



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**QUIMISORCIÓN DISOCIATIVA
DE HIDRÓGENO EN UNA
SUPERFICIE DE NÍQUEL**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

I N G E N I E R O Q U Í M I C O

p r e s e n t a

VICTOR GONZALO RUIZ LÓPEZ

MÉXICO, D. F.

2008





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente Prof. LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA

Vocal Prof. CARLOS AMADOR BEDOLLA

Secretario Prof. LUIS EMILIO ORGAZ BAQUE

1er. Suplente Prof. JOSE GUADALUPE PEREZ RAMIREZ

2o. Suplente Prof. CARLOS COSIO CASTAÑEDA

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Departamento de Física y Química Teórica,
Facultad de Química, Ciudad Universitaria.

Asesor

Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué

Sustentante

Victor Gonzalo Ruiz López

*"Amar es encontrar en
la felicidad de otro tu
propia felicidad."
Gottfried Wilhelm Leibniz*

*"La ciencia no nos ha enseñado
aún si la locura es o no lo más
sublime de la inteligencia."
Edgar Allan Poe*

Dedicada a ...

Mis padres Julia y Victor por que
todo lo que soy y pueda llegar a ser
será siempre gracias a ellos

A Pamela por que
su felicidad se ha
convertido en mi
felicidad

A Israel por ser mi
compañero favorito
durante los
últimos veinte
años

A mi familia: mi abuelita,
mi tía Mary y mi tío Arturo,
a mis primos Ilse, Alex y Miguel
y a mi tío Quique

Agradecimientos

Especialmente al Dr. Luis Emilio Orgaz por su invaluable orientación y apoyo en la parte final de mi licenciatura.

A los miembros del jurado por su lectura siempre crítica y enriquecedora.

Este proyecto ha sido terminado satisfactoriamente gracias a las facilidades en cuanto a supercómputo se refiere brindadas por DGSCA.

Agradezco, también, al financiamiento proporcionado bajo el proyecto PAPIIT-DGAPA-UNAM IN-101106.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Surgimiento de la química de superficies moderna	3
1.2. El problema del hidrógeno	4
1.3. Antecedentes	6
2. Metodología	9
2.1. Aspectos teóricos	9
2.1.1. Teoría del funcional de la densidad como metodología en un problema cuántico de muchos cuerpos	9
2.1.2. Sólidos cristalinos	18
2.1.3. El método de pseudopotenciales	19
2.1.4. El método APW	22
2.1.5. El método LAPW	26
2.1.6. El método APW con orbitales locales (APW+lo)	30
2.2. Validación del método: superficie de litio	32
2.2.1. Procedimiento	32
2.2.2. Litio BCC	33
2.2.3. Supercelda	40
2.2.4. Superficies	43
2.2.5. Conclusiones parciales	61
2.3. Procedimiento: níquel	62

2.3.1. Generación de la superficie	62
2.3.2. Interacción hidrógeno-superficie	63
3. Resultados y discusión	68
3.1. Níquel FCC	68
3.2. Superceldas	73
3.3. Superficies	78
3.4. Interacción hidrógeno-superficie	87
3.4.1. Caso 1: límite de acercamiento	87
3.4.2. Caso 2: fisisorción	92
3.4.3. Caso 3: estado de transición	97
3.4.4. Caso 4: quimisorción	102
3.5. Conclusiones parciales	106
4. Conclusiones y perspectivas	107
4.1. Metodología	107
4.2. Interacción hidrógeno - níquel superficial	108
Bibliografía	109
A. El gas de electrones homogéneo	111

Capítulo 1

Introducción

El progreso óptimo de la ingeniería actualmente no se debe a una actividad posterior o secuencial al desarrollo y entendimiento científico, sino que se ha convertido en una actividad paralela a éste. Es posible observar de manera muy clara este hecho al voltear la mirada hacia disciplinas que han cobrado mucha importancia en los últimos años como la ciencia e ingeniería de materiales, la aplicación de técnicas computacionales a nivel teórico para predecir el comportamiento de materiales sólidos, así como el comportamiento molecular de ciertas especies químicas.

El científico aplicado y el ingeniero requieren de una buena comunicación con físicos y químicos. Para lograr esto, el ingeniero requiere hablar el mismo lenguaje que hablan las ciencias actualmente, es decir, la descripción molecular de la materia. Típicamente, el ingeniero posee un punto de vista desarrollado acerca del comportamiento macroscópico o continuo de la materia, pero generalmente, su punto de vista molecular es deficiente. Si el ingeniero es capaz de entender los fenómenos macroscópicos de la materia como una consecuencia de innumerables eventos moleculares, este entendimiento permitirá al ingeniero manipular el comportamiento molecular de la materia con el fin de modificar cierta propiedad o proceso macroscópico.

Este proyecto busca estudiar las propiedades de superficies metálicas, con el fin de entenderlas y manipularlas hacia la aplicación posterior de un material que funcione

como catalizador dentro de un proceso de interés en la ingeniería química. La orientación de este proyecto es, entonces, el de la ingeniería molecular.

Como es del conocimiento general en el ámbito científico, existen varias reacciones químicas de importancia que no toman lugar en disolución, sino en estados completamente diferentes. Una rama específica de la química trata con las reacciones que ocurren en superficies sólidas. Cuando una molécula proveniente de una fase gaseosa golpea una superficie sólida, existen diferentes posibilidades como resultado, la molécula puede simplemente rebotar o ser adsorbida. Claramente, el último resultado es el que acarrea las posibilidades más interesantes. La interacción con los átomos superficiales puede ser tan intensa que la molécula resulte disociada y adsorbida químicamente. La molécula puede interactuar también con grupos moleculares superficiales resultando en el cambio de las propiedades químicas superficiales. Una tercera posibilidad es que la molécula adsorbida encuentre otra molécula adsorbida previamente y entonces se dé una reacción química superficial. Para lograr un buen entendimiento de este tipo de reacciones, equipo técnico y metodología avanzados, además de una gran precisión, son necesarios.

El estudio del comportamiento de moléculas y átomos en las superficies no es sencillo ni barato, por lo que entonces nos preguntaríamos ¿cuál es el objetivo de su estudio? Resulta entonces que las reacciones superficiales juegan un papel muy importante en la industria química y en los sistemas naturales. La catálisis heterogénea ha sido un proceso central en la industria química desde hace ya un siglo. La industria agrícola ha sido suministrada con fertilizantes ricos en nitrógeno desde 1913 gracias al proceso de Haber-Bosch, en donde el nitrógeno del aire es convertido a amoníaco utilizando un catalizador basado principalmente en hierro. Hoy en día, todo automóvil posee un sistema catalítico que convierte el monóxido de carbono e hidrocarburos que se encuentran en los gases de emisión en dióxido de carbono. Los gases NO_x son también reducidos gracias a la acción del catalizador. Delgadas capas semiconductoras son producidas por deposición química en fase vapor (CVD) en grandes cantidades dentro de la industria de la microelectrónica. No podemos olvidar también que, actualmente, grandes esfuerzos se encuentran en el

desarrollo de celdas de combustible eficientes que permitan el uso de hidrógeno como una fuente de poder común en un vehículo. La corrosión, causada por reacciones químicas superficiales, es un problema de gran importancia en la vida diaria y dentro del contexto industrial. Queda claro que los procesos químicos superficiales juegan un papel central en la solución de problemas prácticos dentro de la aplicación de los conocimientos químicos que llevan a un ahorro en los recursos económicos.

