cálculos de las moléculas y de los sólidos.

En el capítulo 3 presentamos los resultados que obtuvimos, las conclusiones que fuimos deduciendo de ellos y que nos llevaron a realizar los siguientes pasos en el desarrollo de los cálculos. Y el análisis y discusión de cada resultado.

Por último, en el capítulo 4 presentamos las conclusiones generales de este trabajo.

Capítulo 2

METODOLOGÍA

En este capítulo presentamos los temas de química, cristalografía y química cuántica que nos ayudarán a describir teóricamente los cálculos hechos para estudiar y analizar las moléculas y los sólidos cristalinos del presente trabajo.

En primer lugar veremos los tipos de sólidos que existen y cuales son los enlaces que los mantienen unidos (sec. 2.1 [27]). Después veremos conceptos fundamentales de cristalografía (sec. 2.2, [27], [28]). Y finalmente los conceptos básicos de química cuántica para describir sistemas moleculares (sec. 2.3 [29]) y cristalinos (sec. 2.4 [30], [31], [32], [33]).

2.1. Tipos de enlaces en los sólidos

A partir de la naturaleza del enlace que une los átomos o moléculas en un cristal es posible deducir y explicar las propiedades macroscópicas y microscópicas de un sólido [27]; entendiéndose como *propiedad* a la forma en la que responde un sólido o cualquier otro material a perturbaciones externas.

En un sólido existen diferentes tipos de enlaces, determinados por la forma en que se distribuyen los electrones de las capas de valencia de los átomos y el tipo de ion que forma el núcleo. Con esto vemos que las fuerzas que unen a los átomos en un cristal son fundamentalmente eléctricas. La estabilidad de los enlaces no iónicos depende en forma importante de la energía de cohesión. La cual corresponde a la energía necesaria para separar los componentes del cristal dejándolos infinitamente alejados entre sí en su estado neutro.

Por lo antes mencionado podemos distinguir cuatro tipos de sólidos, según el tipo de enlace: moleculares, iónicos, covalentes y metálicos; cabe señalar que en los sólidos reales la mayoría de ellos no tienen enlaces puros y por tanto tienen comportamientos intermedios.

Sólidos moleculares. En este tipo de sólidos los orbitales de valencia están completamente llenos y la distribución de la carga electrónica posee simetría esférica. El tipo de energía del enlace es semejante a las fuerzas de interacción entre dipolos, denominadas fuerzas de Van der Waals.

Es decir que a pesar de que no hay un momento dipolar permanente, éste resulta del promedio temporal de las distintas distribuciones electrónicas posibles para cada instante. Por ejemplo, en un instante determinado es probable que la distribución sea asimétrica y que el dipolo exista. Este, a su vez, induce otro sobre una molécula vecina, lo que provoca una interacción atractiva entre ambas y será mayor cuanto más cerca se encuentren. Por esto mismo, estas fuerzas son de corto alcance y varían con un exponente elevado y negativo sobre la distancia interatómica. La expresión más común para la energía de atracción es:

$$E = -\frac{C}{R^6} \quad (2.1)$$

donde R es la distancia interatómica. Pero a medida que las partículas se acercan, comienzan a actuar también fuerzas de repulsión debido al solapamiento de los orbitales electrónicos externos. La interacción origina la necesidad de aplicar el principio de exclusión de Pauli (sec. 2.3.2), promocionando así algunos electrones a niveles superiores.

Sólidos iónicos. Las fuerzas que intervienen en estos sólidos son las de interacción y las de repulsión electrostática, siguiendo fundamentalmente la ley de Coulomb. Y para que el cristal se mantenga unido las fuerzas atractivas deben predominar sobre las repulsivas. La energía coulombica de atracción entre dos cargas, q , de igual magnitud pero de signo opuesto, separadas por la distancia R , puede expresarse por: $E = \frac{-q^2}{R}$. Cuando los iones se acercan, se observa repulsión y se describe mediante: $E = Be^{-R/c}$. Por lo tanto la energía potencial está dada de la siguiente forma:

$$E(R) = -\frac{q^2}{R} + Be^{-R/c} \quad (2.2)$$

esta expresión tiene su mínimo de energía en la distancia de equilibrio de la molécula resultante.

Para calcular la energía de interacción electrostática en un cristal hay que tener en cuenta la acción de todos los iones entre sí: se toma un ion como central y se calcula su interacción con todos los demás iones. La atracción total resulta de la suma del término atractivo, debido a los vecinos más próximos, más el término repulsivo, debido a los vecinos secundarios, más el atractivo de los terciarios, y así *ad infinitum*.

Para determinar la energía de repulsión se considera solamente a las contribuciones de los vecinos más próximos, dado que es una interacción de corto alcance.

Sólidos covalentes. Los sólidos de este tipo son muy fuertes (duros) y los átomos tienen números de coordinación usualmente pequeños, tanto que hasta pueden ser menores a los de las estructuras iónicas con átomos de tamaño similar. De este tipo de sólidos son ejemplos el diamante y el carburo de silicio.

Los enlaces covalentes se dan cuando la densidad de la capa de valencia de un anión se polariza por un catión vecino. El efecto neto es que un par de electrones que sería asociado completamente al anión, en un estructura puramente iónica, está desplazado entre el anión y el catión.

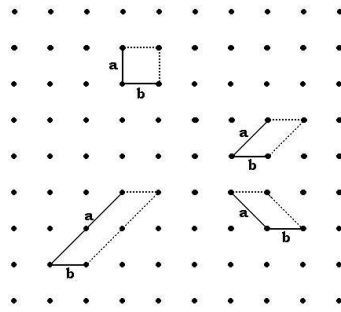


Figura 2.1: Vectores primitivos en una red bidimensional.

Es aún difícil cuantificar el grado de covalencia parcial en una estructura. Dos aproximaciones que han considerado la cuantificación de la ionicidad o covalencia son el modelo polimérico coordinado de Sanderson y las gráficas de ionicidad de Mooser y Pearson.

Sólidos metálicos. La característica principal de estos cristales es su elevada conductividad electrónica. Conocerla es de suma importancia en la interpretación y aprovechamiento de procesos tales como la conducción eléctrica en metales y semiconductores, reacciones químicas y electroquímicas, corrosión, etc. Que haya conductividad electrónica en un sólido quiere decir que ha de haber gran número de electrones móviles dentro del sólido. Los primeros modelos que trataron de explicar este enlace fueron el modelo de Drude y Lorentz, del “electrón libre”, el modelo cuántico del electrón libre (sec. 2.4.1), y la distribución de Fermi-Dirac (sec. 2.4.1). Actualmente, la teoría de enlace que usamos para cuantificar la deslocalización de los electrones es la teoría de bandas (sec. 2.4.2).

2.2. Fundamentos de cristalografía

Los cristales están constituidos por componentes elementales dispuestos de manera regular y periódica en el espacio. A continuación mencionamos algunos conceptos fundamentales para su descripción.

El concepto de la *Red de Bravais*, dice que el cristal tiene un arreglo infinito de puntos discretos con cierto ordenamiento y orientación. En tres dimensiones consiste del conjunto de puntos con vectores de posición \vec{R} de la forma:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.3)$$

donde \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 se llaman vectores primitivos, su dirección se puede utilizar para definir los ejes cristalinos y no están en el mismo plano. n_1 , n_2 y n_3 tienen valores enteros. La estructura más simple es donde a cada punto de la red espacial le corresponde un átomo.

La *Celda primitiva o celda unitaria primitiva* de la red es el volumen de cristal que cuando se traslada a través de todos los vectores en la red de Bravais llena todos los espacios, sin traslaparse ni dejar huecos. En la figura 2.1 vemos, por ejemplo, que existen muchas posibilidades de vectores primitivos y por lo tanto de celdas primitivas, sin embargo la celda correcta es la que cumple con tener la menor área o el menor volumen, según corresponda.

La *Celda unitaria o celda unitaria convencional* es la celda que llena el cristal pero sin ser la celda primitiva, generalmente es más grande que la celda primitiva. Los números que determinan el tamaño de la celda unitaria se llaman *constantes de red*.

La *celda de Wigner-Seitz* (fig. 2.2), es la celda primitiva unitaria que toma en cuenta a los primeros vecinos a los puntos de la red de Bravais. En el caso tridimensional es el espacio que queda entre los planos que cortan perpendicularmente (en el punto medio) a las líneas que unen a los vecinos cercanos a un punto de la red de Bravais.

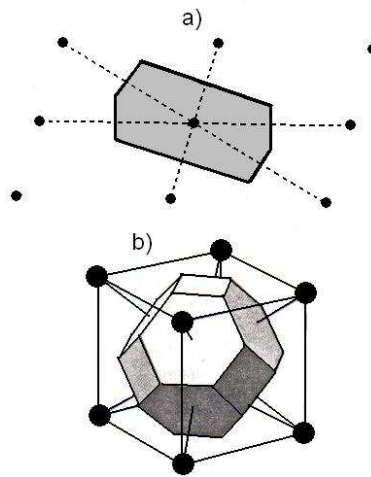


Figura 2.2: (a)Celda de Wigner-Seitz para una red de Bravais bidimensional, los seis lados de la celda bisectan las líneas que unen al punto central con sus seis vecinos más cercanos (líneas punteadas); en dos dimensiones esta celda siempre es un hexágono. (b)Celda de Wigner-Seitz (octaedro truncado) para la red de Bravais cúbica centrada en el cuerpo (cubo que rodea la celda de Wigner-Seitz), las caras hexagonales bisectan las líneas que unen al punto central con los puntos de los vértices, las caras cuadradas bisectan las líneas que unen el punto central con los seis puntos centrales de sus vecinos más cercanos (no dibujados).

Entonces, una *estructura cristalina* es una red de Bravais más la celda unitaria que se repite (*base*) y que describe la distribución de los átomos, moléculas, iones, etc. en el cristal; algunas veces el término red y base se usan sin distinción.

Además de la simetría traslacional en los cristales en el espacio real, existen otros dos as-

pectos del ordenamiento periódico; la traslación en el llamado espacio recíproco (sec. 2.4.4) y la simetría rotacional en la redes cristalinas.

2.2.1. Clasificación de las redes de Bravais

Desde el punto de vista de la simetría, una red de Bravais se caracteriza por la rigidez de sus operaciones de simetría. A este conjunto de operaciones se le llama *grupo espacial* de la red de Bravais. El grupo completo contiene solamente las operaciones:

1. Traslación a través de los vectores de la red de Bravais;
2. Operaciones que dejan un punto particular fijo y
3. Operaciones que pueden construirse sucesivamente aplicando las operaciones de tipo 1 y 2.

Bravais pudo demostrar que, en tres dimensiones, sólo existen catorce redes diferentes, cada una definida por relaciones específicas entre sus ejes y los ángulos entre ellos; estas catorce redes se agrupan en siete sistemas cristalinos, así al subconjunto de grupos de simetría de las redes de Bravais se le llama *grupo puntual* (tabla 2.1).

Los borohidruros que estudiamos están descritos por los sistemas cristalinos cúbico (tipo NaCl), hexagonal, tetragonal y ortorrómbico (sec. 1.2), y a manera de resumen en la tabla 2.2 presentamos el tipo de celda, la temperatura y el grupo espacial de cada uno.

Para seguir con el estudio de estos compuestos explicamos a continuación cada uno de estos sistemas cristalinos:

Sistema cúbico. Este tipo de cristales tienen la simetría de un cubo, en el cual hay un nodo por cada vértice. Cada punto de los 8 vértices se comparte por 8 cubos, por tanto hay en total 1 nodo por celda unitaria. A la celda más sencilla se le llama red cúbica simple y existen dos tipos más; cúbica centrada en el cuerpo y cúbica centrada en las caras (tabla 2.1). En la red cúbica centrada en el cuerpo hay además de los nodos en los vértices, un nodo en el centro de la celda; por lo tanto se tienen dos nodos por celda. La red cúbica centrada en las caras esta formada por una red cúbica simple y un nodo en el centro de cada cara; con lo que se tienen 8 nodos en los vértices y 6 nodos en cada cara (compartidos entre dos cubos) dando lugar a: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ nodos por celda.

Cloruro de sodio. Puede describirse de dos maneras equivalentes: (I) como una red cúbica centrada en las caras, en la cual los nodos que ocupan los puntos de la red espacial están formados por los iones Na^+ y Cl^- , cuyos centros se encuentran a una distancia de $a/2$; y (II) como dos redes cúbicas centradas en las caras con el origen de una de ellas desplazado en $a/2$ a lo largo del eje x con respecto al origen de la otra, la coordinación es 6:6 (octaédrica) y hay cuatro unidades de NaCl por celda (fig. 2.3).

Sistema tetragonal. Al alargar la distancia entre dos caras opuestas de un cubo, uno puede reducir la simetría de éste para así dejar un prisma rectangular de base cuadrada, a esta red se le llama red tetragonal simple. Entonces este puede definirse como una red que se genera a partir de tres vectores primitivos mutuamente perpendiculares, dos de los cuales son iguales en longitud; al tercero se le llama eje c (tabla 2.1).

Sistema ortorrómbico. Continuando con la reducción de simetría de un cubo, uno puede reducir la simetría tetragonal por deformación de las caras cuadradas hasta dejarlas rectangulares, produciendo así un cuerpo con lados mutuamente perpendiculares y de longitudes distintas. A la red más simple se le llama red de Bravais ortorrómbica simple (tabla 2.1).

Sistema hexagonal. Es el grupo que tiene la simetría de un prisma regular con base hexagonal (tabla 2.1).

Tabla 2.1: Características de los siete sistemas cristalinos

Sistema	Ejes	Ángulos	Ejemplos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaCl
Tetragonal	$a = b; c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	estaño blanco
Ortorrómbico	$a; b; c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	azufre rómbico
Monoclínico	$a; b; c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	azufre monoclínico
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	calcita
Hexagonal	$a = b; c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	grafito
Triclínico	$a; b; c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$K_2Cr_2O_7$

Tabla 2.2: Sistemas cristalinos que describen a las estructuras de los borohidruros de Li, K, Rb y Cs a alta y baja temperatura. T es la temperatura en Kelvin y gpo.esp. es una abreviatura del grupo espacial.

Sistema	$LiBH_4$		KBH_4		$RbBH_4$		$CsBH_4$	
	T	gpo.esp.	T	gpo.esp.	T	gpo.esp.	T	gpo.esp.
Cúbico, tipo NaCl			TA	$Fm\bar{3}m$	1.5	$Fm\bar{3}m$	1.5	$Fm\bar{3}m$
Tetragonal			1.5	$P4_2/nmc$				
Ortorrómbico	TA	$Pnma$						
Hexagonal	408	$P6_3mc$						

2.3. Conceptos básicos de química cuántica para moléculas

La ecuación de Schrödinger es:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.4)$$

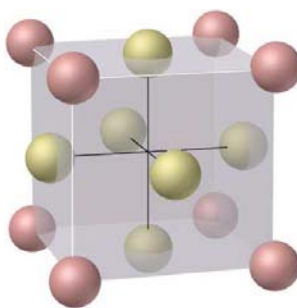


Figura 2.3: Estructura del cloruro de sodio.

Para un átomo monoeléctrico tiene solución exacta porque la función Ψ sólo depende de un electrón. Pero para un átomo polielectrico o para una molécula ya no tiene solución exacta, porque en el problema hay muchas partículas en movimiento y con fuerzas de repulsión y atracción entre ellas.

La aproximación que nos sirve para resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema polielectrico y polinuclear es la de Born-Oppenheimer (sec. 2.3.1). En ella se describe a los núcleos atómicos como partículas fijas y a los electrones como partículas que se encuentran giran en torno a los núcleos, por lo tanto el sistema polielectrico o molecular se reduce a repulsiones y atracciones electrónicas.

Un método que utiliza esta aproximación es el de Hartree-Fock (sec. 2.3.2). Éste además aplica el campo autoconsistente, esto quiere decir que se propone una primera función Ψ_1 y se calcula su energía, teniendo un parámetro de convergencia. Si la convergencia se logra el cálculo se detiene, pero si no, el cálculo toma la función resultante de la primera, Ψ_2 , y se calcula su energía, con el mismo parámetro de convergencia. Si la convergencia se logra el cálculo se detiene, si no, el cálculo toma la función resultante de la segunda, Ψ_3 , y se calcula su energía, con el mismo parámetro de convergencia y así hasta que se logra la convergencia.

2.3.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer expresa a la función de onda molecular, Ψ , como producto de las funciones de onda para el movimiento de los electrones y para el movimiento nuclear: $\Psi = \Psi_{el}(q_i; q_\alpha)\Psi_N(q_\alpha)$, donde q_i y q_α son las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente. Resolvemos la ecuación de Schrödinger para *posiciones fijas de los núcleos*; esta ecuación es $(\hat{H}_{el} + V_{NN})\Psi_{el} = U\Psi_{el}$, donde V_{NN} es el término de repulsión internuclear, y \hat{H}_{el} es la suma de los operadores para la energía electrónica, atracciones electrón-núcleo y repulsiones electrón-electrón, es decir que el hamiltoniano es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

Como los núcleos se consideran como partículas fijas, la ecuación de Schrödinger es:

$$(\hat{H}_{el} - V_{NN})\Psi_{el} = U\Psi_{el} \quad (2.6)$$

donde, \hat{H}_{el} es el hamiltoniano puramente electrónico:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

V_{NN} es el término de repulsión internuclear viene dado por:

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (2.8)$$

y U es la energía electrónica incluyendo las repulsiones internucleares.

Después de encontrar $U_{[q\alpha]}$, resolvemos la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear, que es $(\hat{T}_N + U)\Psi_N = E\Psi_N$, donde \hat{T}_N es el operador energía cinética nuclear, y E es la energía molecular total. La solución de la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear nos muestra que la energía molecular es, aproximadamente, la suma de las energías translacional, rotacional, vibracional y electrónica.

Los principios de los cálculos SCF moleculares son (sec. 2.3.2), esencialmente, los mismos que para los cálculos SCF atómicos.

2.3.2. Método Hartree-Fock para moléculas

El método de Hartree aproxima la función de onda atómica como un producto de orbitales espaciales monoeléctricos. Los principios de los cálculos SCF moleculares son, básicamente los mismos que para los cálculos SCF atómicos, en nuestro caso sólo estudiaremos a las configuraciones de capa cerrada.

La función de onda Hartree-Fock molecular se escribe como un producto antisimetrizado (determinante de Slater) de espín-orbitales, la función de onda Hartree-Fock molecular se escribe como un producto antisimetrizado (determinante de Slater) de espín-orbitales, siendo cada espín-orbital el producto de un orbital espacial Ψ_i y una función de espín (α o β).

Espín-orbital y principio de exclusión de Pauli

Un espín-orbital es el producto de una función de onda espacial monoeléctrica y una función de espín monoeléctrica, por ejemplo:

$$f(1) = 1(s)\alpha(1) \quad f(2) = 1(s)\alpha(2) \quad (2.9)$$

donde $1(s)$ representa a la función de onda espacial monoeléctronica y $\alpha(1)$ y $\alpha(2)$ representan los estados en los que el electron 1 tiene su espin hacia arriba ($\alpha(1)$) o hacia abajo ($\alpha(2)$).

Una función de onda aproximada para un sistema de electrones puede escribirse como un determinante de Slater de espín-orbitales, por ejemplo:

$$\Psi^0 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix}$$

En este tipo de determinantes todos los elementos de una columna se refieren al mismo espín-orbital, mientras que los elementos de la misma fila se refieren al mismo electrón y ya que el intercambio de filas y columnas no afecta al valor del determinante, podemos escribirlo de otras formas equivalentes.