1.1. Surgimiento de la química de superficies moderna

Gracias a su importancia dentro de la química, el estudio de los procesos químicos en superficies e interfases tiene una historia larga. En 1912, Paul Sabatier fue coganador del premio Nóbel en química gracias a su método de hidrogenación catalítica de compuestos orgánicos en la presencia de níquel o metales finamente desintegrados. Posteriormente, fue descubierto que el evento molecular crucial en este método es la quimisorción disociativa de hidrógeno molecular en la superficie metálica, en dónde la molécula de hidrógeno se disocia en sus átomos constituyentes. La base del método todavía es utilizada hoy en día como el procedimiento común para la hidrogenación de moléculas orgánicas. La catálisis heterogénea fue también el proceso central detrás del premio Nóbel entregado a Fritz Haber por el desarrollo del proceso Haber-Bosch, proceso catalítico por el cuál se sintetiza amoníaco a partir de nitrógeno molecular e hidrógeno en presencia de un catalizador. En 1932 Irving Langmuir fue galardonado con el premio Nóbel por sus descubrimientos e investigaciones en química de superficies. Su nombre es asociado, en la literatura, con la isoterma de adsorción de Langmuir y el proceso Langmuir-Hinshelwood dentro de las reacciones catalíticas heterogéneas. Desde 1932, no había habido premio Nóbel en química que mencione explícitamente el campo de procesos químicos en superficies.

Después del trabajo de Langmuir, hubo una falta de progreso en el estudio de proce-

tos químicos superficiales. Existen dos principales problemas asociados a esto: la notoria dificultad para preparar superficies con composición y morfología controladas, además de la falta de técnicas experimentales que permitan el monitoreo directo de los eventos moleculares que ocurren en las superficies, en donde las técnicas computacionales de investigación toman gran relevancia. La transformación definitiva en el campo se da durante los años 50's y 60's gracias al surgimiento de la tecnología de semiconductores, época en la que se desarrollan los métodos y tecnologías para el tratamiento de superficies bajo alto vacío. El premio Nóbel en química 2007 Gerhard Ertl, fue uno de los primeros en comprender el potencial de las nuevas tecnologías, sentando las bases metodológicas para la química de superficies moderna. Desde el trabajo realizado por Sabatier, existía una pregunta que no podía ser respondida: ¿cómo se encuentra el hidrógeno sobre superficies de metales como níquel, paladio y platino? Mediante la combinación de estudios experimentales usando LEED, mediciones de desorción y el modelado, Ertl fue capaz de proveer una descripción cuantitativa de cómo el hidrógeno está expuesto a estas superficies metálicas. En estos estudios Ertl no sólo respondió preguntas que habían sido planteadas desde hacía ya mucho tiempo, sino mostró como utilizar el método LEED en combinación con otros métodos experimentales. Una de las características del trabajo experimental de Ertl es su regreso al análisis de problemas fundamentales cuando nuevas oportunidades o tecnologías surgían. Para Ertl una cuestión muy clara fue la siguiente: con el fin de responder las preguntas más relevantes en química, era insuficiente concentrarse sólo en un método.

1.2. El problema del hidrógeno

La motivación para estudiar la interacción existente entre hidrógeno y superficie de metales de transición como los mencionados anteriormente surge de fuentes y problemas diversos. En la aplicación directa al campo industrial y de la ingeniería química, la catálisis heterogénea es el campo por excelencia que involucra al hidrógeno como reactivo o producto en varios procesos químicos de importancia. La síntesis de amoníaco,

hidrocarburos y alcoholes por medio del proceso Fischer-Tropsch, o la solidificación de ácidos grasos insaturados son sólo algunos ejemplos. Otro aspecto importante puede ser encontrado dentro de los campos de la ciencia de materiales y la metalurgia, en donde el hidrógeno ha sido identificado como una causa importante de fenómenos relacionados con la fractura y la fragilidad en materiales. Finalmente, existe un gran interés en utilizar ciertas aleaciones o compuestos intermetálicos para disolver y almacenar hidrógeno gaseoso. Esta última aplicación junto con el desarrollo de la celda de combustible requieren de un conocimiento profundo y detallado del mecanismo de reacción que tiene lugar, en particular la adsorción de hidrógeno que es el paso precedente a cualquier reacción [3].

La exposición de una superficie metálica a hidrógeno gaseoso puede llevar a una variedad de fenómenos desde la adsorción molecular débil llamada fisisorción, la adsorción disociativa activada térmicamente hasta la quimisorción disociativa espontánea que puede ser acompañada por la ocupación de sitios subsuperficiales generando eventualmente la formación de hidruros. Para el caso de la adsorción física, no ocurren perturbaciones importantes a la molécula de hidrógeno o a la superficie metálica, por lo que los parámetros geométricos (distancia internuclear H-H, distancia de equilibrio en los átomos del sustrato) permanecen prácticamente inalterados [4].

Desde luego que la interacción metal-hidrógeno que ocurre en la quimisorción disociativa es mucho más interesante desde el punto de vista químico. A una distancia z alejada de la superficie y perpendicular a la misma, la distancia internuclear x H-H es pequeña (0.74 \AA como es observado en la molécula no perturbada). Esta distancia internuclear comienza a incrementarse mientras la molécula se acerca a la superficie, disminuyendo z . Finalmente, existe una distancia crítica z_{crit} , en donde la molécula del hidrógeno es disociada espontáneamente y sus átomos toman lugar en la superficie llevando a un valor de x mucho más grande que 0.74 \AA . Es entonces, cuando un átomo de hidrógeno interactúa con los átomos superficiales y forma un enlace M-H entre el átomo de hidrógeno y un átomo metálico liberando una energía de adsorción E_{ad} [4].

El proceso espontáneo de quimisorción disociativa es observado frecuentemente en superficies de metales de transición como Pt, Pd o Ni, siendo esta última la estudiada en este proyecto [3].

1.3. Antecedentes

Investigaciones experimentales confirmadas por investigaciones teóricas han mostrado que los átomos de hidrógeno adsorbidos en superficies de níquel (001) son más estables cuando se encuentran adsorbidos en los sitios superficiales con la más alta coordinación posible [3], [15], [17], [2]. El sitio con mayor coordinación en la superficie (001) del níquel es el sitio tetracoordinado “hollow”, en donde un átomo de hidrógeno es depositado en el centro de cuatro átomos superficiales de níquel (ver figura 1.1). Este sitio es donde se muestra la quimisorción disociativa espontánea más estable del hidrógeno confirmado teórica y experimentalmente. La figura 1.1 muestra los sitios en donde puede colocarse un átomo de hidrógeno adsorbido sobre la superficie.

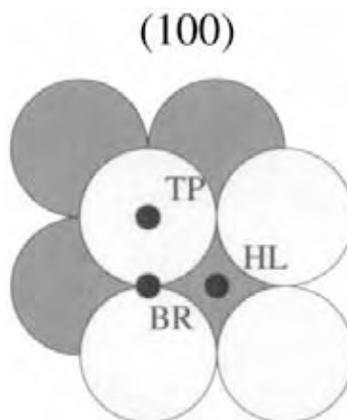


Figura 1.1: Representación de los sitios de alta simetría sobre la superficie (001): TP, “top”; BR, “bridge”; y HL, “hollow”.

Es importante mencionar que dentro de los objetivos del proyecto no sólo está la determinación teórica de la energía de quimisorción y fisorción, y la determinación de la forma de la energía potencial en función del camino de reacción hacia la superficie.

Sino también nuestro interés está en la determinación de la naturaleza de la interacción química en cada etapa del proceso. El antecedente más importante con respecto a esto fue realizado por Kresse [17]. Según sus resultados el acercamiento más favorable para una molécula de hidrógeno es con su centro de masa sobre el sitio “top”. Utilizando la misma notación de Kresse [17], existen dos caminos favorables: b-t-b y h-t-h, en donde la letra del medio representa la orientación del centro de masa de la molécula y las otras dos corresponden a la orientación final de los átomos provenientes de la molécula. Dado esto y conociendo que el sitio más favorable para la adsorción de un átomo es el llamado “hollow”, entonces el camino idóneo resulta ser el h-t-h, resultado encontrado también por Kresse. Es por ello que dentro de este proyecto, uno de los resultados esperados es el cómputo de la energía potencial como función del camino de reacción para el ya mencionado caso h-t-h.

El problema de la quimisorción disociativa del hidrógeno en níquel ha sido tratada teóricamente mediante diferentes metodologías dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad: Mattsson, *et al* [22] han tratado el problema mediante pseudopotenciales y expansión en ondas planas para la función de onda electrónica; Kresse en [17] y Kresse y Hafner en [15] mediante PAW; y recientemente Bhatia y Sholl [2] mediante pseudopotenciales. Es por ello que el problema en este proyecto sea abordado mediante FP-LAPW relativista con espín polarizado. Además, la estructura molécula/superficie que se ha planteado es mucho más compleja a la estudiada en los antecedentes ya mencionados. Dada entonces la complejidad del problema, ha sido necesario validar la metodología del método ab-initio mediante el modelado y cálculo de la superficie (001) del litio (sección 2.2).

El presente trabajo escrito está organizado como sigue: el segundo capítulo *Metodología* realiza una revisión a los métodos de cálculo de bandas y propiedades electrónicas, además de mostrar la validación del método de modelado y cálculo de superficies; el tercer capítulo *Resultados y discusión* enumera los resultados encontrados con respecto a la energía de formación de la superficie de níquel, además de discutir la interacción de

la superficie de níquel con una molécula de hidrógeno a la distancia de quimisorción y fisisorción; por último, el capítulo cuatro *Conclusiones y perspectivas* muestra puntualmente las implicaciones que han surgido a partir de la realización del proyecto, además de las perspectivas claras que se tienen para el posterior desarrollo del proyecto y el trabajo a futuro sobre el mismo tema.

Capítulo 2

Metodología

El método LAPW (linearized augmented plane wave) se ha mostrado en los últimos años como uno de los métodos más exactos para el cálculo computacional de la estructura electrónica de sólidos dentro de la teoría del funcional de la densidad (DFT).

Una de las implementaciones del método LAPW disponibles, es WIEN2K [20], software que hemos utilizado a lo largo del presente proyecto para efectuar la simulación computacional. A continuación describiré los fundamentos teóricos del método LAPW y otros métodos de cálculo de bandas previos que lo originaron.

2.1. Aspectos teóricos

2.1.1. Teoría del funcional de la densidad como metodología en un problema cuántico de muchos cuerpos

Un sólido es un conjunto de partículas pesadas cargadas positivamente, núcleos; y de partículas ligeras cargadas negativamente, electrones. En general, al tratar con un problema de N núcleos, estamos tratando con un problema de $N + ZN$ partículas que interactúan. Al tratarse de partículas a nivel atómico, el problema en un sólido se convierte en un problema cuántico de muchos cuerpos. El hamiltoniano no relativista, independiente del tiempo y exacto para un sistema de este tipo es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \quad (2.1)$$

La masa del núcleo i es M_i y se encuentra en \vec{R}_i , los electrones tienen masa m_e y se encuentran en \vec{r}_i . El primer término de 2.1 es el operador correspondiente a la energía cinética de los núcleos, el segundo le corresponde a los electrones. Los últimos tres términos describen la interacción de Coulomb entre electrones y núcleos; entre electrones; y entre núcleos respectivamente. Este problema no se puede resolver de manera exacta, por lo que es necesario realizar algunas aproximaciones para obtener estados propios aproximados aceptables.

2.1.1.1. La aproximación de Born-Oppenheimer

Los núcleos son mucho más pesados que los electrones y, por ende, mucho más lentos también. Por ello, es posible considerar que los núcleos son inmóviles con respecto a los electrones. De esta manera, los núcleos son reducidos a una distribución puntual de carga positiva en el sistema. Nuestro sistema ahora está compuesto por un conjunto de NZ partículas interactuantes cargadas negativamente que se mueven en un potencial externo resultado de la presencia de los núcleos.

Esta aproximación tiene consecuencias en el hamiltoniano. Los núcleos no se mueven con respecto al centro de masa del sistema, por lo que el primer término de la ecuación (2.1) referente a la energía cinética de los mismos se reduce a cero. El último término se reduce a una constante, la interacción entre núcleos. Los términos restantes son los correspondientes a la energía cinética del gas de electrones, la energía potencial debido a interacciones entre electrones y la energía potencial debido a la presencia de los electrones en el potencial externo de los núcleos. El hamiltoniano puede escribirse ahora como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext}. \quad (2.2)$$

La ecuación (2.2) no depende de la clase particular del sistema polielectrónico, es universal. La información específica del sistema está dada por \widehat{V}_{ext} .

2.1.1.2. Teoría del funcional de la densidad

El problema cuántico de muchos cuerpos es reducido en complejidad después de la aproximación de Born-Oppenheimer, pero a pesar de ello, es aún muy complicado en cuanto a su solución. Existen varios métodos que reducen la ecuación (2.2) a una forma aproximada pero tratable. La teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) es el método utilizado en el software WIEN2K. Este método es poderoso y relativamente moderno, por lo que se hará una breve exposición del mismo debido a su relevancia en la realización de este trabajo.

Los teoremas de Hohenberg y Kohn

La formulación tradicional de los dos teoremas de Hohenberg y Kohn es la siguiente [6].

Primer teorema:

Existe una correspondencia uno a uno entre la densidad $\rho(\vec{r})$ del estado basal de un sistema polielectrónico (átomo, molécula, sólido) y el potencial externo V_{ext} . Una consecuencia inmediata es que el valor esperado de cualquier observable \widehat{O} en el estado basal es un funcional único de la densidad electrónica exacta en el estado basal:

$$\langle \Psi | \widehat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (2.3)$$

Segundo teorema:

Siendo \widehat{O} el hamiltoniano \widehat{H} , el funcional de la energía total en el estado

basal $H[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho]$ es de la forma:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.4)$$

$$= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.5)$$

donde el funcional de la densidad de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ es universal para cualquier sistema polielectrónico. $E_{V_{ext}}[\rho]$ alcanza su valor mínimo (igual a la energía del estado basal) para la densidad del estado basal correspondiente a V_{ext} .

Revisemos algunas implicaciones de los conceptos claves contenidos en estos teoremas: *invertibilidad*, referida a la correspondencia uno a uno $\rho \leftrightarrow V_{ext}$; *universalidad*; y acceso al *principio variacional*, valor mínimo.