El intercambio de dos electrones supone el intercambio de dos filas en el determinante de Slater, lo que multiplica a la función de onda por -1 y asegura su antisimetría. En dicha función de onda aproximada, dos electrones no pueden asignarse al mismo espín-orbital. Éste es el **principio de exclusión de Pauli** y es consecuencia de la condición de antisimetría del principio de Pauli. Es decir que dos electrones en un átomo no pueden tener los mismos valores para todos sus números cuánticos.

La expresión de la energía electrónica molecular Hartree-Fock, E_{HF} , viene dada por el teorema de variaciones como $E_{HF} = \langle D | \hat{H}_{el} + V_{NN} | D \rangle$, donde D es la función de onda Hartree-Fock. Ya que V_{NN} no involucra a las coordenadas electrónicas y D está normalizada, tenemos $\langle D | V_{NN} | D \rangle = V_{NN} \langle D | D \rangle = V_{NN}$. El operador \hat{H}_{el} es la suma de operadores de un electrón \hat{f}_i y operadores de dos electrones \hat{g}_{ij} ; tenemos $\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{f}_i + \sum_j \sum_{i>j} \hat{g}_{ij}$, donde $\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$ sustituye a $\frac{Z}{r_i}$ en \hat{f}_i . Entonces, la energía de Hartree-Fock de una molécula diatómica o poliatómica solamente con capas cerrada es:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (2.10)$$

$$H_{ii}^{core} \equiv \langle \phi_i(1) | \hat{H}^{core}(1) | \phi_i(1) \rangle \equiv \langle \phi_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} | \phi_i(1) \rangle \quad (2.11)$$

$$J_{ij} \equiv \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle, \quad K_{ij} \equiv \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle \quad (2.12)$$

donde se ha cambiado el símbolo del operador de un electrón de \hat{f}_i a $\hat{H}^{core}(1)$. El hamiltoniano de core de un electrón:

$$\hat{H}^{core}(1) \equiv -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad (2.13)$$

es la suma del operador de energía cinética para el electrón 1 y los operadores energía potencial para las atracciones entre el electrón 1 y los núcleos. En $\hat{H}^{core}(1)$ se omiten las interacciones

del electrón 1 con los otros electrones. Las sumas sobre i y j se extienden a los $n/2$ orbitales espaciales ocupados, Ψ_i , de la molécula n -electrónica. En las integrales de Coulomb, J_{ij} , y en las integrales de intercambio, K_{ij} , la integración se extiende a las coordenadas espaciales de los electrones 1 y 2.

El método de Hartree-Fock busca aquellas funciones ϕ_i que minimizan la integral variacional E_{HF} . La deducción de la ecuación que determina los ϕ_i que minimizan la energía E_{HF} está explicada en [34]. Con lo que se tiene que los orbitales moleculares (OM) Hartree-Fock orbitales de capa cerrada satisfacen:

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad (2.14)$$

donde ε_i es la energía orbital, y el operador de Fock \hat{F} es:

$$\hat{F} = \hat{H}^{core}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2J_j(1) - K_j(1)](1)\phi_j(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad (2.15)$$

$$\hat{H}^{core}(1) \equiv \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad (2.16)$$

Para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock, desarrollamos ϕ_i usando una base de un electrón χ_s :

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si}\chi_s \quad (2.17)$$

Para representar exactamente los OM ϕ_i , las funciones de base χ_s deberían formar una base completa, lo que requiere un número infinito de funciones de base. En la práctica, se tiene que usar un número finito, b , de funciones de base. Si b es suficientemente grande y las funciones χ se eligen bien, se puede representar a los OM con un error despreciable.

Una base mínima consta de una función de base para cada capa interna y cada orbital atómico (OA) de valencia. Las funciones de onda SCF dan geometrías y momentos dipolares muy precisos, pero energías de disociación muy imprecisas. Para mejorar las funciones de onda SCF, podemos usar la interacción de configuraciones, expresando la función de onda como una combinación lineal de funciones de estado de configuración (CSF) Φ_i .

2.4. Conceptos básicos de química cuántica para cristales

2.4.1. Modelo cuántico del electrón libre

Sommerfeld aplicó los conceptos cuánticos moleculares al modelo del electrón libre, basándose en el hecho de que los electrones se encuentran dentro de un pozo de potencial constante en el metal. Es decir, la energía potencial de un electrón dentro del pozo de potencial (A) debe ser menor que la de un electrón en reposo fuera de él (B). La *función trabajo* es la

diferencia entre A y B, o bien, es la energía necesaria para extraer un electrón del metal.

El problema cuántico que presenta este modelo es una extensión del de la partícula en una caja, para el que la resolución de la ecuación de Schrödinger determina el número de niveles de energía posibles en función de las dimensiones de la caja.

Las funciones propias que satisfacen la ecuación de Schrödinger para el electrón libre en un cristal se llaman *ondas planas*, y tienen la forma siguiente:

$$\Psi = e^{ikx} \quad (2.18)$$

donde k se llama vector de onda y puede ser positivo o negativo para permitir el movimiento en ambos sentidos del eje x .

En el caso de un cristal monodimensional, la red lineal tendrá una longitud L y N nodos separados por la distancia a , de modo que $L = N \cdot a$. Además, k está definida como $k = n \cdot \frac{\pi}{N} \cdot a$, por lo que la energía cinética del electrón en el cristal monodimensional es:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2 \cdot k^2}{8\pi^2 m} = \frac{n^2 \cdot h^2}{8mL^2} = \frac{n^2 h^2}{8 \cdot m \cdot N^2 \cdot a^2} \quad (2.19)$$

Se justifica el tratar a k como continuo debido a que la diferencia entre valores sucesivos es $\pi/N \cdot a$ y si N es grande entonces esta diferencia es pequeña. Entonces los niveles de energía permitidos, que en principio son discretos, están tan próximos que en realidad forman una banda continua. La relación entre la energía E y el vector de onda k es una parábola (fig. 2.4).

Lo anterior es válido también para el caso tridimensional, con la salvedad de que el número cuántico n es ahora el resultante de los tres correspondientes a los ejes (x, y, z) que son n_1 , n_2 y n_3 respectivamente:

$$n^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \quad (2.20)$$

Distribución de Fermi-Dirac

En el cero absoluto no hay posibilidad de excitación térmica a niveles superiores, por lo que existe un límite entre niveles ocupados y no ocupados (*gap*). Al último nivel ocupado se le llama *nivel de Fermi* y su energía es E_F . Es decir que en el cero absoluto, la probabilidad de ocupación de un nivel de energía inferior a E_F es la unidad, y nula por encima de dicho nivel. La expresión matemática que resume lo anterior en función de la temperatura y de la energía es:

$$P(E) = \frac{1}{e^{E-E_F/kT} + 1} \quad (2.21)$$

donde k es la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$). A esta forma de distribución electrónica se le nombra de Fermi-Dirac.

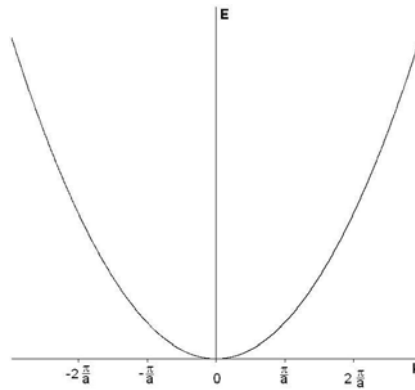


Figura 2.4: Energía de un electrón libre en función del vector de onda.

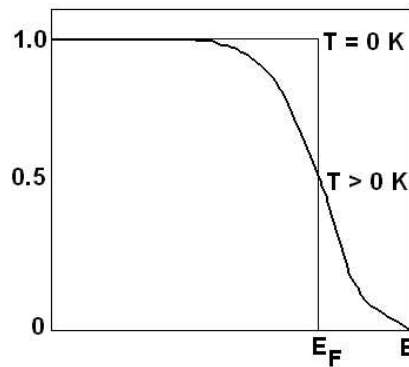


Figura 2.5: La función de distribución de Fermi-Dirac $P(E)$, a 0 K y a $T > 0$ K.

Aunque E_F es la energía del máximo nivel ocupado por electrones a 0 K dentro del pozo de potencial en el que se hallan, no representa, necesariamente, el máximo nivel ocupable dentro de la banda. Para temperaturas por encima del cero absoluto hay algunos electrones con energías superiores a E_F , aunque pocos. En la figura 2.5 mostramos la modificación que experimenta la distribución con la temperatura; sólo los electrones más cercanos al nivel de Fermi se verán afectados por el incremento de temperatura. A temperatura ambiente, sólo unos pocos electrones podrán encontrarse por encima del nivel de Fermi. Los electrones excitados forman la llamada “cola maxwelliana” de la distribución de Fermi-Dirac.

La *función de densidad de estados*, para el caso de los electrones libres, puede obtenerse considerando el número de estados de energía permitidos para la partícula en una caja cúbica de lado a :

$$E = \frac{h^2}{8ma^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (2.22)$$

Cada conjunto de enteros n_1 , n_2 y n_3 corresponde a un nivel de energía determinado. La ecuación 2.22 representa una esfera de radio $(8mEa^2/h^2)^{1/2}$ en el espacio de los números cuánticos

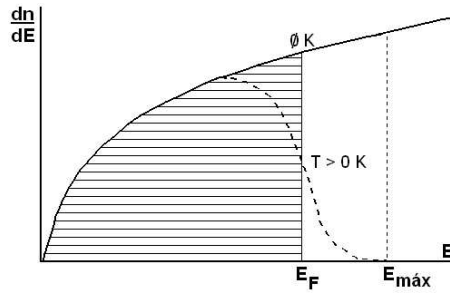


Figura 2.6: Densidad de estados de energía de los electrones libres en un sólido.

n , y como éstos sólo pueden tomar valores positivos, el número de conjuntos de números cuánticos correspondientes a estados de energía entre 0 y E , $N(E)$, estará dado por el octante positivo de esa esfera:

$$N(E) = \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \left(\frac{8mEa^2}{h^2} \right)^{1/2} = \frac{8\pi V}{3h^3} \sqrt{2} m^{3/2} \cdot E^{3/2} \quad (2.23)$$

en la que V ($V = a^3$) es el volumen del pozo de potencial. El número de niveles con energía entre E y $E + dE$, ecuación 2.24 resulta de diferenciar la expresión 2.23:

$$dN(E) = \frac{4\pi V \sqrt{2} m^{3/2}}{h^3} \cdot E^{1/2} \cdot dE \quad (2.24)$$

Como cada nivel puede tener hasta dos electrones, la densidad de estados $g(E)$ por unidad de volumen queda:

$$g(E) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN(E)}{dE} = \frac{dn}{dE} = 8\pi V \sqrt{2} m^{3/2} h^3 \cdot E^{1/2} \quad (2.25)$$

Esta función se representa en la figura 2.6, en la que $E_{máx}$ corresponde al nivel más elevado posible dentro de la caja de potencial. La ecuación 2.25 permite obtener el número de electrones por unidad de volumen con energía total E :

$$n = \frac{16\pi \sqrt{2} m^{3/2}}{3h^2} \cdot E^{3/2} \quad (2.26)$$

En el nivel de Fermi la energía será:

$$E_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{2/3} \quad (2.27)$$

En la figura 2.6 el área rayada corresponde a la distribución de energía de los electrones en el estado fundamental del metal. Investigaciones experimentales sobre los valores de E_F para algunos metales han mostrado que la temperatura modifica la distribución.

2.4.2. Teoría de bandas

La teoría de bandas indica que, debido a la gran cantidad de átomos que forman el cristal, los niveles de energía permitidos están tan próximos entre si que forman un continuo. Para

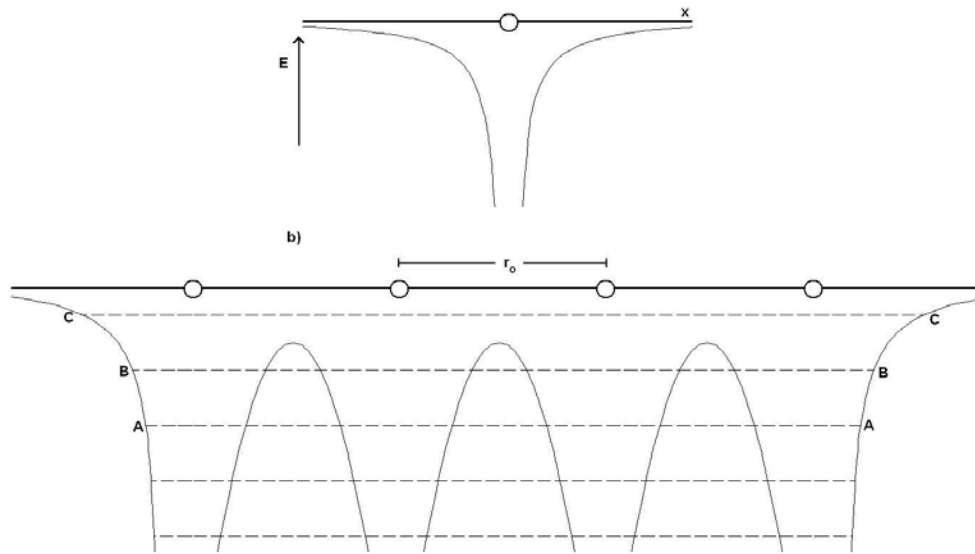


Figura 2.7: Energía potencial coulombiana para (a) un único ión; (b) un arreglo de varios iones en fila, separados por la distancia r_0 .

acercarnos más a un modelo real debemos tomar en cuenta que los electrones no están en una caja de potencial constante, sino dentro de una estructura periódica, por lo que el potencial al que están sometidos es también periódico. Para llegar a este modelo, primero estudiaremos el potencial al que se halla sometido un electrón en la proximidad de un ion (fig. 2.7).

La energía de interacción es coulombiana por lo que el término atractivo es similar al del enlace iónico, pag. 17. Para un cristal monodimensional, formado por un gran número de iones dispuestos en fila y separados por la distancia r uno de otro, la situación es la indicada en la figura 2.7b. Despreciando los efectos secundarios, la energía potencial tiene periodicidad. En esta disposición, un electrón con la energía correspondiente al nivel $A - A$ no podrá moverse libremente, quedando confinado a un pequeño entorno. Para un nivel como el $B - B$, los electrones no se hallan ligados a un ion determinado, y aplicando el efecto túnel, tienen una pequeña probabilidad de desplazarse por toda la red. Los que electrones con las energías correspondientes al nivel $C - C$, no están ligados y se comportan como si pertenecieran a todo el cristal. Estos tipos de niveles corresponden a distintas zonas o bandas de energía permitida.

Para continuar con la descripción cualitativa de la teoría de bandas, conviene recordar lo que sucede cuando dos átomos de hidrógeno se acercan para formar una molécula de hidrógeno. Separados, cada electrón se encuentra en su estado fundamental $1s$, que se puede indicar como una función de onda u orbital similar para cada átomo ψ_1 y ψ_2 . Al acercarse, las dos funciones de onda comienzan a superponerse y se observan dos combinaciones lineales posibles: $\psi_1 + \psi_2$ o enlazante y $\psi_1 - \psi_2$ o antienlazante (fig. 2.8).

Generalizando, tendremos que por cada orbital atómico individual de N átomos, aparecen

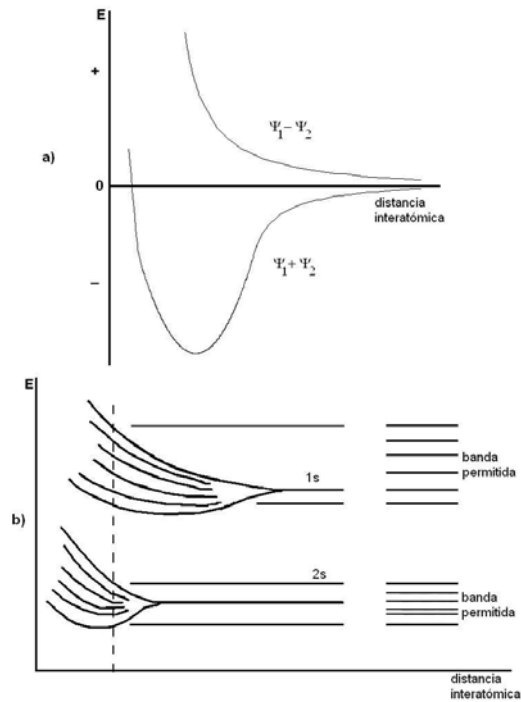


Figura 2.8: Energía del H_2 en función de la separación internuclear de sus átomos.

N orbitales en el conjunto.

En un cristal real la separación entre los distintos subniveles es muy pequeña, del orden de $10^{-10} eV$, lo que justifica que nos refiramos a bandas de energía continuas. A medida que los N átomos se aproximan para formar el cristal, los niveles se desdoblán, pero no todos lo harán en la misma extensión con la distancia de separación interatómica. En los niveles energéticos más internos, el desdoblamiento se hará a una distancia de separación menor que en los superiores, ya que éstos tienen número cuántico principal mayor y los electrones disponen de mayor volumen para moverse y, por consiguiente, interactuarán más fuertemente con los iones vecinos. Inclusive, a medida que la distancia de separación disminuye, las bandas comienzan a superponerse (fig. 2.9).

Las bandas llenas, casi correspondientes a los orbitales atómicos de core, son análogas con el nivel $A - A$ de la figura 2.7 y los electrones están localizados. Las *bandas de valencia* corresponden a los niveles $B - B$ y/o $C - C$. Estos electrones son los responsables del enlace y de las propiedades eléctricas del cristal.

Las funciones de onda que son solución de la ecuación de Schrödinger cuando el término de potencial es periódico, se denominan funciones de Bloch (sec. 2.4.3) y para el caso monodimensional tienen la forma:

$$\Psi = e^{ikx} \cdot u(x) \quad (2.28)$$

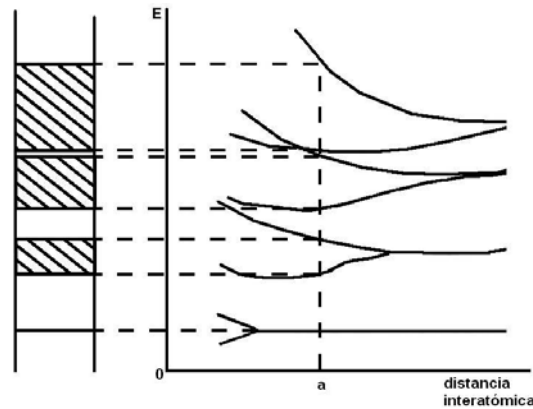


Figura 2.9: Bandas de energía a partir de la interacción de N átomos en un cristal.

Para resolver esta ecuación, es necesario especificar la naturaleza del campo periódico. El modelo originalmente propuesto por Kronig y Penney (1930) supone que la energía potencial tiene una disposición periódica de pozos rectangulares extendida en la dirección del eje x . Al desarrollar matemáticamente el modelo, se observa que un electrón en un potencial periódico da lugar a determinadas energías permitidas, muy cercanas entre sí, separadas por zonas de energía prohibida. Es decir, hay bandas de energía permitidas, separadas por zonas de energía no permitidas. En este modelo, la discontinuidad en los valores de energía permitidos resulta de las propiedades ondulatorias de los electrones.