Examinemos la correspondencia uno a uno entre la densidad en el estado basal y el potencial externo. Dada la ecuación (2.2), un sistema polielectrónico naturalmente posee un potencial externo único que da lugar a una función de onda única para el estado basal. A partir de la función de onda, es sencillo encontrar la densidad electrónica correspondiente. El primer teorema de Hohenberg-Kohn dice que es posible encontrar un potencial externo único dada una densidad electrónica en el estado basal. Es decir que la densidad electrónica contiene tanta información como la contenida en la función de onda en un átomo, molécula o sólido. Entonces, toda cantidad observable puede ser obtenida de manera única a partir de la densidad electrónica solamente, pudiendo ser escrita como funcional de la densidad.

Ahora revisemos la universalidad de $F_{HK}[\rho]$. Suponiendo que la densidad electrónica en el estado basal es conocida, la contribución a la energía total debido al potencial externo en la ecuación (2.5) puede ser calculado de manera exacta. Aun cuándo no es conocida alguna expresión matemática explícita para el funcional de Hohenberg-Kohn F_{HK} , este no contiene información acerca de los núcleos y su posición, por lo que es un funcional universal para cualquier sistema polielectrónico. Por lo tanto, en principio al

menos, existe una expresión para $F_{HK}[\rho]$ que puede ser utilizada para cualquier átomo, molécula o sólido.

Por último, el segundo teorema permite utilizar el principio variacional para encontrar la densidad electrónica en el estado basal. Del conjunto de posibles densidades, la que minimiza $E_{V_{ext}}[\rho]$ es la densidad en el estado basal correspondiente al potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Desde luego, esto solo es posible conociendo alguna aproximación para F_{HK} , pero encontrando ρ , toda información correspondiente al sistema se encuentra a nuestro alcance.

Entonces, cuando el funcional de la energía $E_{V_{ext}}[\rho]$ es evaluado en la densidad ρ correspondiente al V_{ext} particular en el sólido, la energía del estado basal es obtenida.

Las ecuaciones de Kohn-Sham

Las ecuaciones de Kohn-Sham son un procedimiento práctico para la obtención de la densidad electrónica en el estado basal, convirtiendo al método DFT en una herramienta práctica. Primero, reescribamos el funcional de Hohenberg-Kohn. La *energía de correlación* está definida como la contribución a la energía total que está presente en la solución exacta, pero no se encuentra en la solución de Hartree-Fock. Los funcionales para la energía total $E_e[\rho]$ y $E_{HF}[\rho]$ correspondientes a los Hamiltonianos exacto y de Hartree-Fock respectivamente son:

$$E_e = T + V \quad (2.6)$$

$$E_{HF} = T_0 + \underbrace{V_H + V_x}_V. \quad (2.7)$$

T y V son los funcionales correspondientes a las contribuciones energéticas exactas cinética y potencial electrón-electrón; T_0 es el funcional para la energía cinética en un gas de electrones no interactuante; V_H es la contribución de Hartree y V_x la contribución por intercambio al término energético V . Sustrayendo (2.7) a (2.6) obtenemos la contribución energética debido a la correlación electrónica,

$$V_c = T - T_0. \quad (2.8)$$

La energía de intercambio está definida como la contribución existente en la solución de Hartree-Fock, pero no incluida en la solución de Hartree. Dado el funcional de Hartree como:

$$E_H = T_0 + V_H, \quad (2.9)$$

la contribución al funcional de la energía por intercambio puede ser definido como

$$V_x = V - V_H. \quad (2.10)$$

Observando estas definiciones, podemos reescribir el funcional de Hohenberg-Kohn de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V + \underbrace{(T - T_0)}_{V_c} \\ &= T_0 + V + V_c + V_H - V_H \\ &= T_0 + V_H + V_c + \underbrace{(V - V_H)}_{V_x} \\ &= T_0 + V_H + \underbrace{(V_x + V_c)}_{V_{xc}}. \end{aligned}$$

V_{xc} es el funcional correspondiente a la energía de intercambio-correlación. La forma matemática para el funcional de intercambio-correlación no es conocida de manera formal. Suponiendo que V_{xc} es conocido, podemos estructurar el funcional para la energía de la siguiente manera:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho]. \quad (2.11)$$

La ecuación (2.11) puede ser interpretada como el funcional para la energía de un gas electrónico clásico no interactuante, sujeto a dos potenciales externos: uno debido a los núcleos, y otro debido a los efectos de correlación e intercambio. El hamiltoniano correspondiente para la misma ecuación, llamado Hamiltoniano de Kohn-Sham, es:

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (2.12)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext}, \quad (2.13)$$

donde el potencial de intercambio-correlación está dado por la derivada del funcional:

$$\widehat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \quad (2.14)$$

Ahora, el teorema de Kohn y Sham puede ser formulado como:

La densidad electrónica exacta de un sistema de N electrones en el estado basal es

$$\rho = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}), \quad (2.15)$$

donde las funciones de onda para una sola partícula $\phi_i(\vec{r})$ son las N soluciones con mínima energía de la ecuación de Kohn-Sham

$$\widehat{H}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (2.16)$$

Con el teorema de Kohn-Sham, el segundo teorema de Hohenberg-Kohn no es necesario para encontrar la densidad electrónica en el estado basal. La nueva alternativa nos permite confiar en la solución de ecuaciones tipo Schrödinger para una sola partícula no interactuante. De no ser por esta alternativa, tendríamos que resolver un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales de Schrödinger, debido a la interacción entre electrones. Es importante mencionar que las funciones de onda para una sola partícula ϕ_i no son las funciones de onda electrónicas. Estas sólo describen matemáticamente una cuasipartícula sin significado físico formal. Sólo la suma de la densidad asociada a cada cuasipartícula es igual a la densidad electrónica real. De igual forma, la cantidad ϵ_i para cada cuasipartícula, no se refiere a la energía de un electrón.

Los operadores de Hartree V_H y de intercambio-correlación V_{xc} dependen de la densidad $\rho(\vec{r})$, la cual depende a su vez de las funciones de onda ϕ_i , que son buscadas como solución de la ecuación de Kohn-Sham. Entonces, estamos lidiando con un problema de autoconsistencia, ya que las soluciones ϕ_i determinan la ecuación original en H_{KS} como V_H y V_{xc} , y esta ecuación no puede ser planteada y resuelta sin que la solución ϕ_i sea conocida. Es necesario de un procedimiento iterativo para resolver este problema. Primero se propone una densidad inicial ρ_0 , construyendo un hamiltoniano H_{KS1} con

la misma. Después se resuelve el problema de valores propios, encontrando un conjunto de soluciones ϕ_1 del cual resulta una densidad ρ_1 . Ahora construimos H_{KS2} utilizando ρ_1 , de donde se obtendrá una densidad ρ_2 y así sucesivamente. El procedimiento terminará cuando el mismo converja hacia una ρ_f que genere H_{KSf} , y que éste conduzca a ρ_f de nuevo, alcanzando una densidad consistente con el hamiltoniano.

El funcional de intercambio-correlación

El esquema de Kohn-Sham derivado anteriormente es exacto aparte de la aproximación de Born-Oppenheimer. Las aproximaciones entran en la teoría al momento de describir el funcional de intercambio-correlación, ya que no conocemos la forma matemática del mismo.