Como en el caso de la difracción de rayos X por cristales, las ondas asociadas a los electrones podrán pasar a través del cristal, es decir, el electrón podrá moverse a través de él, si atraviesa la red en un ángulo distinto al de difracción, dado por la relación de Bragg (ecuación 2.29):

$$n\lambda = 2 \cdot a \cdot \text{sen}\theta \quad (2.29)$$

Para el caso monodimensional, la incidencia es normal ($\theta = \pi/2$), con lo cual la condición de Bragg se convierte en $2a = n \cdot \lambda$, e introduciendo el vector de onda (ecuación 2.30):

$$k = \frac{n \cdot \pi}{a}, \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (2.30)$$

Esta relación determina las energías (que son función de k), para los cuales el electrón es difractado por la estructura del cristal. Es decir que para esos valores del vector de onda k , la red lineal impide el movimiento de los electrones en un sentido determinado y los obliga a moverse en el opuesto. En consecuencia, para valores del vector de onda k distintos a los dados por ecuación 2.30, el electrón podrá moverse libremente a través del cristal. La relación entre la energía del electrón y el número de onda para la red lineal está representada en la figura 2.10, en la que la línea punteada corresponde a la relación parabólica continua resultante del modelo del electrón libre. Esa relación parabólica se mantiene ahora sólo para valores de k dentro de los intervalos: $\pm\pi/a, \pm 2\pi/a, \dots$. Los valores del vector de onda k correspondientes

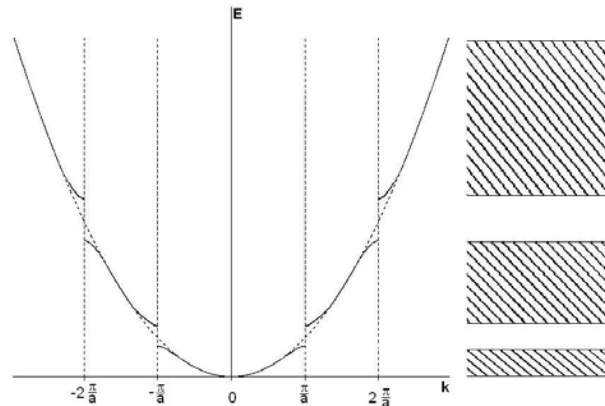


Figura 2.10: Representación de la energía en función del vector de onda para una red periódica lineal, en las dos primeras zonas de Brillouin.

a los valores de energía permitidos definen las zonas de Brillouin: la primera zona comprende los valores de k entre $-\pi/a$ y π/a , la segunda entre $-\pi/a$ y $-\pi/a$ y π/a y $2\pi/a$, etc.

Es importante considerar la distribución de los electrones dentro de los niveles permitidos en el espacio k ; es decir la representación de la energía E frente al vector de onda k (fig. 2.10). En tres dimensiones, hay que tener en cuenta que tanto la periodicidad como la magnitud del campo de potencial pueden variar con la dirección.

Conductores, aislantes y semiconductores

Mediante la teoría de bandas es posible interpretar el comportamiento eléctrico de los sólidos cristalinos, por ejemplo la existencia de (a) cristales muy conductores, como los metales; (b) aislantes, como los cristales iónicos a bajas temperaturas o el diamante, y (c) semiconductores. El tipo de comportamiento depende tanto de la estructura de bandas como de la forma en que estas bandas están llenas por los electrones.

Para ejemplificar a un conductor tomaremos al sodio metálico (fig. 2.11a). Las bandas correspondientes a los orbitales $1s$, $2s$ y $2p$ están llenas, mientras que la del orbital $3s$ está semillena. Estos electrones de valencia tienen la posibilidad de ocupar con facilidad estados de energía más elevados, ya que la separación entre ellos es pequeña. Al aplicar un campo eléctrico, esos electrones aumentan su impulso en la dirección opuesta al campo, originando un movimiento colectivo a través del cristal, es decir forman una corriente eléctrica.

Entonces, lo que caracteriza a los metales son las bandas de valencia parcialmente llenas y la pequeña diferencia energética entre éstas y las *bandas de conducción* (bandas vacías más próximas a las de valencia). Además las bandas de valencia generan un gran número de estados vacíos dentro de la banda.

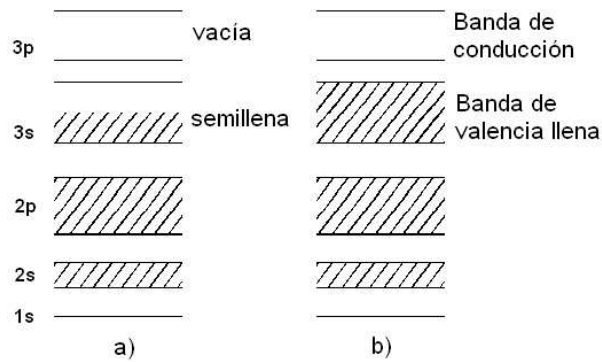


Figura 2.11: Bandas de energía simplificadas en (a) un conductor y (b) un aislante.

En un aislante, la estructura de bandas es tal que los electrones no pueden pasar a estados energéticos superiores (fig. 2.11b), excepto a altas temperaturas.

2.4.3. Teorema de Bloch

Este teorema dice que hay que encontrar una función de onda tal que sea función propia de \hat{H} y de \hat{T} , que es el operador de traslación; a esta función de onda se le llama **onda plana**. Aplicando el operador \hat{T} en una dimensión (eje a) queda la expresión matemática:

$$\hat{T}_a \Psi(x) = T_a \Psi(x) \quad (2.31)$$

Donde T_a es el valor propio o propiedad de $\Psi(x)$.

Como L es la longitud total de la red y a es la distancia que hay entre nodo y nodo (pag. 26), tenemos que aplicándolos a $\Psi(x)$ queda:

$$\Psi(x) = \Psi(x + a) \quad (2.32)$$

o bien

$$\Psi(x) = \Psi(x + L) \quad (2.33)$$

la ecuación 2.33 es una condición de periodicidad.

$$\hat{T}_a \Psi(x) = \Psi(x + a) \quad (2.34)$$

Cuando se dice que una función es periódica, se debe cumplir que el operador sea periódico implica que:

$$\hat{T}_a \hat{T}_a \Psi(x) = \Psi(x + 2a) \quad (2.35)$$

si aplicamos N veces \hat{T}_a a $\Psi(x)$ encontramos que:

$$[\hat{T}_a \dots \hat{T}_a]_N \Psi(x) = \Psi(x + Na) = T_a^N \Psi(x) \quad (2.36)$$

y como $L = N \cdot a$, tenemos:

$$[\hat{T}_a \dots \hat{T}_a]_N \Psi(x) = \Psi(x + L) \quad (2.37)$$

Además, para que se cumpla con la condición de periodicidad T_a^N debe de ser igual a 1.

Con los desarrollos matemáticos adecuados, y que aquí no presentamos, T_a^N debe ser de la forma $e^{2\pi i}$. Desarrollando tenemos que:

$$T_a = e^{2\pi \frac{n}{N}} = \cos(2\pi \frac{n}{N}) + i \operatorname{sen}(2\pi \frac{n}{N}) \quad (2.38)$$

y como $N = \frac{L}{a}$, entonces:

$$T_a = e^{2\pi n \frac{a}{L}} \quad (2.39)$$

Ahora bien, si $\vec{k} = 2\pi \frac{n}{L}$ entonces $T_a = e^{i\vec{k}a}$ y si esto lo trasladamos a tres dimensiones, tendremos:

$$T_a = e^{i\vec{k}_x a} \quad T_b = e^{i\vec{k}_y b} \quad T_c = e^{i\vec{k}_z c} \quad (2.40)$$

donde \vec{k}_x , \vec{k}_y y \vec{k}_z no se mezclan, y quedan como sigue:

$$\vec{k}_x = \frac{2\pi n_x}{L} \quad \vec{k}_y = \frac{2\pi n_y}{L} \quad \vec{k}_z = \frac{2\pi n_z}{L} \quad (2.41)$$

Entonces una traslación sobre $\Psi(\vec{r})$ en cada dirección queda:

$$\hat{T}_{\vec{R}_n} \Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_x a} e^{i\vec{k}_y b} e^{i\vec{k}_z c} \Psi(\vec{r}) \quad (2.42)$$

en donde $e^{i\vec{k}_x a} e^{i\vec{k}_y b} e^{i\vec{k}_z c} = T_{\vec{R}_n}$.

Si ahora la traslación se hace sobre el vector:

$$\vec{R}_1 = a\hat{i} + b\hat{j} + c\hat{k} \quad (2.43)$$

entonces el valor propio será:

$$T_{\vec{R}_1} = e^{i(k_x a + k_y b + k_z c)} \quad (2.44)$$

en donde:

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x \hat{i} + n_y \hat{j} + n_z \hat{k}) \quad (2.45)$$

Por lo tanto, el valor propio de una función Ψ de \vec{R}_1 queda:

$$T_{\vec{R}_1} = e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}} \quad (2.46)$$

o bien,

$$T_{\vec{R}_n} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \quad (2.47)$$

en toda la red cristalina.

El vector \vec{R} se refiere a un vector primitivo que se encuentra en una red recíproca (sec. 2.4.4) a la red real, donde hemos definido a las redes de Bravais.

2.4.4. Red recíproca

Consideremos una red de Bravais determinada por los vectores de red \vec{R} y una onda plana $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, el conjunto de todos los vectores de onda \vec{G} que generan ondas planas con la periodicidad de la red de Bravais es conocido como *red recíproca*.

Si \vec{R} es una red de Bravais cualquiera y $F(\vec{r})$ una función con la periodicidad de la red, es decir, $F(\vec{r} + \vec{R}) = F(\vec{r})$, entonces $F(\vec{r})$ se puede expresar mediante una serie de Fourier:

$$F(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} A(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.48)$$

donde $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ es una onda plana que no necesariamente tiene la periodicidad de la red, excepto cuando se cumple que:

$$F(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{k}} A(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = F(\vec{r}) \quad (2.49)$$

esto solamente es logrado por un subconjunto \vec{G} de vectores del conjunto más amplio \vec{k} , que satisfacen la condición:

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1 \quad (2.50)$$

El conjunto de vectores \vec{G} conforma lo que se denomina la red recíproca y sólo existe si \vec{R} constituye una red de Bravais. Si \vec{G} es red recíproca entonces:

$$e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.51)$$

es decir:

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1 \quad (2.52)$$

Como podemos ver, \vec{R} es un vector recíproco de \vec{G} , en consecuencia y por simetría \vec{G} es también un vector de red de Bravais, esto es:

$$\vec{G} = k_1\vec{b}_1 + k_2\vec{b}_2 + k_3\vec{b}_3 \quad (2.53)$$

donde k_1, k_2 y k_3 son números enteros y \vec{b}_1, \vec{b}_2 y \vec{b}_3 son los vectores primitivos de la red recíproca y se eligen de manera que $\vec{R} \cdot \vec{G}$ sea igual a:

$$\vec{R} \cdot \vec{G} = 2\pi(k_1n_1 + k_2n_2 + k_3n_3) \quad (2.54)$$

para ello es necesario que los \vec{b}_i y \vec{a}_i satisfagan la condición:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_i = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.55)$$

$$\delta_{ij} = 0 \quad \text{si} \quad i \neq j; \quad \text{y} \quad \delta_{ij} = 1 \quad \text{si} \quad i = j \quad (2.56)$$

y esto lleva a que:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}, \vec{b}_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad y \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}. \quad (2.57)$$

Por otra parte, en una red unidimensional de separación a , el término $R = na$ es un vector de la red directa y por lo tanto $K = 2\pi/a$ es un vector de la red recíproca. En consecuencia, el rango $-K/2 < k \leq K/2$ corresponde a la primera zona de Brillouin de la red unidimensional recíproca. La primera zona de Brillouin es la celda de Wigner-Seitz en la red recíproca y existen zonas de Brillouin de orden mayor. Todos los valores posibles de k en la primera zona de Brillouin describen lo que ocurre en la red.

Una vez que ya aplicamos el operador \hat{T}_a sobre $\Psi(\vec{r})$, se debe encontrar a $\Psi(\vec{r})$ tal que sea función propia de \hat{H} y de \hat{T} , es decir que se cumpla con $[\hat{T}_a, \hat{H}] = 0$:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.58)$$

donde $U_{\vec{k}}(\vec{r})$ es una función arbitraria periódica, \vec{k} es un vector en el espacio recíproco y $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ garantiza que sea una buena función de onda para el sistema periódico. Por lo tanto:

$$U_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) \quad (2.59)$$

aplicando el operador de traslación sobre $\Psi(\vec{r})$ tenemos:

$$\hat{T}_{\vec{R}_n} \Psi(\vec{r}) = T_{\vec{R}_n} [e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U_{\vec{k}}(\vec{r})] \quad (2.60)$$

$$\hat{T}_{\vec{R}_n} \Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r} + \vec{R}_n)} U_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) \quad (2.61)$$

donde

$$U_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) = U_{\vec{k}} \quad (2.62)$$

Sustituyendo, tenemos:

$$\hat{T}_{\vec{R}_n} \Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} U_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.63)$$

o bien:

$$\hat{T}_{\vec{R}_n} \Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.64)$$

donde

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} = T_{\vec{R}_n} \quad (2.65)$$

y

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}) \quad (2.66)$$

Finalmente, vemos que la ecuación es periódica debido a que tiene la forma:

$$U_{\vec{k}}(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.67)$$

Con lo anterior, podemos ver que $U_{\vec{k}}(\vec{r})$ asegura la periodicidad ya que \vec{k} lo hace. Y como $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ es periódica, tenemos que:

$$\hat{H}\Psi_{\vec{k}} = E_{\vec{k}}\Psi_{\vec{k}} \quad (2.68)$$

$$\hat{H}\Psi_{\vec{k}+\vec{G}} = E_{\vec{k}+\vec{G}}\Psi_{\vec{k}+\vec{G}} \quad y \quad (2.69)$$

$$E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}+\vec{G}} \quad (2.70)$$

Hablar de una ecuación periódica que representa a un sistema periódico, es hablar de un sistema en el que el origen es irrelevante, y las propiedades y la energía son las mismas en cualquier punto donde se midan. Para hacer este estudio, lo primero que se debe hacer es encontrar la zona mínima que contiene todas las características del cristal. Y para generar todo el cristal sólo basta trasladar la zona que estudiamos a todo el espacio.

Esta zona mínima que contiene las características del cristal está en el espacio recíproco. Para pasar esta zona al espacio real usamos al operador \hat{T} , pues como mostramos anteriormente conmuta con \hat{T} .

Como vemos, podemos estudiar a los sólidos tanto en el espacio recíproco como en el espacio real. La ventaja de hacer uno u otro estudio es que al hacer el análisis de una zona en el espacio recíproco lo hacemos de todas a la vez, pues la red recíproca es periódica (ec. 2.70).

2.4.5. Teoría del funcional de la densidad electrónica

Un tratamiento teórico completo de una molécula poliatómica incluye el cálculo de la función de onda electrónica para cierto intervalo de los parámetros: distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros de rotación en torno a enlaces simples. Las distancias y ángulos de enlace de equilibrio se obtienen como aquellos valores que minimizan la energía electrónica incluyendo la repulsión nuclear.

La función de onda electrónica de una molécula de n-electrones depende de 3n coordenadas espaciales y n coordenadas de espín. Ya que el operador hamiltoniano es:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.71)$$

y contiene solamente términos espaciales de uno y dos electrones, la energía molecular se puede escribir en términos de integrales que implican solamente seis coordenadas espaciales, con lo que la función de onda de una molécula polieletrónica contiene más información de la que es necesaria, y con una falta de significado físico directo. Esto ha incitado la búsqueda de funciones que impliquen menos variables que la función de onda y que se puedan utilizar para calcular la energía y otras propiedades.

En 1964, P. Hohenberg y W. Kohn probaron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las

demás propiedades electrónicas, están determinadas por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho(x, y, z)$, una función de solamente tres variables.

Se dice que la energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional de ρ_0 y se escribe $E_0 = E_0[\rho_0]$. La teoría del funcional de la densidad (DFT) intenta calcular E_0 y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del estado fundamental, ρ_0 .

Entonces, *un funcional* $F[f]$ *es una regla que asocia un número a cada función* f . Por ejemplo, el funcional $F[f] = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x)f(x)dx$ asocia un número, obtenido por integración de $|f|^2$ en todo el espacio, a cada función cuadráticamente integrable $f(x)$.

2.4.6. Método de ondas planas aumentadas

Esta aproximación representa $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ como una superposición de un número finito de ondas planas en la región intersticial, mientras que lo fuerza para tener un comportamiento atómico oscilatorio más rápido en la región del core. Esto se logra con la expansión $\Psi_{\vec{k},\epsilon}$ en un conjunto de *ondas planas aumentadas* (*augmented plane waves*, APW). El APW $\phi_{\vec{k},\epsilon}$ se define como sigue:

1. $\phi_{\vec{k},\epsilon} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ en la región intersticial. Es importante hacer notar que no hay restricciones que relacionen a ϵ y \vec{k} . Uno puede elegir el APW para cualquier energía ϵ y cualquier vector \vec{k} . Así ningún APW solo satisface la ecuación de Schrödinger cristalina para la energía ϵ en la región intersticial.
2. $\phi_{\vec{k},\epsilon}$ es continua en el límite entre las regiones atómicas e intersticial.
3. En la región atómica alrededor de R , $\phi_{\vec{k},\epsilon}$ satisface la ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi_{\vec{k},\epsilon}(\vec{r}) + V(|r - R|)\phi_{\vec{k},\epsilon}(\vec{r}) = \epsilon\phi_{\vec{k},\epsilon}(\vec{r}), \quad |r - R| < r_0 \quad (2.72)$$

Como vemos \vec{k} no aparece en esta ecuación, $\phi_{\vec{k},\epsilon}$ consigue su dependencia de \vec{k} solamente vía la condición límite (2) y la dependencia de k determinada por (1) en la región intersticial.

Esto muestra que estas condiciones determinan un unico APW $\phi_{\vec{k},\epsilon}$ para toda \vec{k} y ϵ . En general $\phi_{\vec{k},\epsilon}$ tiene una derivada discontinua en el límite entre las regiones intersticial y atómicas.

El método APW trata de aproximarse a la solución correcta de la ecuación de Schrödinger para un cristal (ec. 2.73) con la superposición de APW's, todas con la misma energía.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_{\vec{k},\epsilon}(\vec{r}) + U(\vec{r})\Psi_{\vec{k},\epsilon}(\vec{r}) = \epsilon(\vec{k})\Psi_{\vec{k},\epsilon}(\vec{r}) \quad (2.73)$$

Para cualquier vector \vec{K} de la red recíproca el APW $\phi_{\vec{k}+\vec{K},\epsilon}$ satisface la condición de Bloch con el vector de onda \vec{k} , y por tanto la expansión de $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ será de la forma:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_K c_{\vec{K}} \phi_{\vec{k}+\vec{K},\epsilon(\vec{k})}(\vec{r}) \quad (2.74)$$

Tomando la energía del APW como la energía del nivel de Bloch, se garantiza que $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ satisface la ecuación de Schrödinger para un cristal en la región atómica. La esperanza es que no sean muchas ondas planas aumentadas las que den solución completa a la ecuación de Schrödinger en la región intersticial y límite. Además, $\epsilon(\vec{k})$ no cambia apreciablemente cuando se agregan más APW's.

Una solución a la ecuación de Schrödinger (ec. 2.73) que satisface la condición con el vector de onda \vec{k} y la energía ϵ , se hace estacionaria con respecto a las funciones diferenciables $\Psi(\vec{r})$ que satisfacen la condición de Bloch con el vector de onda \vec{k} . El valor de $E[\Psi_{\vec{k}}]$ es la energía $\epsilon(\vec{k})$ del nivel $\Psi_{\vec{k}}$.

El principio variacional es explotado con el uso de la expansión de APW (ec. 2.74), para calcular $E[\Psi_{\vec{k}}]$. Esto permite una aproximación a $\epsilon(\vec{k}) = E[\Psi_{\vec{k}}]$, que depende de los coeficientes $c_{\vec{k}}$. La condición que $E[\Psi_{\vec{k}}]$ debe ser estacionaria permite la condición $\partial E/\partial c_k = 0$, la cual es un conjunto de ecuaciones homogéneas en $c_{\vec{k}}$. Resolviendo el determinante de estos coeficientes igual a cero, obtenemos una ecuación que tiene como raíces a $\epsilon(\vec{k})$.

Es preferible trabajar con un conjunto de APW's de energía definida y buscar la \vec{k} con la cual el determinante secular desaparece, por lo tanto se hace un mapeo de la superficie de energía en el espacio.

Con lo anterior, vemos el porque de la utilidad del método APW al calcular la estructura de bandas.

En el método LAPW (*the full potencial-linear augmented plane waves method*) las funciones base son:

$$\phi_{\vec{k}+\vec{G},\epsilon} = e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (2.75)$$

y $\Psi(\vec{r})$ es:

$$\Psi_{\vec{k}+\vec{G}} = \sum_{\vec{k}+\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} \phi_{\vec{k}+\vec{G},\epsilon(\vec{k})}(\vec{r}) \quad (2.76)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Estudio molecular de los hidruros metálicos MBH_4 (M=Li, K, Rb, Cs)

Suponiendo que los borohidruros de Li, K, Rb y Cs fueran moléculas aisladas, lo que tendríamos que hacer para entender sus características fisicoquímicas es analizar el tipo de enlaces que existen en ellas, las cargas parciales en cada uno de sus átomos, los orbitales atómicos que forman los orbitales moleculares, su estabilidad y su estructura.

Para empezar, tenemos que de acuerdo con el orden en que Mendeleiev acomodó los elementos en la tabla periódica, la valencia del boro es de +3, la del hidruro de -1 y la de los metales alcalinos de +1. Con esta información, vemos que en estos compuestos existen las moléculas: BH_4 con carga de -1 y M (M=Li, K, Rb y Cs) con carga +1.

Para comprobar o refutar este comportamiento hicimos el análisis de la molécula BH_4^- . En los resultados de este cálculo esperabamos ver cuatro hidruros y un boro con carga de +3 pero no fue así. Lo que obtuvimos es que la carga negativa está repartida en los cinco átomos, sec. 3.1.1.

Al observar esto, vimos que hay dos posibilidades para la formación de las moléculas de MBH_4 , una con el enlace metal - boro, y otra con el enlace metal - hidrógeno. Analizamos las dos estructuras y comparamos sus energías totales para definir cual es la más estable. Además, y considerando este análisis un tanto cualitativo, hicimos el cálculo sólo para el borohidruro de Li. Los resultados nos indicaron que la más estable es la que tiene el enlace Li - B, sec. 3.1.2.

Para analizar la estabilidad de este borohidruro, propusimos tres reacciones de descomposición, sec. 3.1.2.

Las características que usamos para estos cálculos son: el método *ab initio* Hartree-Fock, la base 6-311++**G y el modelo de capa cerrada. Cabe señalar que además de obtener las energías totales para cada estructura, optimizamos la geometría.

3.1.1. Estudio del anión molecular $[BH_4]^-$

Una vez que elegimos el método para realizar los cálculos, hicimos tres cálculos para elegir la base gaussiana a utilizar en los cálculos moleculares. Esta elección la hicimos en base a que presentara el menor error con respecto a la longitud de enlace B-H experimental.

Las bases probadas fueron: mínimas de Huzinaga (BMH), bases “triple zeta valence” (TZV) y 6-311++G** (bases gaussianas extendidas con funciones de polarización y difusas). La molécula que tomamos para hacer estas pruebas fue $[BH_4]^-$.

Los resultados de estos cálculos nos indican que la base con menor error es la 6-311++G** (0.08 %, tabla 3.1). Además, que la carga -1 está repartida de forma regular en los cinco átomos: B con -0.120 y cada hidrógeno con -0.220, por ello decimos que la molécula está formada por enlaces covalentes y no iónicos, estos resultados concuerdan con lo reportado por Arroyo et. al [22].

Tabla 3.1: Comparación de las geometrías obtenidas con las bases gaussianas mínimas de Huzinaga, TZV y 6-311++G**. Las distancias B-H están en Å. Los números dentro del paréntesis representan el % de error con respecto al valor esperado.

Parámetro	Valor experimental	Mínimas de Huzinaga	TZV	6-311++G**
distancia B-H	1.50	1.224(2.08)	1.242(0.64)	1.249(0.08)
carga B		-0.470	-0.004	-0.120
carga H		-0.133	-0.249	-0.220

Orbitales moleculares

Haciendo una comparación entre los orbitales moleculares que obtuvimos con las bases BMH, TZV y 6-311++G** notamos que los orbitales moleculares (OM) degenerados son 3-5, 7-9 y 10-12.

En la tabla 3.2 hemos puesto cuatro de los seis tipos de transiciones posibles: (1) HOMO a LUMO; (2) HOMO a LUMO+1; (3) HOMO a LUMO+2 y (4) HOMO a LUMO+3, y sus respectivos ΔE . Como podemos ver, las transiciones ocurren en la región del UV, lo que concuerda con que los borohidruros metálicos son incoloros.

Una vez elegida la base, analizamos la contribución de los átomos de boro e hidrógeno en la formación de los OM de BH_4^- . En la tabla 3.3 vemos que el primer OM es prácticamente de B, por lo que más bien es un orbital atómico (OA) $1s$ de no enlace del boro. En el OM 2 participan B con su OA $2s$ y los H con su OA $1s$. Los OM de valencia 3-5 (fig. 3.1) pertenecen por completo a los H. Y el primer orbital desocupado o LUMO (fig. 3.2) pertenece a los cinco

Tabla 3.2: Transiciones electrónicas ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ en eV) de los orbitales moleculares de $[BH_4]^-$, resultado de las bases mínimas de Huzinaga, TZV y 6-311++G**.

Transición	Base mínima de Huzinaga	Base TZV	Base 6-311++G**
HOMO a LUMO	12.84	11.24	11.23
HOMO a LUMO+1	13.86	11.24	11.68
HOMO a LUMO+2	30.13	15.34	17.65
HOMO a LUMO+3	35.36	18.85	18.85

átomos.



Figura 3.1: Orbitales moleculares **3-5** de $[BH_4]^-$, obtenido con la base 6-311++G**. Figura 3.2: Orbitales moleculares **6-8** de $[BH_4]^-$, obtenido con la base 6-311++G**.

Con esta comparación de bases, advertimos que las tres describen cualitativamente y de igual forma los orbitales atómicos de core y los HOMO.

Tabla 3.3: Análisis de la contribución de cada átomo en los orbitales moleculares de $[BH_4]^-$, obtenidos con la base 6-311++G**.

OM	Energía (eV)	Contribuyen:
1	-196.364	B-1s
2	-12.337	B-2s / H-1s
HOMO (3-5)	-5.056	H-1s
LUMO (6-8)	7.782	B-2p / H-1s
9	8.130	B-2s / H-1s

3.1.2. Interacción catión - ion molecular en $LiBH_4$

Formación de una molécula

Debido a que la molécula $[BH_4]^-$ es covalente pensamos que hay dos posibilidades para la formación de la molécula de $LiBH_4$, secs. 3.2.1 y 3.2.2. Una en la que el catión Li^+ está unido al anión $B^{\delta-}$ (fig. 3.3) y la otra, en donde la molécula se forma por el enlace entre Li^+ y $H^{\delta-}$ (fig. 3.4).

Es sabido que cuando se comparan varias estructuras moleculares, la más estable es la que tiene la energía negativa mayor. Para nuestro caso, la molécula más estable es la formada con el enlace $Li^+ - B^{\delta-}$. Pues tiene una energía total de -34.4438 ua, mientras que la otra una de -34.4079 ua. La diferencia de energía (ΔE o energía de isomerización), entre estas estructuras es de 0.0359 ua (94.2375 kJ/mol o 0.9768 eV), por lo que pasar de una a otra *no es factible*.

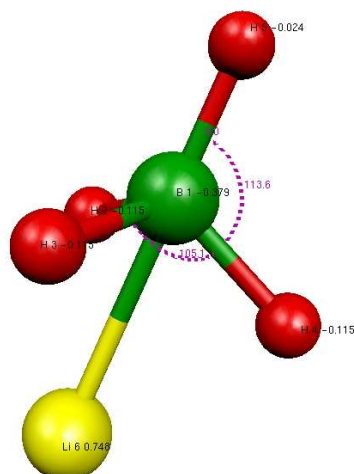


Figura 3.3: Molécula de $LiBH_4$, formada por la interacción $Li^{\delta+}-B^{\delta-}$

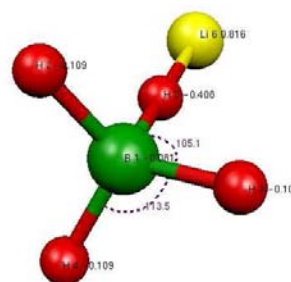


Figura 3.4: Molécula de $LiBH_4$, formada por la interacción $Li^{\delta+}-H^{\delta-}$

Termoquímica de las reacciones de descomposición

Sabemos que a temperatura ambiente (TA) el $LiBH_4$ es muy sensible al aire y se descompone. Por ello hemos propuesto tres reacciones para ver cuál es la reacción que se lleva a cabo en su descomposición, fig 3.5. La primera (I) indica que $LiBH_4$ se descompone en LiH y BH_3 . La segunda (II) dice que la unidad $Li(BH_4)_4^{3-}$ produce Li^+ y 4 BH_4^- . Mientras que la tercera (III) expresa que el hidruro se separa en LiH, 3 BH_4^- y BH_3 .

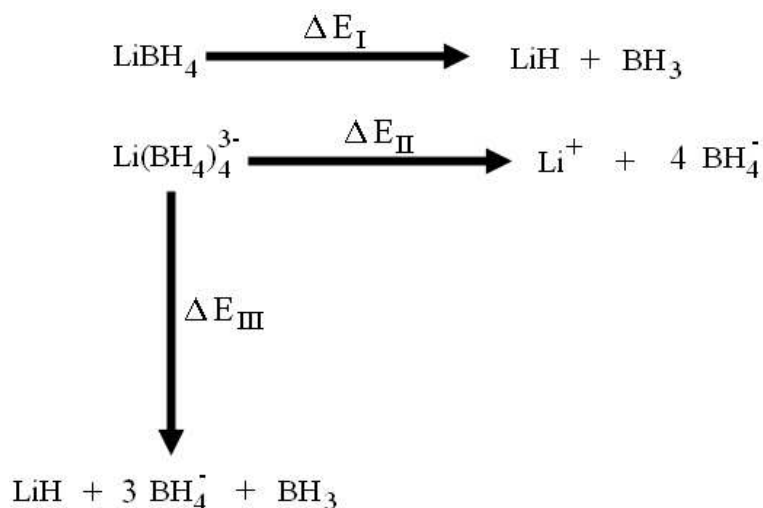


Figura 3.5: Reacciones propuestas para la descomposición de $LiBH_4$ a temperatura ambiente.

La primera reacción fue propuesta pensando en que sólo una molécula se descompone. La segunda y la tercera pensando en la interacción que tienen las moléculas entre sí, dentro del cristal.

Los resultados de Soulié et. al [26] (tabla 3.4) advierten que la descomposición es viable por cualquiera de los tres caminos. Y la facilidad de que ocurran es: $\text{III} > \text{I} > \text{II}$. A nivel molecular esta información comprueba la inestabilidad de $LiBH_4$ en condiciones ambientales.

Tabla 3.4: Energías de las moléculas que intervienen en las reacciones descomposición de $LiBH_4$ mostradas en la figura 3.5

Molécula	Energía	
	ua	kJ/mol
$LiBH_4$	-34.444	-90415.500
LiH	-7.985	-20960.625
BH_3	-26.383	-69255.375
$Li(\text{BH}_4)_4^{3-}$	-115.040	-301980.000
Li^+	-7.236	-18994.500
$[\text{BH}_4]^-$	-26.940	-707175.000
ΔE		
I=199.500 kJ/mol		
II=115.500 kJ/mol		
III=-388.500		

Para complementar este examen, calculamos el ΔE de la reacción de formación de $LiBH_4$:



Comparando con los datos experimentales de Arroyo et. al [22], nos dimos cuenta que nuestros datos tienen un % de error en el ΔE de !600; kJ/mol. Este error no nos extraña, pues los cálculos fueron hechos para moléculas en estado gaseoso a 0 K, y lo que el grupo de Arroyo reportó es sobre sólidos a temperatura ambiente.

Por esta razón, dejamos de trabajar con moléculas y empezamos a analizar las propiedades electrónicas de los borohidruros de Li, K, Rb y Cs en estado sólido.

Tabla 3.5: Especificaciones de los cálculos de los borohidruros de Li, K, Rb y Cs. RMT es el radio de Muffin Tin; M representa al Li, K, Rb o Cs; B representa al átomo de Boro; H_x representa a los hidrógenos.

	$LiBH_4$		KBH_4		$RbBH_4$		$CsBH_4$	
	TA	408 K	1.5 K	TA	1.5 K	TA	1.5 K	TA
Num.atomos por celda unit.	5	4	3	3	3	3	3	3
Tipo de red	$Pnma$	$P6_3mc$	$P4_2/nmc$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
$R_{MT} * K_{max}$	3.0	4.0	5.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
RMT_M	2.3	2.23	1.5	1.7	1.9	1.9	1.95	1.95
RMT_B	1.2	1.5	1.25	1.25	1.3	1.28	1.29	1.25
RMT_{H1}	0.65	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
RMT_{H2}	0.65	0.9	-	-	-	-	-	-
RMT_{H3}	0.65	-	-	-	-	-	-	-

3.2. Estructura electrónica de la fase cristalina de los hidruros metálicos MBH_4 (M=Li, K, Rb, Cs)

En esta sección presentamos los resultados de los cálculos hechos para los sólidos de $LiBH_4$, KBH_4 , $RbBH_4$ y $CsBH_4$. Presentamos las gráficas de las estructuras de bandas y las de las densidades de estados totales y de cada átomo.

Es importante que resaltemos el hecho de que no optimizamos las estructuras de los sólidos, pues tomamos los datos cristalográficos reportados en los artículos: [26] para $LiBH_4$ a 408 K y TA y [35] para MBH_4 , $M = K, Rb, Cs$ a 273 y 1.5 K.

Para llevar a cabo los cálculos de los borohidruros de Li, K, Rb y Cs en estado sólido, utilizamos el método de funcionales de la densidad (DFT) con un tratamiento del core relativista. Empleando *the full potential-linear augmented plane waves method* (código WIEN2k [36]), *the generalized gradient approximation* (GGA) para modelar la parte de intercambio en el potencial del cristal y el criterio de convergencia 0.0001 en la carga. Con esto obtuvimos las energías totales y las propiedades electrónicas: densidad de estados (DOS) total y parcial,

y la estructura de bandas, de cada borohidruro. En la tabla 3.5 hacemos un resumen de las especificaciones de estos cálculos.

Cabe destacar que parte de este trabajo está reportado en *Electronic structure of ternary hydrides based on light elements*, E. Orgaz, A. Membrillo, R. Castañeda, A. Aburto, *Journal of Alloys and Compounds* 404-406 (2005) 176 [37].

3.2.1. $LiBH_4$ hexagonal

$LiBH_4$ cristaliza en una estructura hexagonal a una temperatura de 408 K. En ella cada Li^+ esta coordinado por 13 H; 12 H están agrupados en grupos de tres en los 4 $[BH_4]^-$ cercanos y 1 H está en un $[BH_4]^-$ más distante. Tiene grupo espacial $P6_3mc$ (No. 186) y dos fórmulas químicas por celda hexagonal (tablas 2.2 y 3.7, sec. 1.2.1).

Densidad de estados y estructura de bandas

Para obtener la densidad de estados y la estructura de bandas utilizamos 96 puntos K, figs. 3.6 y 3.7. Los resultados nos muestran que hay 20 electrones de valencia en la celda unitaria, por tanto hay 10 bandas ocupadas. Los electrones de core son aportados por los orbitales atómicos $1s$ del litio (fig. 3.8) y los electrones de valencia por los orbitales atómicos $2s$ del litio (fig. 3.8), $1s$, $2s$ y $2p$ del boro (figs. 3.9 y 3.10) y $1s$ de los hidrógenos (fig. 3.11). En las figuras 3.6 y 3.7, y en la tabla 3.6 vemos que los estados ocupados comienzan en -2.5 eV y que entre los estados ocupados y desocupados existe un gap de 6.10 eV.

Tabla 3.6: Volumen (\AA^3), número de fórmulas químicas por celda unitaria (Z) y gap (eV) para los borohidruros metálicos MBX_4 (M= Li, K, Rb, Cs; X= H, D).

Compuesto	Temperatura K	Volumen \AA^3	Z	gap eV
$LiBH_4$	408	110.042	2	6.10
$LiBH_4$	293	216.686	4	5.50
KBD_4	295	301.762	4	6.40
KBD_4	1.5	144.136	2	6.10
$RbBD_4$	295	345.299	4	6.10
$RbBD_4$	1.5	329.067	4	5.99
$CsBD_4$	295	406.228	4	5.66
$CsBD_4$	1.5	387.390	4	5.56

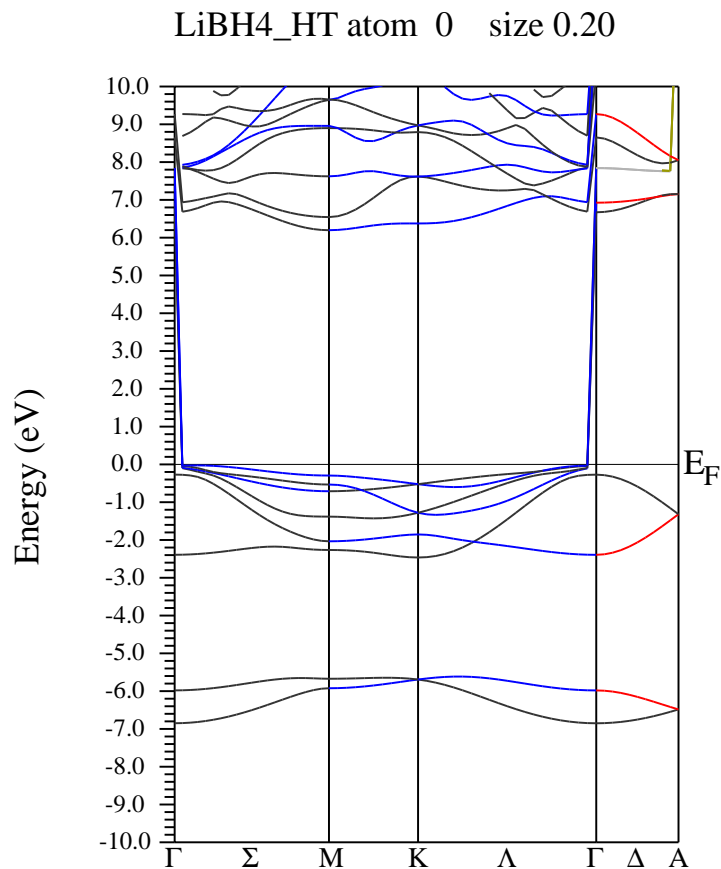


Figura 3.6: Estructura de bandas para $LiBH_4$ a 408 K.