La primera gran aproximación, así como una de las más utilizadas es la *aproximación de densidad local (espín)* (LDA o LSDA por sus siglas en inglés). Esta aproximación postula que el funcional de intercambio-correlación es de la forma:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.17)$$

La función $\epsilon_{xc}(\rho)$ para el gas de electrones homogéneo ha sido definido en el apéndice A y es conocida, al menos de manera numérica. La ecuación (2.17) postula que la energía de intercambio-correlación debida a una densidad $\rho(\vec{r})$ particular puede ser encontrada dividiendo el material en volúmenes infinitesimalmente pequeños con densidad constante. Cada uno de estos volúmenes contribuye a la energía total de intercambio-correlación con una cantidad igual a la proporcionada por un gas de electrones homogéneo que ocupa el mismo volumen infinitesimalmente pequeño, y que posee la misma densidad de carga del material original en ese volumen. Por su concepto, LDA se desempeña bastante bien en sistemas dónde la densidad no varía considerablemente, es decir, para sistemas isotrópicos. Sorprendentemente, LDA parece funcionar de manera aceptable en sistemas reales también.

La siguiente mejora en LDA es, naturalmente, considerar que la contribución a la energía de intercambio-correlación de cada volumen infinitesimal no depende solamente

de la densidad local en ese volumen, sino también de la densidad en los volúmenes vecinos. Es decir, el gradiente en la densidad debido a la presencia de los volúmenes vecinos será, ahora, considerada para el funcional de intercambio-correlación. Esta aproximación es llamada la *aproximación del gradiente generalizado* (GGA por sus siglas en inglés). En general GGA se desempeñará mejor que LDA. Ya que el gradiente puede ser incorporado de diferentes formas, existen varias versiones de GGA. Algunos de ellos contienen parámetros empíricos obtenidos mediante correlaciones con valores experimentales de átomos y moléculas.

2.1.1.3. Solución de las ecuaciones

Examinando lo que hemos revisado acerca de DFT, uno termina con un conjunto infinito de ecuaciones de una sola partícula del siguiente tipo:

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_m^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \right)}_{\hat{H}_{sp}} \phi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \phi_m(\vec{r}). \quad (2.18)$$

\hat{H}_{sp} es llamado el hamiltoniano de una sola partícula y el subíndice m es un número entero que numera los integrantes del conjunto. En DFT, V_{xc} es el operador de intercambio-correlación en la aproximación L(S)DA, GGA o cualquier otra. Intercambio y correlación son, entonces, tratados de manera aproximada. Las funciones de onda ϕ_m son para cuasipartículas matemáticas. Resolver significa, generalmente, encontrar los coeficientes c_p^m necesarios para expresar a ϕ_m en una base dada ϕ_p^b como:

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p^b. \quad (2.19)$$

Las funciones de onda ϕ_m pertenecen a un espacio de funciones que tiene, en principio, dimensión infinita. Por lo tanto, P debe ser en principio infinito. En la práctica, se trabaja con un conjunto de funciones base finito. Tal conjunto de funciones base nunca será capaz de describir a ϕ_m de manera exacta, pero es posible tratar con una base que pueda generar una función muy cercana a ϕ_m .

Contando con una base, podemos observar que el conjunto de ecuaciones (2.18) se trata de un problema de valores propios. Para m dada, sustituyendo la ecuación (2.19) en (2.18) y multiplicando por $\langle \phi_i^b |$ ($i = 1, \dots, P$) a la izquierda, obtenemos:

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_i^b | \hat{H}_{sp} | \phi_j^b \rangle - \epsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^m \\ \vdots \\ c_P^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

En la ecuación (2.20), podemos reconocer los elementos matriciales del hamiltoniano para una sola partícula en sus estados base y los elementos de la matriz de traslape S_{ij} . La diagonalización de la matriz hamiltoniana conlleva a P valores propios y P conjuntos de coeficientes que expresan cada una de las P funciones propias en la base dada. Mientras más grande sea P , la aproximación a la función propia será mejor, pero también consumirá mayor tiempo de cómputo la diagonalización de la matriz en la ecuación (2.20).

Dos requerimientos para escoger el conjunto base en el que expandiremos los estados propios del hamiltoniano de estado sólido son la imparcialidad y la eficiencia. El arte de la física de la materia condensada teórica es encontrar un conjunto base que sea simultáneamente imparcial y eficiente [6]. La imparcialidad está referida a la característica del conjunto base de no conducir de manera deliberada a una solución, es decir, el conjunto base debe de ser lo suficientemente general, ya que la solución no es conocida *a priori*. La eficiencia se refiere a encontrar funciones del conjunto base lo suficientemente parecidas a ϕ_m para disminuir P y así, disminuir el tamaño de las matrices.

2.1.2. Sólidos cristalinos

Físicamente hablando, un cristal puede ser descrito conociendo su red de Bravais subyacente [1] [14], junto con una descripción del arreglo de sus átomos, moléculas, iones etc., dentro de una celda primitiva particular. La *estructura cristalina* consiste en copias idénticas de la misma unidad física estructural llamada la *base* y ubicadas en

todos los puntos de la red de Bravais o, de manera equivalente, trasladados a través de toda la red mediante los vectores de la misma.

La periodicidad del sólido tiene dos implicaciones muy importantes: la presencia de un potencial $V(\vec{r})$ con la periodicidad de la red de Bravais asociada de la forma:

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}); \quad (2.21)$$

además de la simetría traslacional asociada al sólido cristalino:

$$\hat{T}_{\vec{R}}\psi = \psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi(\vec{r}), \quad (2.22)$$

en donde $\hat{T}_{\vec{R}}$ representa el operador de traslación y \vec{R} es cualquier vector de la red de Bravais.

La ecuación (2.22) es conocida como el *teorema de Bloch* y es consecuencia del potencial periódico así como de la simetría traslacional. El teorema de Bloch se puede enunciar como sigue [1]:

Los estados propios ψ del hamiltoniano monoeléctrico $\hat{H} = -\hbar^2\nabla^2/2m + V(r)$, donde $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$, pueden ser escogidos de tal forma que exista un vector \vec{k} asociado con cada ψ de la forma:

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi(\vec{r}) \quad (2.23)$$

para todo \vec{R} en una red de Bravais.

Una prueba rigurosa del teorema de Bloch así como un tratamiento más profundo del mismo pueden encontrarse en [1] y [14].

2.1.3. El método de pseudopotenciales

Un conjunto base que cumple con los requerimientos de imparcialidad, eficiencia y además simpleza, es el conjunto base de ondas planas típico de la física de estado

sólido¹. Cualquier función propia $\psi_{\vec{k}}^n$ de un hamiltoniano periódico puede ser expresado en el conjunto base de ondas planas mediante un conjunto infinito de coeficientes $c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$:

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (2.24)$$

La ecuación (2.24) tiene que ser comparada con la formulación general de la ecuación (2.19), donde m se convierte en (n, \vec{k}) y p se convierte en $\vec{k} + \vec{K}$. Entonces una función base para $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ es:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = |\vec{K}\rangle = e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (2.25)$$

La ecuación (2.25) depende del vector de onda \vec{k} , todos los estados propios $\psi_{\vec{k}}^n$ que poseen el mismo vector \vec{k} pero diferente índice de banda n serán expresados en el conjunto base con su particular vector \vec{k} . Para estados propios que poseen otro vector de onda \vec{k} , un nuevo conjunto base será utilizado con otro vector \vec{k} .