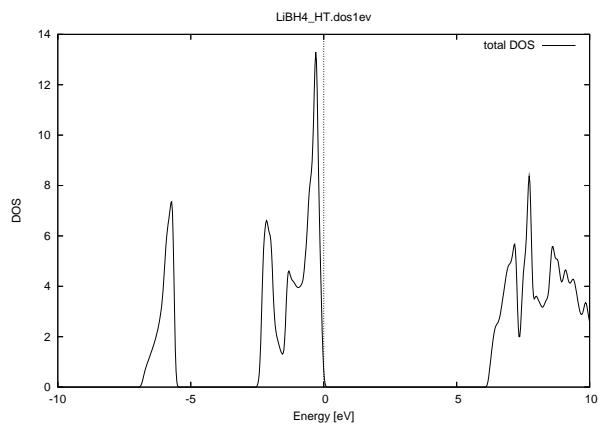


Figura 3.7: Densidad de estados total para $LiBH_4$ a 408 K.

Tabla 3.7: Grupos espaciales, número de fórmulas químicas por celda (Z), parámetros de celda, volúmenes, simetría y ocupación de cada átomo en las estructuras cristalinas de MBX_4 (M=Li, K, Rb, Cs; X= H, D) [38].

Compuesto	Átomo	x/a	y/b	z/c
$LiBH_4$, 408 K, $P6_3mc$, Z=2, a=4.2763, c=6.9484 Å, vol=110.041 Å ³	Li	1/3	2/3	0(-)
	B	1/3	2/3	0.5533
	H1	1/3	2/3	0.3702
	H2	0.1722	2x	0.6243
$LiBH_4$, 293 K, $Pnma$, Z=4, a=7.1785, b=4.4368, c=6.8032 Å, vol=216.685 Å ³	Li	0.1568	1/4	0.1015
	B	0.3040	1/4	0.4305
	H1	0.9001	1/4	0.9563
	H2	0.404	1/4	0.280
KBD_4 , 295 K, $Fm\bar{3}m$, Z=4, a=6.7074 Å, vol=301.771 Å ³	K	0	0	0
	B	1/2	1/2	1/2
	D	0.6029	x	x
KBD_4 , 1.5 K, $P4_2/nmc$, Z=2, a=4.6836, c=6.5707 Å, vol=144.141 Å ³	K	3/4	1/4	1/4
	B	3/4	1/4	3/4
	D	1/4	0.5400	0.1440
$RbBD_4$, 295 K, $Fm\bar{3}m$, Z=4, a=7.0156 Å, vol=345.291 Å ³	Rb	0	0	0
	B	1/2	1/2	
	D	0.5993	x	x
$RbBD_4$, 1.5 K, $Fm\bar{3}m$, Z=4, a=6.9039 Å, vol=329.071 Å ³	Rb	0	0	0
	B	1/2	1/2	1/2
	D	0.6021	x	x
$CsBD_4$, 295 K, $Fm\bar{3}m$, Z=4, a=7.4061 Å, vol=406.232 Å ³	Cs	0	0	0
	B	1/2	1/2	1/2
	D	0.5948	x	x
$CsBD_4$, 1.5 K, $Fm\bar{3}m$, Z=4, a=7.2898 Å, vol=387.391 Å ³	Cs	0	0	0
	B	1/2	1/2	1/2
	D	0.5962	x	x

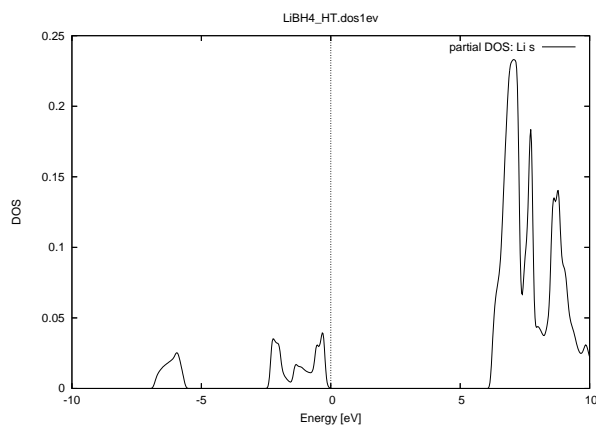


Figura 3.8: Densidad de estados parcial de Li-s para $LiBH_4$ a 408 K.

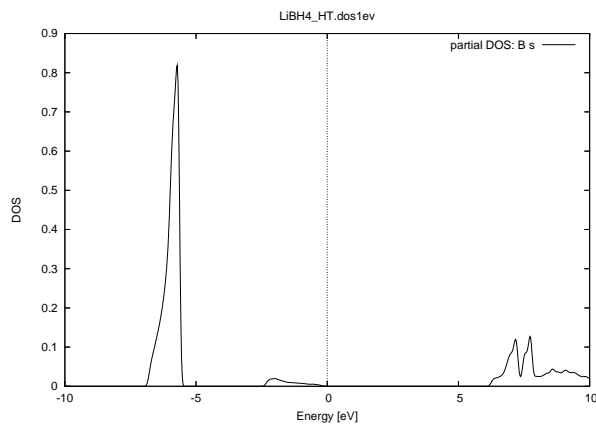


Figura 3.9: Densidad de estados parcial de B-s para $LiBH_4$ a 408 K.

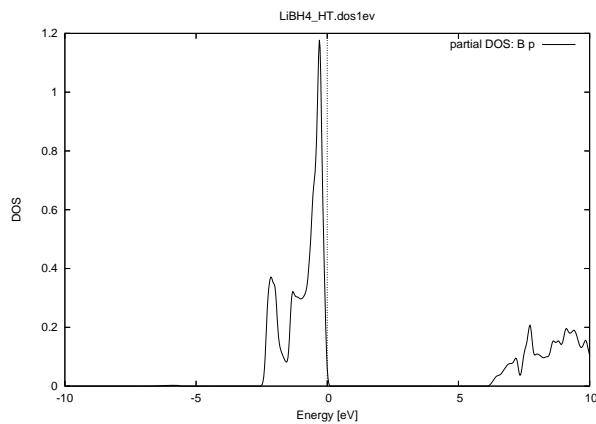


Figura 3.10: Densidad de estados parcial de B-p para $LiBH_4$ a 408 K.

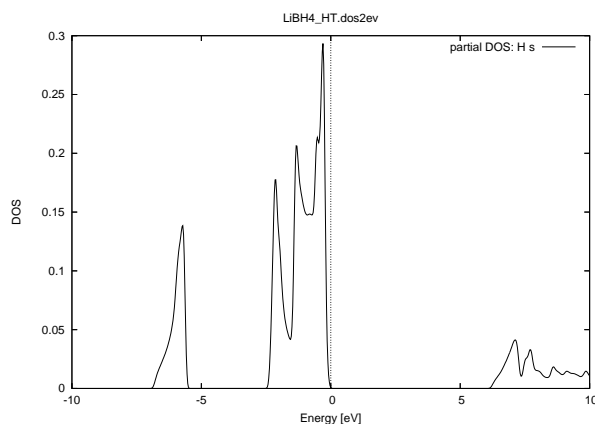


Figura 3.11: Densidad de estados parcial de H-s para $LiBH_4$ a 408 K.

3.2.2. $LiBH_4$ ortorrómbico

$LiBH_4$ cristaliza en una estructura ortorrómbica cuando está en condiciones normales de temperatura y presión. En ella cada anión $[BH_4]^-$ está rodeado por cuatro cationes Li^+ y cada Li^+ por cuatro $[BH_4]^-$, ambos en configuraciones tetraédricas. Tiene grupo espacial $Pnma$ (No. 62) y cuatro fórmulas químicas por celda ortorrómbica (tablas 2.2 y 3.7).

Densidad de estados y estructura de bandas

Para obtener la densidad de estados utilizamos 96 puntos K, fig. 3.12. Los resultados nos muestran que hay 40 electrones de valencia en la celda unitaria, por lo tanto 20 bandas ocupadas. Los electrones de core son aportados por los orbitales atómicos $1s$ del litio (fig. 3.13); y los electrones de valencia por los orbitales atómicos $2s$ del litio (fig. 3.13), $1s$, $2s$ y $2p$ (figs. 3.14 y 3.15) del boro y $1s$ de los hidrógenos (fig. 3.16). En la figura 3.12 y en la tabla 3.6 vemos que los estados ocupados comienzan en -3.4 eV y el gap es de 5.50 eV.

Es importante mencionar que nuestros resultados concuerdan con los de Q. Ge [39] y con los de P. Vajeeston et. al [40]. Ambos utilizaron el código, ab initio, Vienna, además Vajeeston et. al utilizó 360 puntos K.

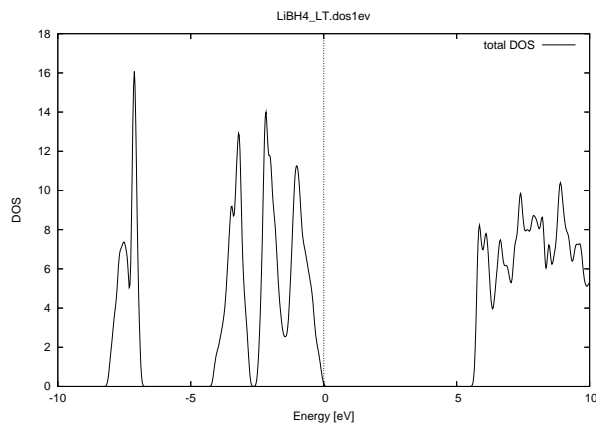


Figura 3.12: Densidad de estados total para $LiBH_4$ a temperatura ambiente.

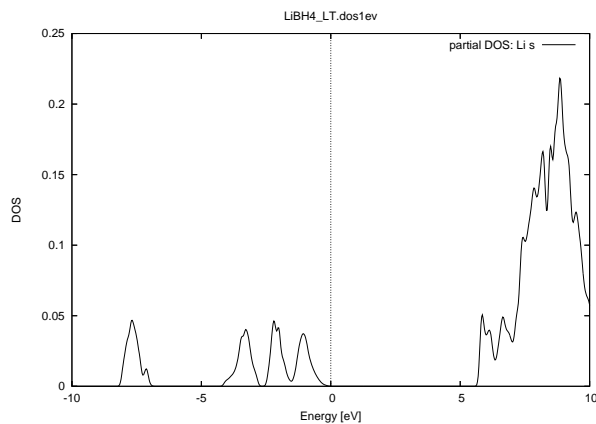


Figura 3.13: Densidad de estados parcial de Li-s para $LiBH_4$ a temperatura ambiente.

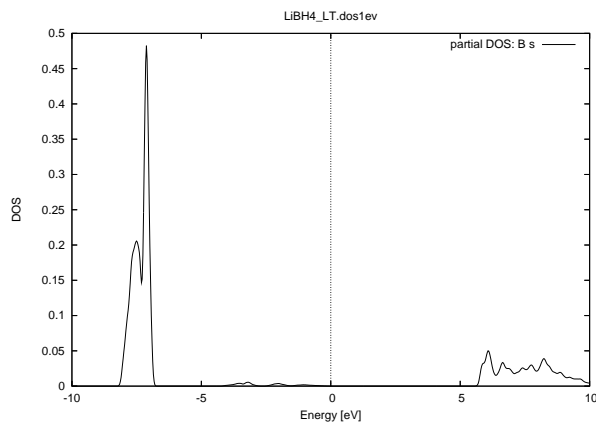


Figura 3.14: Densidad de estados parcial de B-s para $LiBH_4$ a temperatura ambiente.

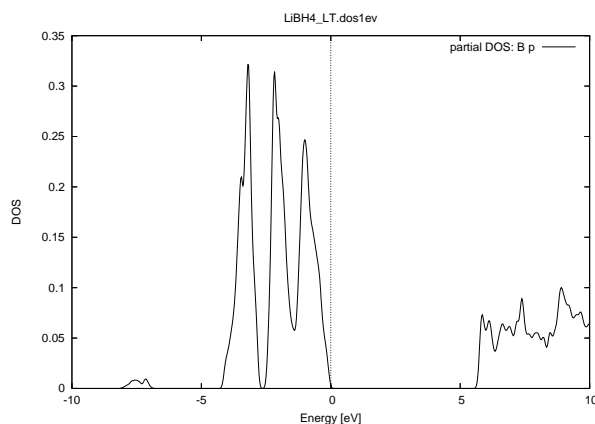


Figura 3.15: Densidad de estados parcial de B-p para $LiBH_4$ a temperatura ambiente.

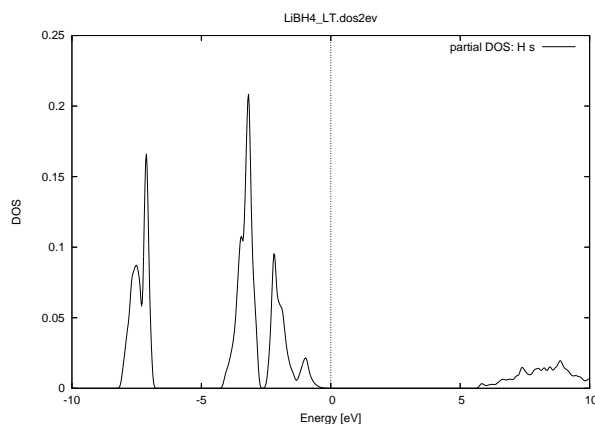


Figura 3.16: Densidad de estados parcial de H-s para $LiBH_4$ a temperatura ambiente.

3.2.3. MBH_4 (M= K, Rb y Cs) cúbico, tipo NaCl

El hidrógeno (H) no es visible con el método de difracción de rayos X, pero el deuterio (D) sí. Debido a esto, en 2004 Renaudin et. al [35] reportó los datos cristalográficos de estos hidruros con D en lugar de H. Ahora bien, como el hidrógeno y el deuterio son iguales, en términos de propiedades electrónicas, hemos usado estos datos cristalográficos para calcular la densidad de estados y la estructura de bandas.

Las estructuras cristalinas de los hidruros KBD_4 a 295 K, $RbBD_4$ a 295 y 1.5 K, y $CsBD_4$ a 295 y 1.5 K tienen un arreglo cúbico de tipo NaCl (en condiciones normales de temperatura y presión), es decir que cada anión $[BH_4]^-$ está rodeado octaédricamente por cationes M^+ (M= K, Rb y Cs) y cada M^+ está rodeado por seis aniones $[BH_4]^-$. Tienen grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (No. 225) y cuatro fórmulas químicas por celda cúbica (tablas 2.2 y 3.7, sec. 1.2.1). Los átomos de M^+ están en los sitios de tipo 4a, los átomos de boro en los sitios de tipo 4b y los átomos de deuterio en los sitios de tipo 32f; de los cuales sólo ocupan la mitad.

Densidad de estados y estructura de bandas

Para obtener la densidad de estados y la estructura de bandas de KBD_4 a 295 K utilizamos 116 puntos K, figs. 3.17 y 3.18. Los resultados nos muestran que hay 16 electrones de valencia en la celda unitaria (8 bandas ocupadas). Los electrones de core son aportados por los orbitales atómicos $1s$, $2s$ y $2p$ del potasio (figs. 3.19 y 3.20), y $1s$ del boro (fig. 3.21); y los electrones de valencia por los orbitales atómicos $3s$, $3p$ y $4s$ del potasio (figs. 3.19 y 3.20), $2s$ y $2p$ del boro (figs. 3.21 y 3.22) y $1s$ de los hidrógenos (fig. 3.23). En las figuras 3.18 y 3.17 y en la tabla 3.6 vemos que el gap es de 6.40 eV. Estos resultados concuerdan con los de P. Vajeeston et. al [40].

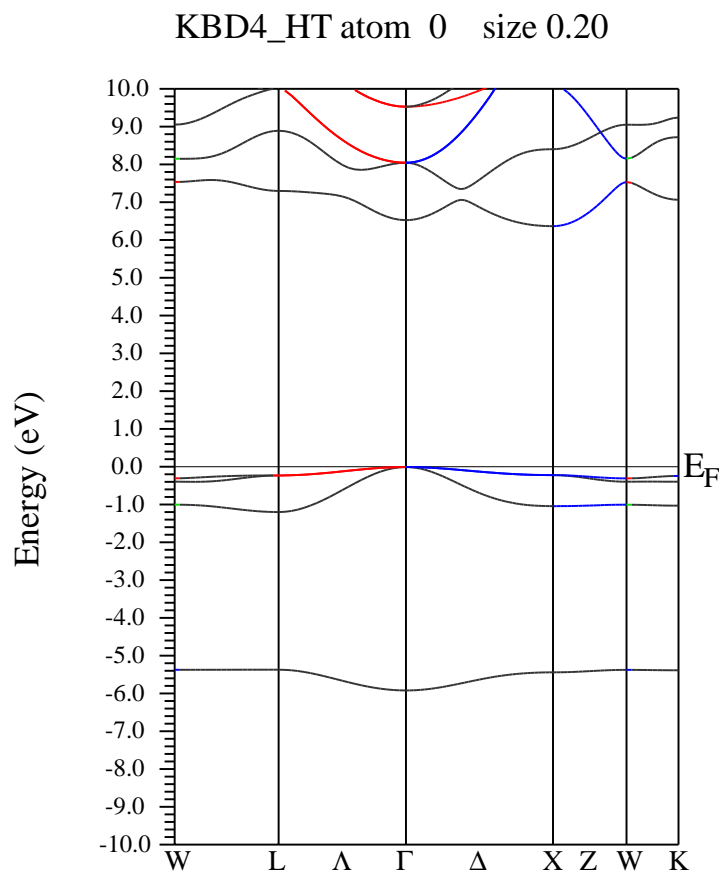


Figura 3.17: Estructura de bandas para KBD_4 a temperatura ambiente.

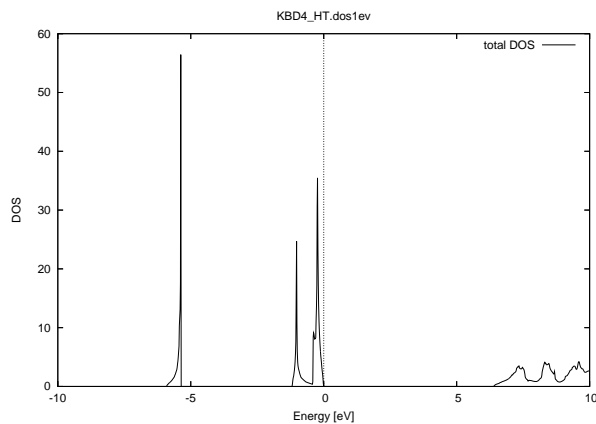


Figura 3.18: Densidad de estados total para KBD_4 a temperatura ambiente.

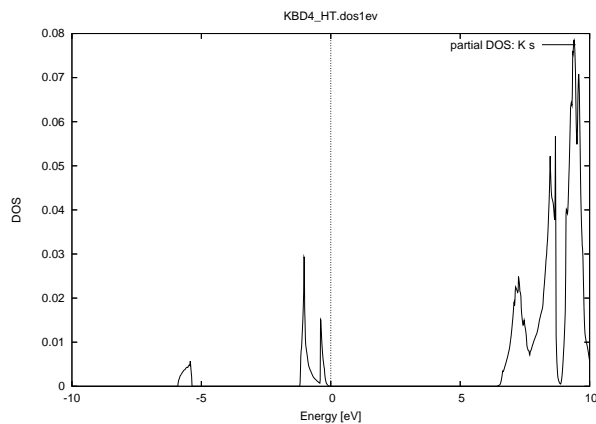


Figura 3.19: Densidad de estados parcial de K-s para KBD_4 a temperatura ambiente.

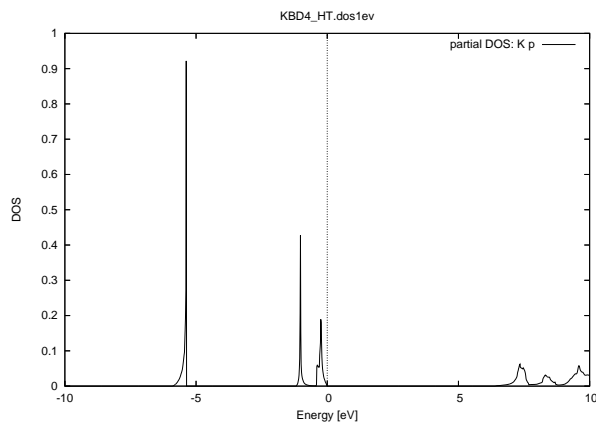


Figura 3.20: Densidad de estados parcial de K-p para KBD_4 a temperatura ambiente.

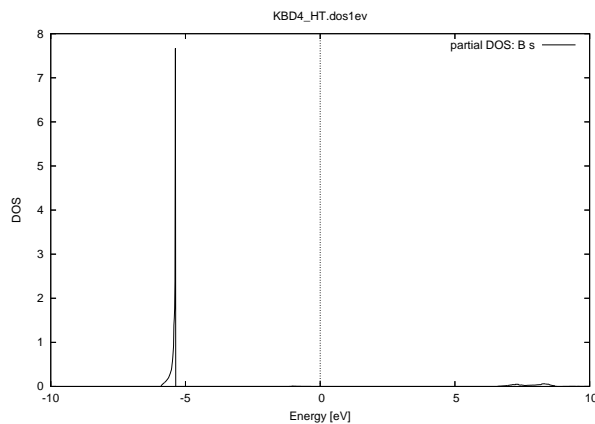


Figura 3.21: Densidad de estados parcial de B-s para KBD_4 a temperatura ambiente.

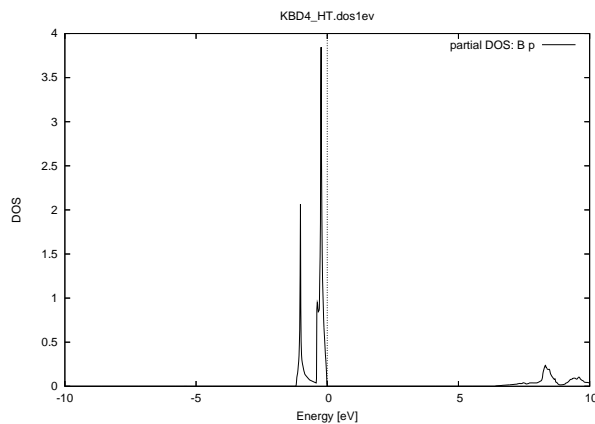


Figura 3.22: Densidad de estados parcial de B-p para KBD_4 a temperatura ambiente.

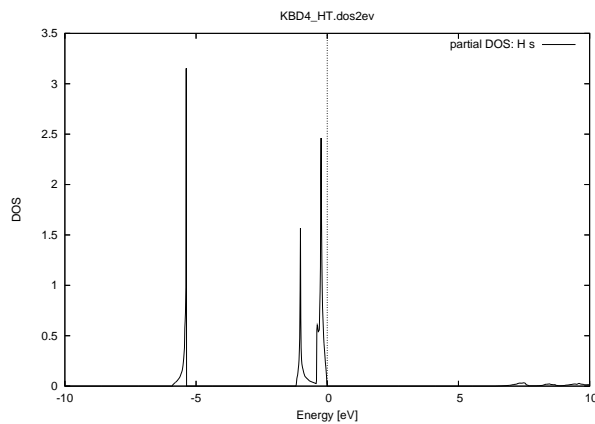


Figura 3.23: Densidad de estados parcial de H-s para KBD_4 a temperatura ambiente.

Para obtener la densidad de estados y la estructura de bandas de $RbBD_4$ a 295 y 1.5 K utilizamos 116 puntos K, figs. 3.24, 3.25, 3.32 y 3.33. Los resultados nos muestran que hay 16 electrones de valencia en la celda unitaria, por lo que hay 8 bandas ocupadas. En

las figuras 3.26-3.28 y 3.34-3.36 vemos que los electrones de core son aportados por los orbitales atómicos $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $4s$ y $3d$ del rubidio; y los electrones de valencia por los orbitales atómicos $4p$ y $5s$ del rubidio (figs. 3.26, 3.27, 3.34 y 3.35), $1s$, $2s$ y $2p$ del boro (figs. 3.29, 3.30, 3.37 y 3.38) y $1s$ de los hidrógenos (figs. 3.31 y 3.39). Comparando las figuras 3.24 y 3.32, y 3.25 y 3.33, vemos que la densidad de estados es muy similar. Además, el gap para $RbBD_4$ a 295 K es de 6.10 eV y para $RbBD_4$ a 1.5 K es de 5.99 eV (tabla 3.6). Para $RbBD_4$ a 295 K nuestros resultados concuerdan con los de P. Vajeeston et. al [40].

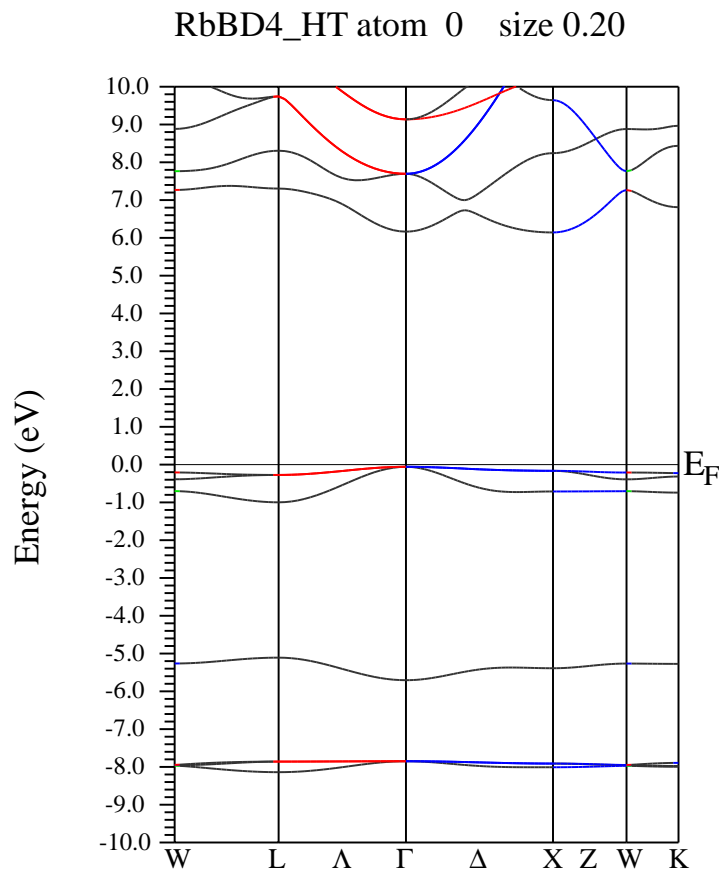


Figura 3.24: Estructura de bandas para $RbBD_4$ a temperatura ambiente.

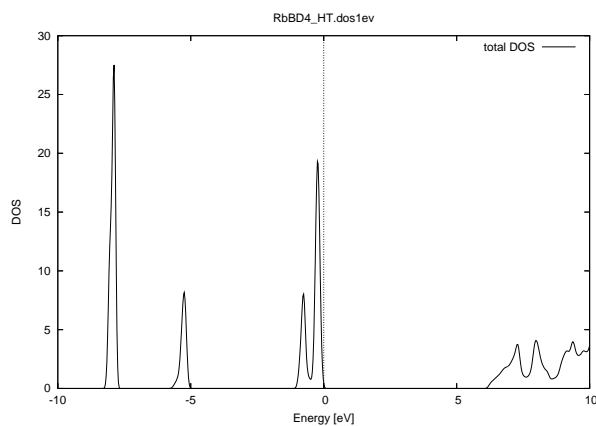


Figura 3.25: Densidad de estados total para $RbBD_4$ a temperatura ambiente.

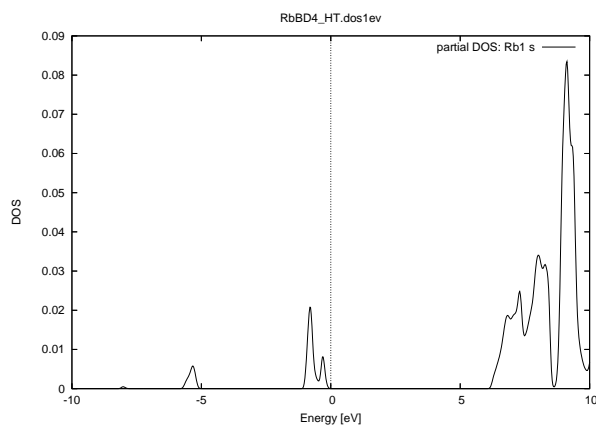


Figura 3.26: Densidad de estados parcial de Rb-s para $RbBD_4$ a temperatura ambiente.

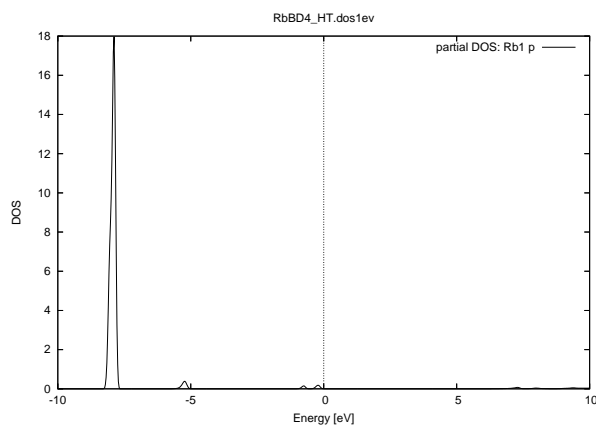


Figura 3.27: Densidad de estados parcial de Rb-p para $RbBD_4$ a temperatura ambiente.

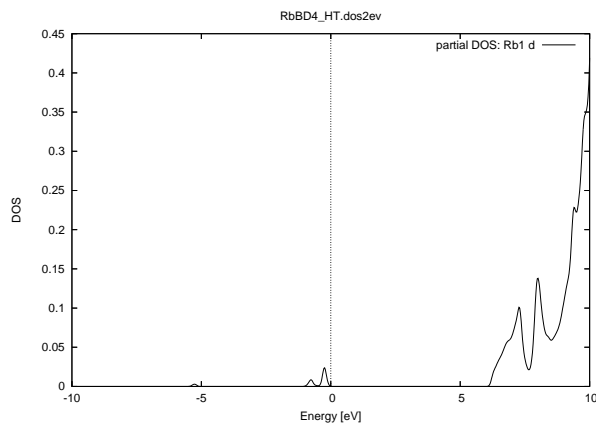


Figura 3.28: Densidad de estados parcial de Rb-d para $RbBD_4$ a temperatura ambiente.

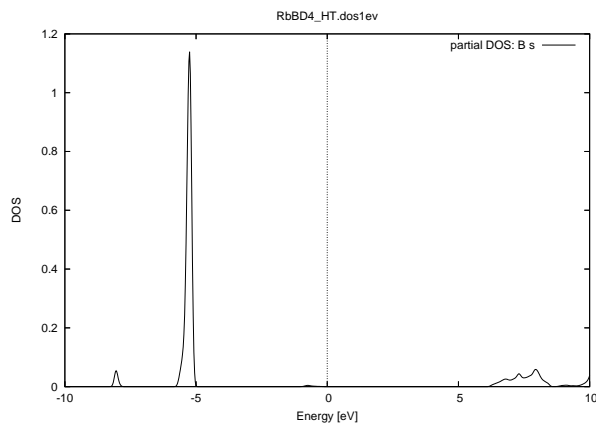


Figura 3.29: Densidad de estados parcial de B-s para $RbBD_4$ a temperatura ambiente.

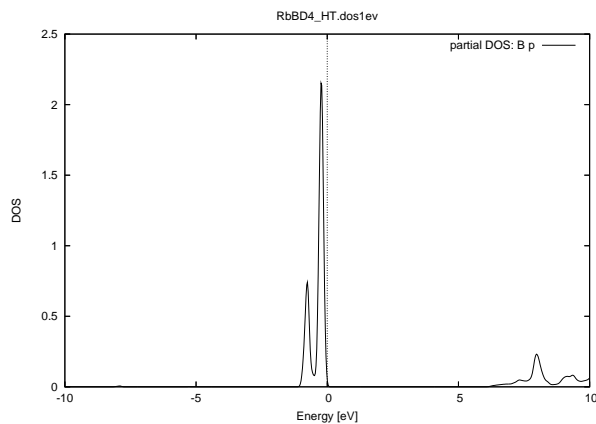


Figura 3.30: Densidad de estados parcial de B-p para $RbBD_4$ a temperatura ambiente.

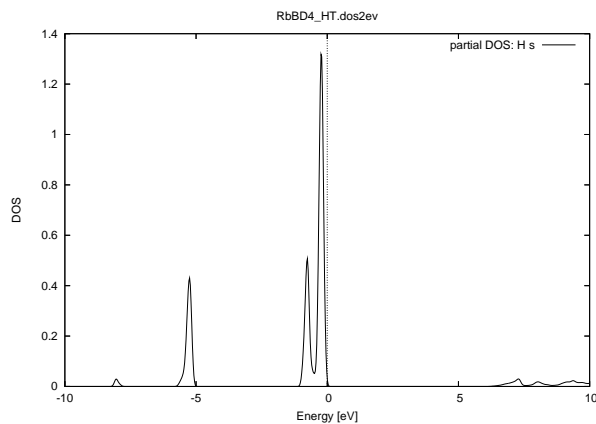


Figura 3.31: Densidad de estados parcial de H-s para $RbBD_4$ a temperatura ambiente.

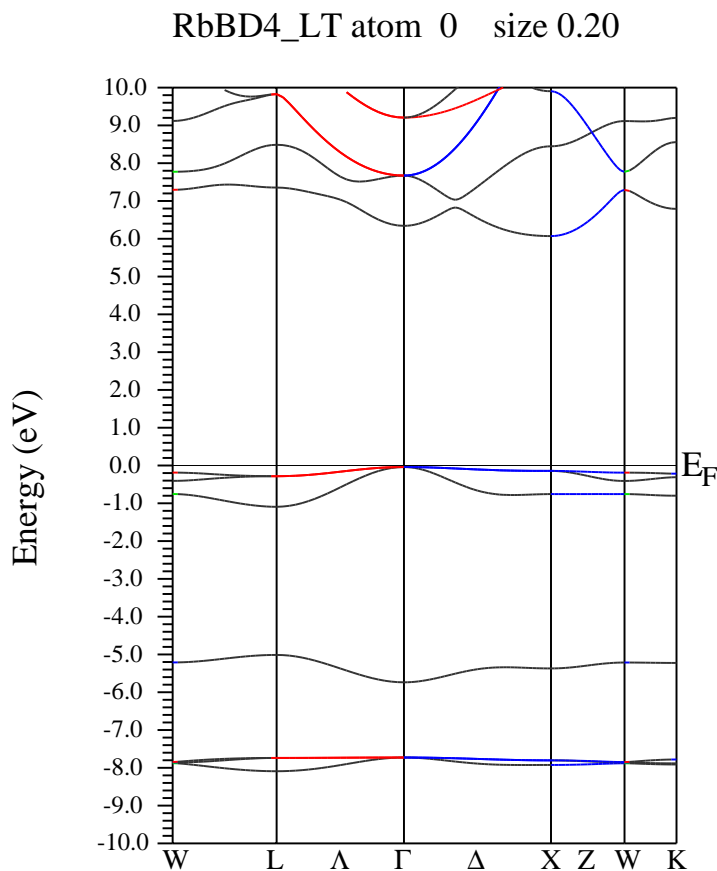


Figura 3.32: Estructura de bandas para $RbBD_4$ a 1.5 K.

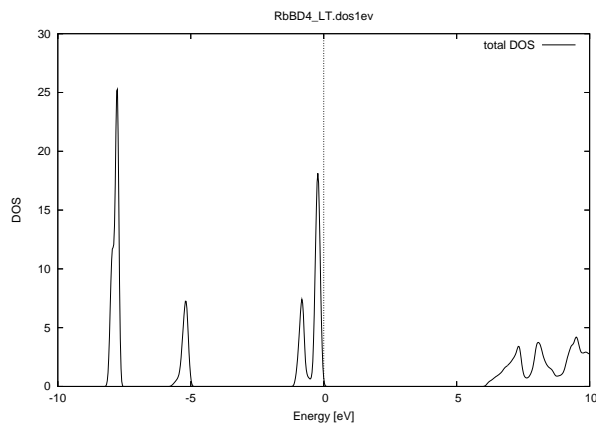


Figura 3.33: Densidad de estados total para $RbBD_4$ a 1.5 K.

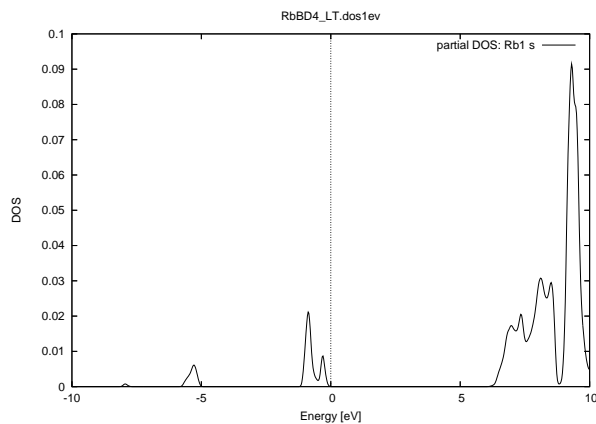


Figura 3.34: Densidad de estados parcial de Rb-s para $RbBD_4$ a 1.5 K.