Para ondas planas, el conjunto base puede limitarse restringiendo el conjunto de vectores \vec{K} a un valor $K \leq K_{max}$. El conjunto de valores \vec{K} estaría, entonces, contenido en una esfera con radio K_{max} centrada en el origen del espacio recíproco. Todos los vectores de la red recíproca que se encuentren dentro de esta esfera son tomados como parte del conjunto base. Frecuentemente, la energía electrónica correspondiente a K_{max} es especificada en vez de K_{max} . Esta energía es llamada energía de *cut-off* o corte:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{max}^2}{2m_e} \quad (2.26)$$

Los elementos pertenecientes a la matriz del hamiltoniano efectivo de una sola partícula (hamiltoniano de Kohn-Sham) son calculados en el conjunto base de ondas planas, la matriz resultante es diagonalizada [6]. A cada valor propio $\epsilon^{n,\vec{k}}$ corresponde un vector propio $\left[c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} \right]_{P \times 1}$ con P valores para $c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$. De hecho, existe un número infinito de vectores propios ya que la multiplicación de cualquier vector propio por un número entero da como resultado otro vector propio. Este grado de libertad es utilizado para normalizar la función (2.24).

¹Las ondas planas son funciones propias de un hamiltoniano con potencial igual a cero.

Ahora bien, hemos buscado el valor propio $\epsilon^{n,\vec{k}}$ de $\psi_{\vec{k}}^n$, y hemos encontrado P valores propios, cada uno con su propio conjunto de coeficientes y cada uno describiendo una función propia $\psi_{\vec{k}}^n$ diferente. Cada función propia está caracterizada por n y \vec{k} . La ecuación (2.24) se aplica para todas las soluciones con el mismo vector \vec{k} . Entonces, en todas estas funciones propias n , la cual no aparece de manera explícita en las ecuaciones, debe ser diferente [6], [1]. Hemos encontrado P diferentes funciones propias con el mismo vector \vec{k} pero diferente índice de banda.

El proceso debe ser repetido para tantos puntos \vec{k} como sean necesarios para representar correctamente la primer zona de Brillouin o zona irreducible.

El número de ondas planas necesario es determinado por la longitud más pequeña que haya que describir en el espacio real. Es posible demostrar que para describir correctamente la parte cercana al núcleo, entre 0 y el mínimo 0.1 Å, proveniente de la parte radial de la función de onda 3s en el calcio, se necesitarían alrededor de 10^8 ondas planas. Esto requiere la diagonalización de varias matrices de $10^8 \times 10^8$, que se encuentra fuera de la capacidad de cómputo actual [6].

La parte más oscilante de una función de onda es la región que se encuentra más cercana al núcleo, debido a que el potencial en esta región es muy fuerte. Esta región es sin embargo, prácticamente independiente de las interacciones de interés químico que ocurren en la región de valencia, por lo que estos electrones no se comportan de manera muy diferente a como lo harían en un átomo que se encuentra libre. Es posible entonces, reemplazar el potencial real en esta región por un pseudopotencial construido para evitar variaciones de la función de onda dentro del átomo, y así, necesitar una menor cantidad de ondas planas. En las regiones más externas, este pseudopotencial se convierte de manera continua en el potencial real por lo que la región de valencia no es afectada.

Las dos características principales para la construcción de un buen pseudopotencial son la suavidad y la transferibilidad. Un pseudopotencial es llamado suave cuando requiere poca cantidad de ondas planas. En otros casos puede ser incluso ultrasuave

cuando la cantidad de ondas planas requerida es muy pequeña. Un pseudopotencial es, entonces, suave cuando la función de onda no oscila demasiado en la región cercana al núcleo en un ambiente específico dado por algún elemento. Un pseudopotencial transferible es aquel que puede ser utilizado en cualquier ambiente en el cual pueda encontrarse un elemento, dígame sólido, molécula, superficie, cluster, metal, aislante, etc. Los buenos pseudopotenciales son los que poseen estas dos características.

2.1.4. El método APW

A pesar de que el método de pseudopotenciales es bastante eficiente, ¿que podríamos hacer si estuviésemos interesados en información contenida en la región cercana al núcleo? El conjunto base tiene que ser más eficiente, sin caer en la parcialidad. El método de *ondas planas aumentado* (augmented plane wave, APW), propuesto por J.C. Slater [21], es el primer conjunto base con estas características. Es importante mencionar que el método APW es, en teoría más exacto que los utilizados hoy en día siendo también, desafortunadamente, lento en comparación a los métodos utilizados actualmente como LAPW. Desde luego, APW es la base del desarrollo de los métodos utilizados actualmente, LAPW y APW+lo.

Las ideas presentadas para el método de pseudopotenciales son las mismas que llevan al desarrollo del conjunto base APW. En la región lejana al núcleo, los electrones se comportan prácticamente como electrones libres, los cuáles son descritos mediante ondas planas. En la región cercana al núcleo, los electrones se comportan muy parecido a como lo harían si estuvieran en un átomo libre, siendo descritos de manera eficiente por funciones de onda atómicas. El espacio es, entonces, dividido en dos regiones. Una región S_α que es la perteneciente a una esfera con radio R_α alrededor de cada átomo, donde α es un indicador para marcar a los diferentes átomos (cada átomo en la celda deberá poseer su propio indicador). La esfera mencionada anteriormente es llamada *esfera de muffin tin*, y la región ocupada por esta esfera es llamada *región de muffin tin*. La región faltante I que se encuentra fuera de las esferas es llamada *región intersticial*.

Es importante mencionar que el radio de *muffin tin* R_α es arbitrario y, a base infinita, no afecta la solución. Una onda plana aumentada (APW) utilizada en la expansión de $\psi_{\vec{k}}^n$ está definida como:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_\ell^\alpha(r', E) Y_m^\ell(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.27)$$

En (2.27) \vec{k} , \vec{K} y \vec{r} conservan el mismo significado, V es el volumen de la celda unitaria. El conjunto base APW depende, como el conjunto base de ondas planas, del vector \vec{k} . La posición dentro de las esferas está dado con respecto al centro de cada esfera por $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$ (ver figura 2.1). La longitud de \vec{r}' es r' , y los ángulos θ' y ϕ' que

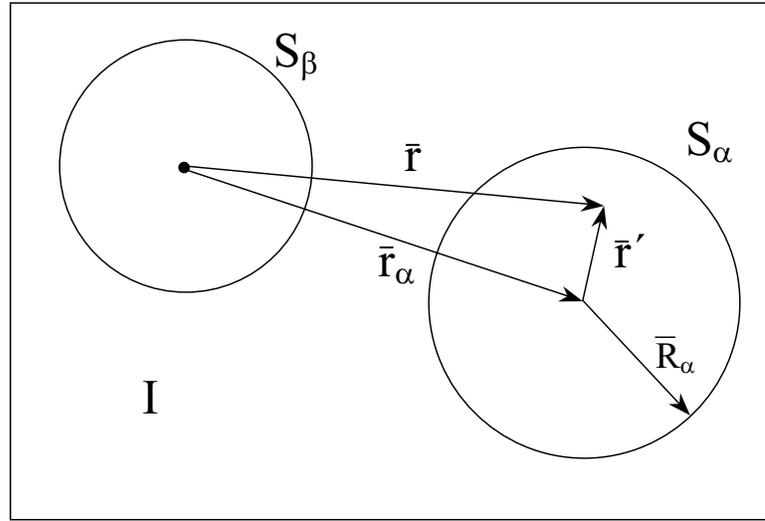


Figura 2.1: Representación de la esfera de muffin tin y el espacio intersticial [6].

especifican la dirección de \vec{r}' en coordenadas esféricas son indicadas como \hat{r}' . La función $Y_m^\ell(\hat{r}')$ representa armónicos esféricos. $A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ son parámetros indeterminados aún, así como lo es E , teniendo este último unidades de energía. u_ℓ^α son soluciones a la parte radial de la ecuación de Schrödinger para un átomo α libre, que se encuentra a la energía E . Para un verdadero átomo libre, la cuantización de la energía E surge debido a la condición a la frontera en donde $u_\ell \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow \infty$. En APW, las

funciones radiales u_ℓ son utilizadas solamente dentro de la región de muffin tin, por lo que su comportamiento a la frontera no es importante para nosotros; nunca serán utilizadas en esa región. Entonces, el requerimiento de cuantización, y por tanto el conjunto discreto de energías, desaparece también. Por ello, es posible encontrar una solución numérica para cualquier E . En realidad, las funciones u_ℓ^α no corresponden a nada físico. Estas funciones son sólo parte de la función del conjunto base, no son la función propia en sí. Además, ya que son parecidas a como sería la verdadera función propia en esa región del cristal, su desempeño como función base será muy eficiente.

La energía cinética no estaría definida en ciertos puntos si la función propia fuera discontinua. Por esto, es imperativo que la onda plana que se encuentra fuera de la esfera de muffin tin sea igual, en valor, a la función dentro de la esfera sobre la superficie completa de la misma. Para lograr esto, expandimos la onda plana en armónicos esféricos alrededor del origen de la esfera del átomo α :

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha} \sum_{\ell,m} i^\ell j_\ell(|\vec{k} + \vec{K}| |\vec{r}'|) Y_m^{\ell*}(\vec{k} + \vec{K}) Y_m^\ell(\hat{r}'), \quad (2.28)$$

en donde j_ℓ es la función de Bessel de orden ℓ . Haciendo que (2.28) sea igual a la parte ℓm de la ecuación (2.27) en la frontera de la esfera donde $\vec{r}' = \vec{R}_\alpha$, conlleva a:

$$A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} = \frac{4\pi i^\ell e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_\ell^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_\ell(|\vec{k} + \vec{K}| R_\alpha) Y_m^{\ell*}(\vec{k} + \vec{K}). \quad (2.29)$$

La ecuación (2.29) define a $A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ de manera única aparte del valor propio E aún indeterminado. En principio, existe un número infinito de términos en la serie de la ecuación (2.28), por lo que tendríamos que utilizar un número infinito de coeficientes $A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ para generar la igualdad. En la práctica, truncaremos la serie a un valor ℓ_{max} . Para un ℓ_{max} dado, $Y_m^{\ell_{max}}(\theta, \phi)$ puede tener como máximo $2\ell_{max}$ nodos a lo largo de algún círculo (por ejemplo cuando $\theta = 0 \rightarrow 2\pi$ para ϕ dado) de la esfera α . Esto expresado en nodos por unidad de longitud es:

$$\frac{2\ell_{max}}{2\pi R_\alpha} = \frac{\ell_{max}}{\pi R_\alpha}.$$

Si una onda plana tiene que coincidir con esto, deberían existir ondas planas con un número similar de nodos por unidad de longitud. La onda plana con el periodo más corto $2\pi/K_{max}$ tiene

$$\frac{2}{\pi/K_{max}} = \frac{K_{max}}{\pi}$$

nodos por unidad de longitud. El *cut-off* para las ondas planas (K_{max}) y para las funciones angulares (ℓ_{max}) son comparables si el número de nodos por unidad de longitud es idéntico. Esta necesidad conlleva a la condición:

$$R_{\alpha}K_{max} = \ell_{max} \quad (2.30)$$

de la cual es posible determinar un buen valor para ℓ_{max} dado un K_{max} o viceversa. Con un valor finito dado para ℓ_{max} , la igualdad de cada onda plana aumentada con la función angular en el borde de la esfera no será perfecta, pero suficiente para trabajar de manera eficiente.

Ahora, es posible observar que una onda plana aumentada $\phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E)$ de la ecuación (2.27) es una función oscilante que se desplaza a través de la celda unitaria. Cuando ésta encuentra un átomo, el comportamiento oscilatorio es cambiado por un comportamiento más complejo dentro de la esfera de muffin tin de ese átomo. Gracias al conjunto de coeficientes $A_{\ell_{max}m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ que es diferente para cada átomo, las dos partes correspondientes a la ecuación (2.27) se igualan correctamente en sus valores fuera y dentro de la esfera.

Con toda la información hasta ahora dada, aún no es posible que utilicemos ondas planas aumentadas como conjunto base ya que el parámetro E no ha sido establecido. Para describir correctamente un estado propio $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ mediante APW, uno tiene que establecer el parámetro E igual al valor propio o banda de energía $\epsilon_{\vec{k}}^n$ del mismo estado. Dado que este valor es el que estamos tratando de determinar, estamos forzados a comenzar con un valor estimado para $\epsilon_{\vec{k}}^n$ y tomarlo como E . Ahora podemos determinar las ondas planas aumentadas, y construir los elementos matriciales hamiltonianos y de traslape. La ecuación secular es determinada, y nuestra propuesta para $\epsilon_{\vec{k}}^n$ debe ser una raíz de la misma. Generalmente no lo será por lo que intentaremos con una segunda propuesta. Debido a este nuevo valor para E , las ondas planas aumentadas así como

todos los elementos matriciales deben ser determinados de nuevo. Con la ayuda de algoritmos de obtención de raíces, el proceso iterativo continuará hasta encontrar una raíz, digamos $\epsilon_{\vec{k}}^{(n=1)}$. Entonces el proceso entero comienza de nuevo para $\epsilon_{\vec{k}}^{n=2}$, etc.

En la práctica, un menor valor de K_{max} en comparación con ondas planas simples y pseudopotenciales es necesario para tener suficiente exactitud en APW. Esto podría sugerir que APW es más rápido que el método de pseudopotenciales. Sin embargo, con un conjunto base de ondas planas, P valores propios son encontrados por diagonalización, mientras que en APW, se requiere una diagonalización para cada valor propio. Esto hace que el método APW sea inherentemente más lento que el método de pseudopotenciales pero mucho más exacto.

2.1.5. El método LAPW

2.1.5.1. El método LAPW convencional

El problema con el método APW era que la función $u_{\ell}^{\alpha}(r', E)$ tenía que ser construida con el valor propio $E = \epsilon_{\vec{k}}^n$ aún desconocido del estado propio buscado. El *método de ondas planas linealizadas* (LAPW) permite recuperar a $u_{\ell}^{\alpha}(r', \epsilon_{\vec{k}}^n)$ de cantidades conocidas. Si hemos evaluado u_{ℓ}^{α} en alguna energía E_0 , podemos realizar una expansión en series de Taylor para encontrar u_{ℓ}^{α} evaluado en energías no muy alejadas del valor original E_0 :

$$u_{\ell}^{\alpha}(r', \epsilon_{\vec{k}}^n) = u_{\ell}^{\alpha}(r', E_0) + (E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n) \underbrace{\frac{\partial u_{\ell}^{\alpha}(r', E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0}}_{\dot{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_0)} + O(E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n)^2. \quad (2.31)$$

La definición del método LAPW se forma sustituyendo los dos primeros términos de la expansión (2.31) en la ecuación correspondiente a APW para un valor dado de E_0 . El precio de esto es la introducción de un nuevo coeficiente indeterminado $B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$

correspondiente a la diferencia de energía ($E_0 - \epsilon_k^n$), la cual es desconocida.