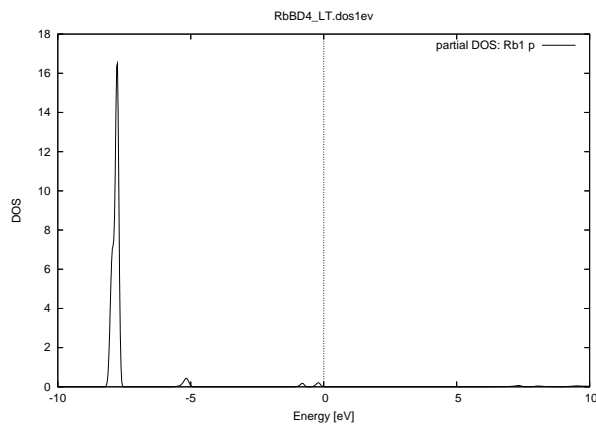


Figura 3.35: Densidad de estados parcial de Rb-p para $RbBD_4$ a 1.5 K.

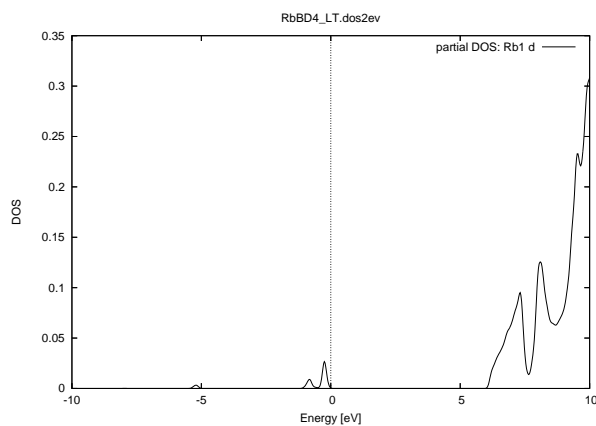


Figura 3.36: Densidad de estados parcial de Rb-d para $RbBD_4$ a 1.5 K.

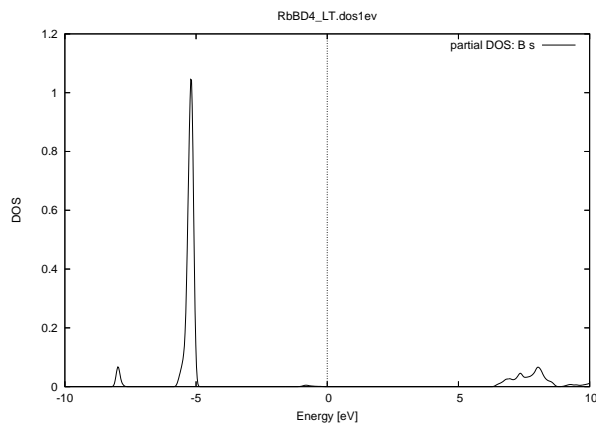


Figura 3.37: Densidad de estados parcial de B-s para $RbBD_4$ a 1.5 K.

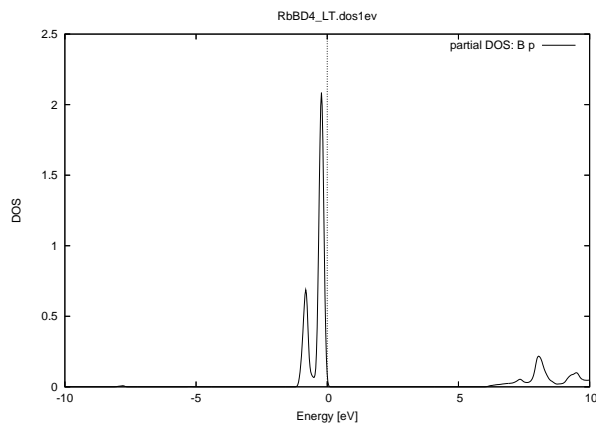


Figura 3.38: Densidad de estados parcial de B-p para $RbBD_4$ a 1.5 K.

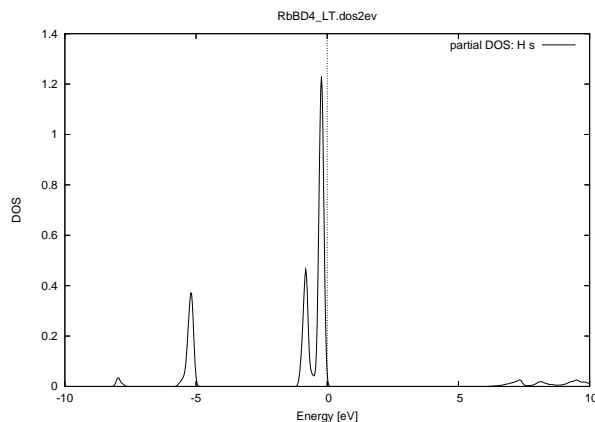


Figura 3.39: Densidad de estados parcial de H-s para $RbBD_4$ a 1.5 K.

Para obtener las densidades de estado y las estructuras de bandas de $CsBD_4$ a 295 y 1.5 K utilizamos 116 puntos K, figs. 3.40, 3.41, 3.48 y 3.49. Los resultados nos muestran que hay 26 electrones de valencia en la celda unitaria, por lo que hay 13 bandas llenas, figs. 3.40 y 3.48. Los electrones de core son aportados por los orbitales atómicos $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $4s$, $3d$, $4p$ y $5s$ del cesio (figs. 3.42, 3.43, 3.44, 3.50, 3.51 y 3.52); y los electrones de valencia por los orbitales atómicos $4d$, $5p$ y $6s$ del cesio (figs. 3.42-3.44 y 3.50-3.52), $1s$, $2s$ y $2p$ del boro (figs. 3.45, 3.46, 3.53 y 3.54) y $1s$ de los hidrógenos (figs. 3.47 y 3.55). Finalmente, el gap para $CsBD_4$ a 295 K es de 5.66 eV y para $CsBD_4$ a 1.5 K es de 5.56 eV (tabla 3.6). Para $CsBD_4$ a 295 K nuestros resultados concuerdan con los de P. Vajeeston et. al [40].

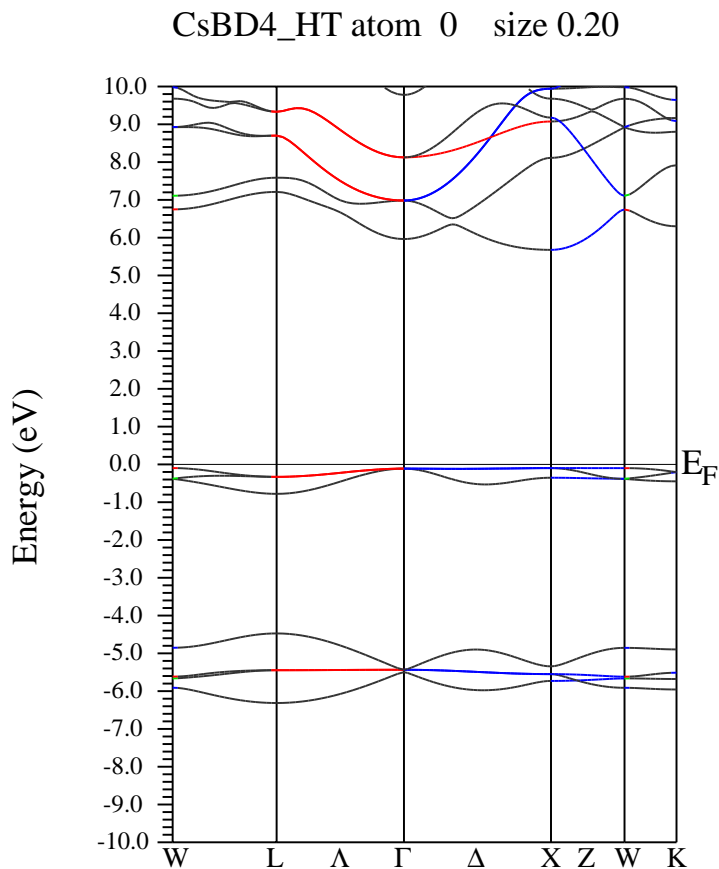


Figura 3.40: Estructura de bandas para $CsBD_4$ a temperatura ambiente.

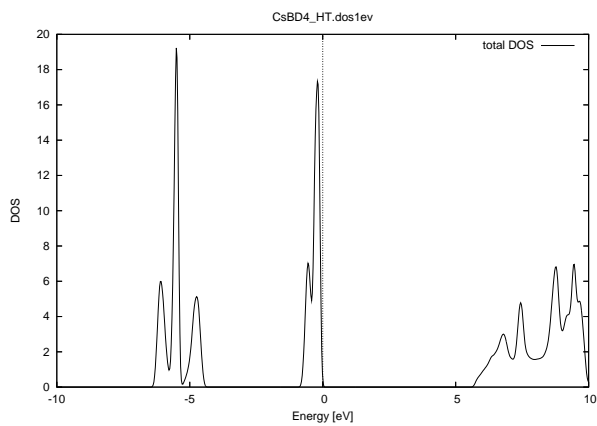


Figura 3.41: Densidad de estados total para $CsBD_4$ a temperatura ambiente.

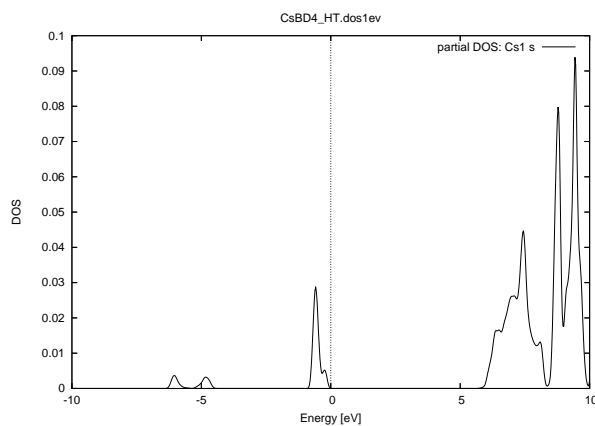


Figura 3.42: Densidad de estados parcial de Cs-s para $CsBD_4$ a temperatura ambiente.

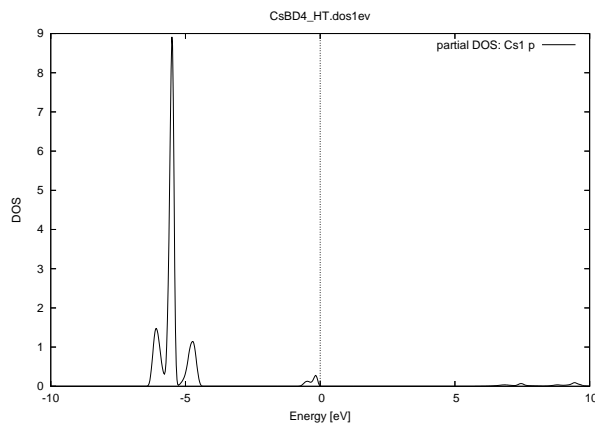


Figura 3.43: Densidad de estados parcial de Cs-p para $CsBD_4$ a temperatura ambiente.

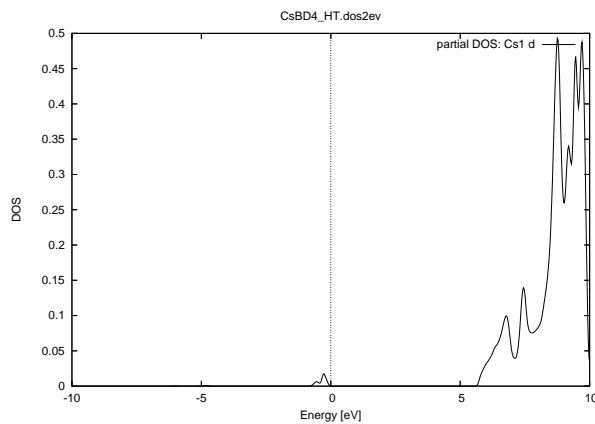


Figura 3.44: Densidad de estados parcial de Cs-d para $CsBD_4$ a temperatura ambiente.

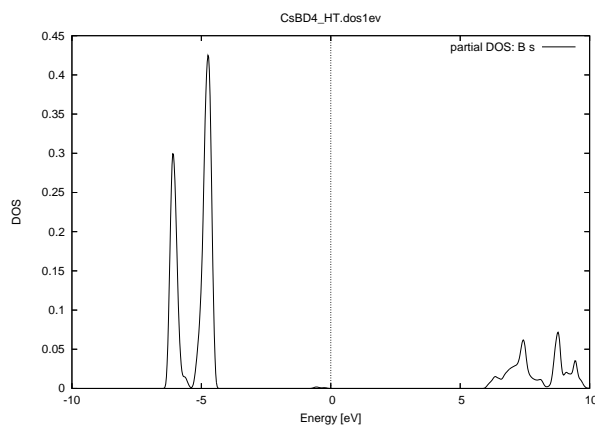


Figura 3.45: Densidad de estados parcial de B-s para $CsBD_4$ a temperatura ambiente.

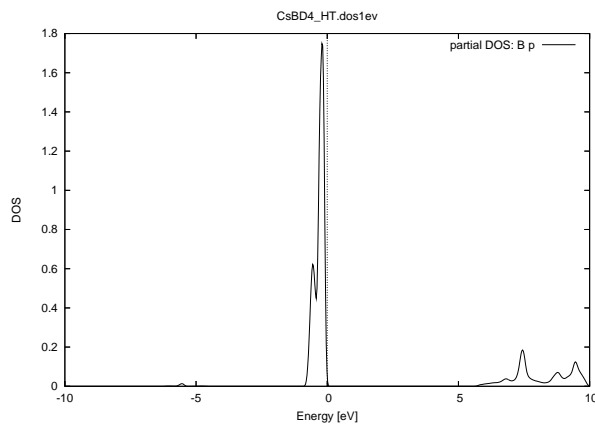


Figura 3.46: Densidad de estados parcial de B-p para $CsBD_4$ a temperatura ambiente.

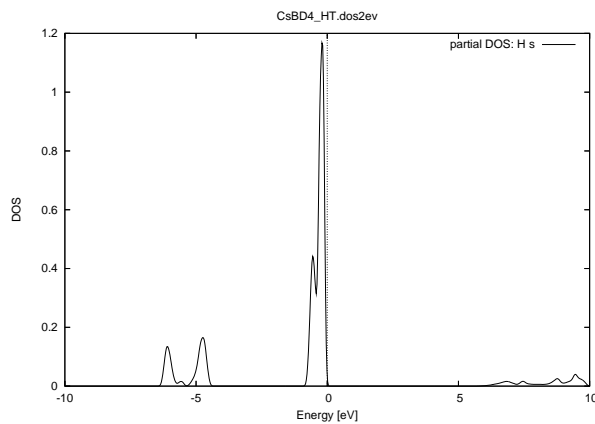


Figura 3.47: Densidad de estados parcial de H-s para $CsBD_4$ a temperatura ambiente.

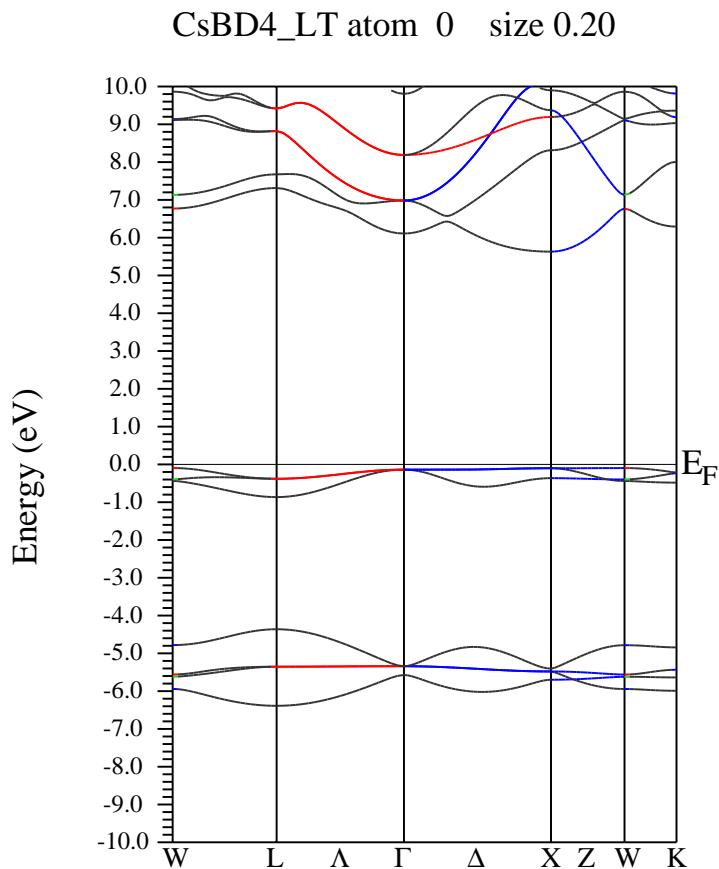


Figura 3.48: Estructura de bandas para $CsBD_4$ a 1.5 K.

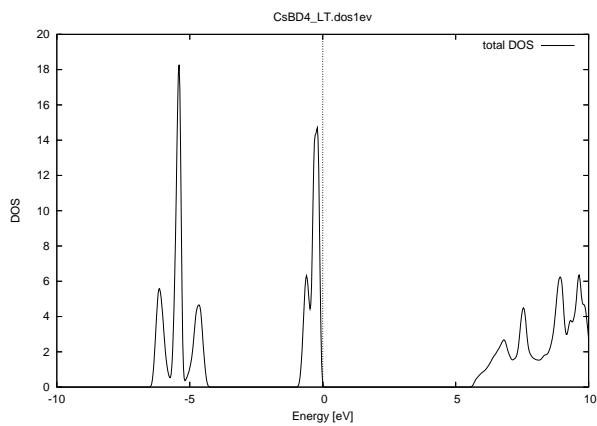


Figura 3.49: Densidad de estados total para $CsBD_4$ a 1.5 K.

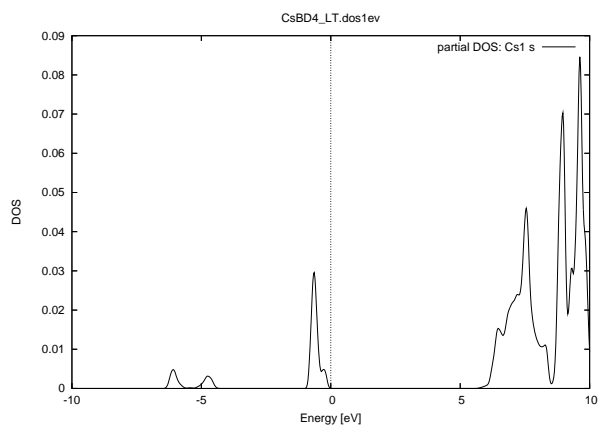


Figura 3.50: Densidad de estados parcial de Cs-s para $CsBD_4$ a 1.5 K.

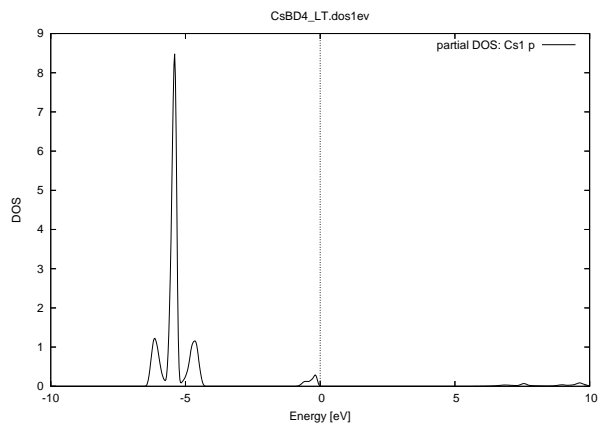


Figura 3.51: Densidad de estados parcial de Cs-p para $CsBD_4$ a 1.5 K.

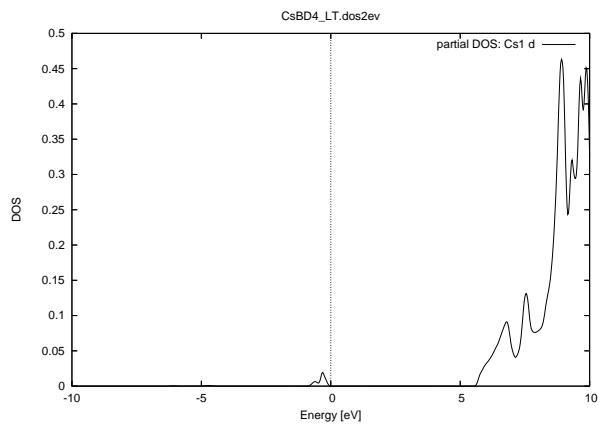


Figura 3.52: Densidad de estados parcial de Cs-d para $CsBD_4$ a 1.5 K.

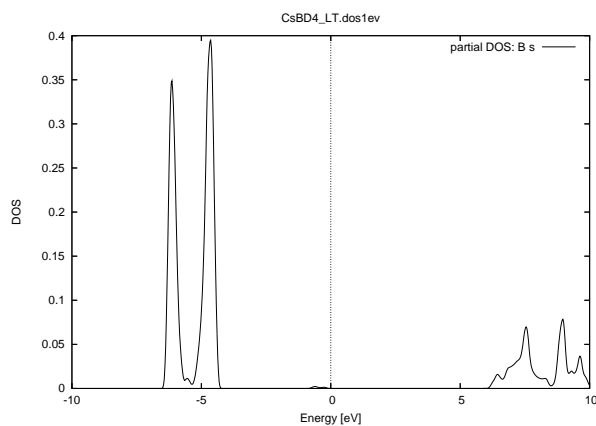


Figura 3.53: Densidad de estados parcial de B-s para $CsBD_4$ a 1.5 K.

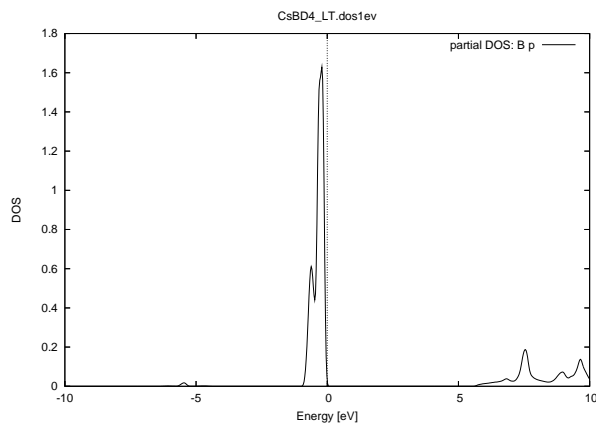


Figura 3.54: Densidad de estados parcial de B-p para $CsBD_4$ a 1.5 K.

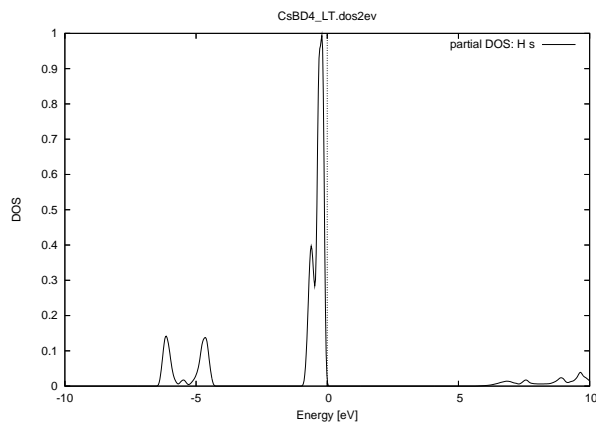


Figura 3.55: Densidad de estados parcial de H-s para $CsBD_4$ a 1.5 K.

3.2.4. KBH_4 tetragonal

KBD_4 a 1.5 K cristaliza en una estructura tetragonal y tiene un grupo espacial $P4_2/nmc$ (No. 137) y dos fórmulas químicas por celda tetragonal (tablas 2.2 y 3.7, sec. 1.2.1).

Densidad de estados y estructura de bandas

Para KBD_4 a 1.5 K utilizamos 140 puntos K. Los resultados nos muestran que hay 32 electrones de valencia en la celda unitaria, por lo que hay 16 bandas llenas. Los electrones de core son aportados por los orbitales atómicos $1s$, $2s$ y $2p$ del potasio (figs. 3.57 y 3.58), y $1s$ del boro (fig. 3.59); y los electrones de valencia por los orbitales atómicos $3s$, $3p$ y $4s$ del potasio (figs. 3.57 y 3.58), $2s$ y $2p$ del boro (figs. 3.59 y 3.60) y $1s$ de los hidrógenos (fig. 3.61). En la figura 3.56 y en la tabla 3.6 vemos que los estados ocupados comienzan en -2.1 eV y que entre los estados ocupados y desocupados existe un gap de 6.10 eV.

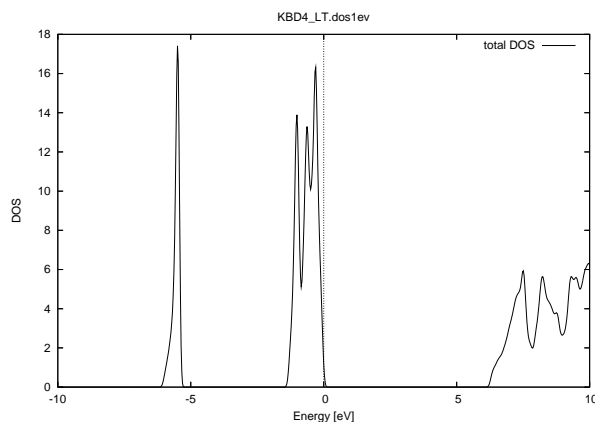


Figura 3.56: Densidad de estados total para KBD_4 a 1.5 K.

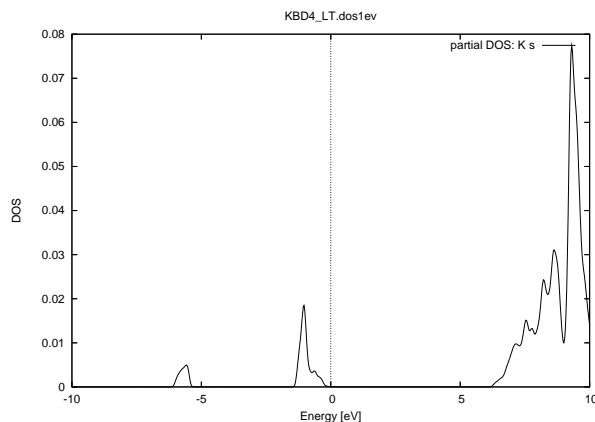


Figura 3.57: Densidad de estados parcial de K-s para KBD_4 a 1.5 K.

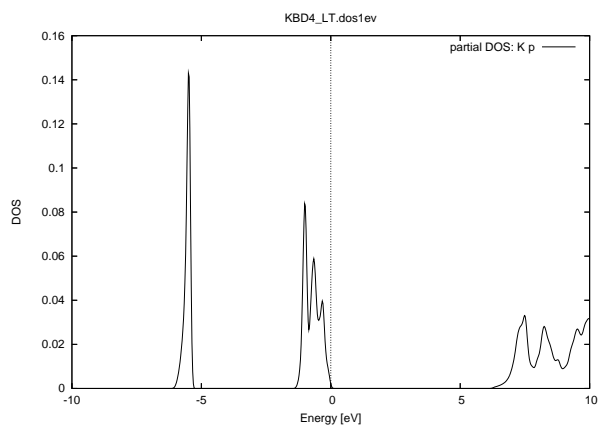


Figura 3.58: Densidad de estados parcial de K-p para KBD_4 a 1.5 K.

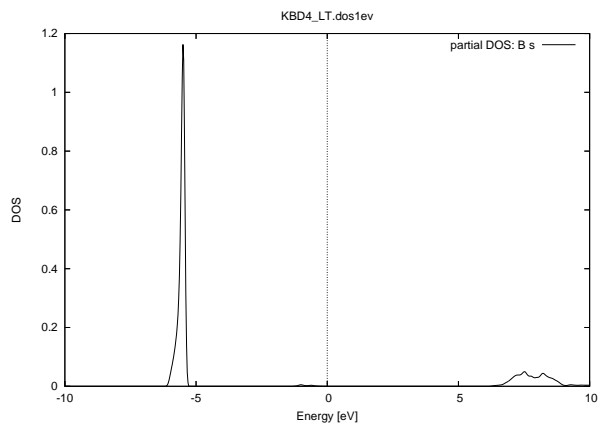


Figura 3.59: Densidad de estados parcial de B-s para KBD_4 a 1.5 K.

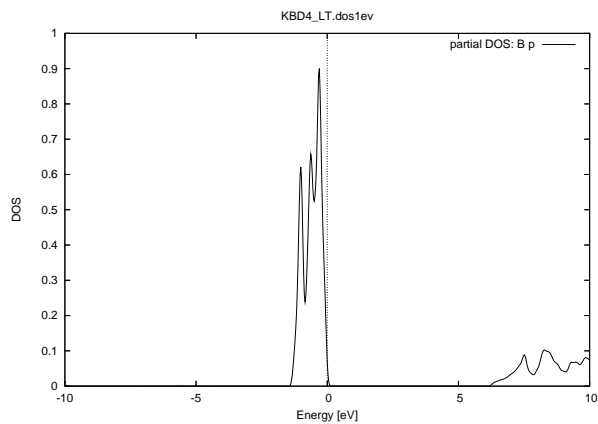


Figura 3.60: Densidad de estados parcial de B-p para KBD_4 a 1.5 K.

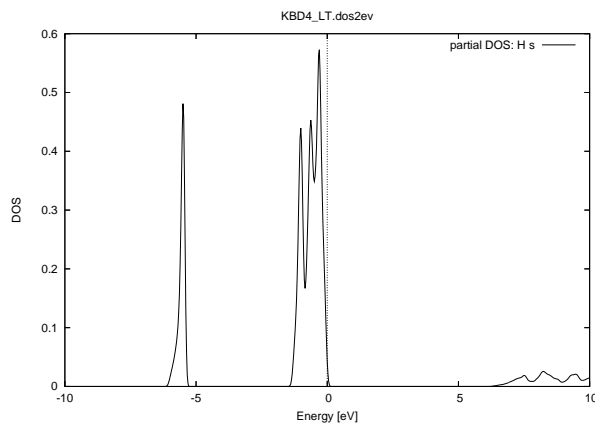


Figura 3.61: Densidad de estados parcial de H-s para KBD_4 a 1.5 K. Para todos estos hidruros el gap nos indica el carácter aislante de los compuestos.

En la tabla 3.6 indicamos la energía total, el nivel de Fermi, el volumen y los electrones de valencia, por fórmula química y por celda unitaria para cada uno de los sólidos estudiados.

Capítulo 4

CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo fue estudiar y analizar las propiedades electrónicas de los borohidruros de litio, potasio, rubidio y cesio. Para lograrlo, calculamos y obtuvimos las densidades de estados y las contribuciones de cada átomo a ellas. Con esto comprobamos que los átomos que ceden carga son los metales Li, K, Rb y Cs para así quedar como cationes, mientras que la molécula $[BH_4]$ acepta la carga, quedando así como un anión.

Vimos que en la molécula $[BH_4]^-$ no existen las cargas formales -5 para B y $+1$ para cada H, sino que la carga de -1 está repartida en los cinco átomos.

Con lo anterior, comprendimos que los sólidos están formados de dos tipos de enlaces: (i) iónico: entre los cationes M^+ ($M = \text{Li, K, Rb y Cs en } MBH_4$) y $[BH_4]^-$ y (ii) covalente: entre $H^{\delta-}$ y $B^{\delta-}$.

Finalmente, podemos decir que la contribución de este trabajo es el informe de los ΔE de las bandas permitidas y no permitidas (gap) de las estructuras cristalinas experimentales de los hidruros $LiBH_4$, KBH_4 , $RbBH_4$ y $CsBH_4$ a alta y baja temperatura.

Bibliografía

- [1] T.R.C. Fernandes, F. Chen, and M. da G. Carvalho. “HySociety” in support of European hydrogen projects and EC policy. *Int. J. Hydrogen Energy*, 30:239, 2005.
- [2] B. Bogdanović and M. Schwickardi. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. *J. Alloys Comp.*, 253-254:1–9, 1997.
- [3] E.K. Lee, Y.W. Cho, and J.K. Yoon. Ab-initio calculations of titanium solubility in $NaAlH_4$ and Na_3AlH_6 . 2005.
- [4] J.L.G. Fierro, L. Gómez, and M.A. Peña. El hidrógeno: Un vector energético no contaminante para automoción, 1999. Instituto de catálisis y petroleoquímica.
- [5] B. Johnston, M.C. Mayo, and A. Khare. Hydrogen: The energy source for the 21st century. *Technovation*, 25:569, 2005.
- [6] Castañeda Rivera Rodrigo. *Tesis de Licenciatura: Estudio mecánico cuántico de hidruros ternarios de interés tecnológico*. 2005. Facultad de Química, UNAM.
- [7] M. Schrope. Which way to energy utopia? *Nature*, 414:682, 2001.
- [8] C.C. Elam, C.E.G. Padró, G. Sandrock, A. Luzzi, P. Lindblad, and E.F. Hagen. Realizing the hydrogen future: The international energy agency’s efforts to advance hydrogen energy technologies. *Int. J. Hydrogen Energy*, 28:601, 2003.
- [9] A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, Ph. Mauron, and Ch. Emmenegger. Materials for hydrogen storage. *J. Power Sources*, 118(1-2):1, 2003.
- [10] J.O.M. Bockris. Short communication. Hydrocarbons as hydrogen storage materials. *Int. J. Hydrogen Energy*, 24:779, 1999.
- [11] E. Akiba. Hydrogen-absorbing alloys. *Current opinion in solid state and materials science*, 4:267, 1999.
- [12] L. Schlapbach and A. Züttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414:353, 2001.
- [13] R. Aiello, M.A. Matthews, D.L. Reger, and J.E. Collins. Production of hydrogen gas from novel chemical hydrides. *Int. J. Hydrogen Energy*, 23(12):1103, 1998.

- [14] B. Bogdanović, M. Felderhoff, M. Germann, M. Härtel, A. Pommerin, F. Schüth, C. Weidenthaler, and B. Zibrowius. Investigation of hydrogen discharging and recharging processes of Ti-doped $NaAlH_4$ by X-ray diffraction analysis (XRD) and solid-state NMR spectroscopy. *J. Alloys Comp.*, 350:246–255, 2003.
- [15] B. Bogdanović, R.A. Brand, A. Marjanović, M. Schwickardi, and J. Tölle. Metal doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials. *J. Alloys Comp.*, 302(1-2):36, 2000.
- [16] E. Fakiöglu, Y. Yürüm, and T.N. Veziröglu. A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds. *Int. J. Hydrogen Energy*, 29:1371, 2004.
- [17] A. Züttel, S. Rentsch, P. Fischer, P. Wenger, P. Sudan, Ph. Mauron, and Ch. Emmenegger. Hydrogen storage properties of $LiBH_4$. *J. Alloys Comp.*, 356-357:515, 2003.
- [18] H.I. Schlesinger, H.C. Brown, H.R. Hoekstra, and L.R. Rapp. Reactions of diborane with alkali metal hydrides and their addition compounds. New synthesis of borohydrides. Sodium and potassium borohydrides. *J. Am. Chem. Soc.*, 75(1):199, 1953.
- [19] Y. Kojima and T. Haga. Recycling process of sodium metaborate to sodium borohydride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 28(9):989, 2003.
- [20] Y. Kojima, Y. Kawai, M. Kimbara, H. Nakanishi, and S. Matsumoto. Hydrogen generation by hydrolysis reaction of lithium borohydride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 29:1213, 2004.
- [21] V.C.Y. Kong, F.R. Foulkes, D.W. Kirk, and J.T. Hinatsu. Development of hydrogen storage for fuel cell generators. I: Hydrogen generation using hydrolysis hydrides. *Int. J. Hydrogen Energy*, 24(7):665, 1999.
- [22] M.E. Arroyo y de Dompablo and G. Ceder. First principles investigations of complex hydrides AMH_4 and A_3MH_6 (A=Li, Na, K; M= B, Al, Ga) as hydrogen storage systems. *J. Alloys Comp.*, 364:6, 2004.
- [23] S. Budavari. The merck index: An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 1996. New Jersey.
- [24] P.M. Harris and E.P. Meibohm. The crystal structure of lithium borohydride $LiBH_4$. *J. Am. Chem. Soc.*, 69(5):1231, 1947.
- [25] H.I. Schlesinger and H.C. Brown. Metallo borohydrides. III. Lithium borohydride. *J. Am. Chem. Soc.*, 62:3429, 1940.
- [26] J-Ph. Soulié, G. Renaudin, R. Černý, and K. Yvon. Lithium boro-hydride $LiBH_4$. I. Crystal structure. *J. Alloys Comp.*, 346:200, 2002.
- [27] J.C. Bazán. *Química de sólidos*. Serie de química. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, programa regional de desarrollo científico y tecnológico, 1984. Washington.
-

-
- [28] A.R. West. *Basic solid state chemistry*. John Wiley and Sons, 2nd edition, 1999.
- [29] I.N. Levine. *Química cuántica*. Prentice Hall, 5a. edition, 2001. España.
- [30] N.W. Ashcroft and D. Mermin. *Solid state physics*. Philadelphia:Saunders College, 1976.
- [31] K. Schwarz. DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k. *J. Solid State Chem.*, 176:319, 2003.
- [32] K. Schwarz and P. Blaha. Quantum mechanical computations at the atomic scale for material sciences, julio7-12 2002. Fifth world congress on computational mechanics.
- [33] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D.J. Singh. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Communications*, 114:15, 2000.
- [34] Lowe, Szabo, and Ostlund. Apéndice 7 , Secciones 3.1 y 3.2, páginas 21-23.
- [35] G. Renaudin, S. Gomes, H. Hagemann, L. Kellerer, and K. Yvon. Structural and spectroscopic studies on the alkali borohydrides MBH_4 (M=Na, K, Rb, Cs). *J. Alloys Comp.*, 375:98, 2004.
- [36] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. 2001. Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria.
- [37] E. Orgaz, A. Membrillo, R. Castañeda, and A. Aburto. Electronic structure of ternary hydrides based on light elements. *J. Alloys Comp.*, 404-406:176, 2005.
- [38] *International tables for crystallography. Space-group symmetry*, volume A. Theo Hahn, 1995. Dordrecht: Published for the International Union of Crystallography by Kluwer Academic, 1996.
- [39] Q. Ge. Structure and energetics of $LiBH_4$ and its surfaces: A first-principles study. *J. Phys. Chem. A*, 108:8682, 2004.
- [40] P. Vajeeston, P. Ravindram, A. Kjekshus, and H. Fjellvag. Structural stability of alkali boron tetrahydrides ABH_4 (A= Li, Na, K, Rb, Cs) from first principle calculation. *J. Alloys Comp.*, 387:97, 2005.
-