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} \left(A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_0) + B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_0) \right) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.32)$$

Para poder determinar $A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ y $B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$, es necesario que en la frontera de la esfera, la función dentro de la misma iguale a la onda plana en valor y pendiente. Esto puede ser realizado utilizando una expresión parecida a la (2.28) y su derivada radial. Con ello tenemos un sistema de dos ecuaciones y dos incógnitas, del cual podemos obtener el valor para los coeficientes.

La ecuación (2.32) no es la definición final de LAPW. Si se quisiera describir un estado propio ψ_k^n que posee un caracter predominantemente p ($\ell = 1$) para un átomo α , sería conveniente escoger E_0 cerca del centro de la banda p . Así, el término cuadrático de la expansión (2.31) continuaría siendo despreciable, justificando que la misma expansión pueda ser truncada en el término lineal. Tomando en cuenta el mismo argumento para los demás estados s , d , y f en cada átomo, no deberíamos escoger un valor universal E_0 sino un conjunto de valores convenientemente escogidos de $E_{1, \ell}^{\alpha}$ hasta $\ell = 3$. Para valores de ℓ mayores, un valor constante puede ser utilizado. La definición final de LAPW es entonces,

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} \left(A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1, \ell}^{\alpha}) + B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1, \ell}^{\alpha}) \right) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.33)$$

Con los valores $E_{1, \ell}^{\alpha}$ dados, las funciones base pueden ser calculadas. El mismo procedimiento que el descrito para el conjunto base de ondas planas puede ser utilizado. Una diagonalización generará P valores de energía para un vector \vec{k} dado.

La exactitud del conjunto base de ondas planas está determinado por K_{max} . Para el conjunto base APW o LAPW, el criterio no es el mismo. Existe otra cantidad que nos permitirá juzgar la exactitud del conjunto base: el producto $R_{\alpha}^{min} K_{max}$ entre el radio de muffin tin más pequeño y K_{max} . Si el radio de muffin tin más pequeño es incrementado,

el punto más cercano que puede encontrar una onda plana se aleja del núcleo. En este escenario, una menor cantidad de ondas planas serán necesarias para describir el espacio intersticial faltante. K_{max} puede ser reducido, y para obtener exactitud comparable el producto $R_{\alpha}^{min} K_{max}$ debe mantenerse constante. Reduciendo K_{max} significa reducir el tamaño de las matrices y bajar el costo computacional de la diagonalización, por ello, un valor más grande de R_{α}^{min} puede reducir de manera significativa el tiempo de cálculo. Sin embargo, R_{α}^{min} no puede ser demasiado grande, ya que los armónicos esféricos no pueden describir de manera adecuada las funciones de onda en la región más alejada del núcleo.

Comparado al conjunto base de ondas planas, el conjunto base LAPW puede ser mucho más pequeño. Por lo que LAPW puede ser dos o tres veces más rápido que el conjunto base de ondas planas. Finalmente, otros aspectos hacen que el método LAPW sea más lento, por lo que es comparable en rapidez al método de ondas planas.

2.1.5.2. LAPW con orbitales locales (LAPW+LO)

Hasta ahora no se ha establecido cuáles son los estados electrónicos calculados mediante LAPW. Por ejemplo, no tendría sentido calcular el orbital 1s del Fe en la estructura bcc-Fe. Los electrones más cercanos al núcleo se encuentran muy enlazados al mismo, por lo que estos electrones se comportarán prácticamente como lo hacen en un átomo libre de Fe. Estos estados son llamados *estados de core*. Si el electrón no participa directamente en el enlace químico se trata, entonces, de un estado de core. Los estados de core deben de estar contenidos enteramente en la esfera de muffin tin. Los estados que se encuentran fuera de la esfera de muffin tin son llamados estados de valencia. Los estados de valencia participan directamente en el enlace químico y son los que deben ser calculados con LAPW. Los estados de core son tratados como si estuvieran en átomos libres, pero sujetos al potencial debido a los estados de valencia.

Con la definición de estados de valencia y de core antes mencionada, es frecuente que encontremos dos estados de valencia que posean el mismo número cuántico ℓ

pero diferente número cuántico n . Por ejemplo, un átomo Fe en la estructura bcc-Fe tendrá una pequeña contribución de carácter $4p$ a los estados de valencia que se encuentran $0.2 Ry$ por debajo del nivel de Fermi. Pero los estados $3p$ que se encuentran $4.3 Ry$ por debajo del nivel de Fermi no se encuentran del todo confinados al core. En esta situación, se torna complicada y poco clara la elección de $E_{1,(\ell=1)}^{Fe}$: ¿sería conveniente un valor cercano a $3p$, a $4p$, o un valor intermedio tal vez? Ninguna de estas opciones es la óptima. El problema se soluciona agregando otro tipo de función base al conjunto LAPW, llamado *orbital local* (LO, por sus siglas en inglés). Un orbital local se define como:

$$\phi_{\alpha,LO}^{\ell m}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ \left(A_{\ell m}^{\alpha,LO} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) + B_{\ell m}^{\alpha,LO} \dot{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) + C_{\ell m}^{\alpha,LO} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{2,\ell}^{\alpha}) \right) Y_{\ell}^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.34)$$

Un orbital local está definido para un conjunto de números ℓ y m en particular, y para un átomo α en específico. Un orbital local lleva ese nombre ya que tiene un valor nulo en la región intersticial y en las esferas de muffin tin de otros átomos. En la esfera de muffin tin del átomo α los $u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha})$ y $\dot{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha})$ utilizados para la base LAPW son usados también para la nueva base de orbitales locales, con una energía de linealización $E_{1,\ell}^{\alpha}$ apropiada para el más alto de los dos estados de valencia ($4p$ en bcc-Fe). El comportamiento del estado de valencia más bajo, el cual posee un comportamiento parecido al encontrado en un átomo libre, es abrupto a la energía $E_{2,\ell}^{\alpha}$. Una simple función radial $u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{2,\ell}^{\alpha})$ evaluada a esa misma energía será suficiente para describir este comportamiento pronunciado. Los orbitales locales no están conectados de ninguna manera a las ondas planas en la región intersticial, así que no dependen de \vec{k} ni de \vec{K} . Los coeficientes $A_{\ell m}^{\alpha,LO}$, $B_{\ell m}^{\alpha,LO}$ y $C_{\ell m}^{\alpha,LO}$ son determinados requiriendo la normalización del LO, un valor de cero y una pendiente igual a cero en la frontera de la esfera de muffin tin. El orbital local no posee valor alguno fuera de la esfera de muffin tin. La adición de orbitales locales incrementa el tamaño del conjunto base LAPW. Este incremento es pequeño en comparación a la exactitud que se adquirirá gracias a la inserción de orbitales locales.

2.1.6. El método APW con orbitales locales (APW+lo)

2.1.6.1. El conjunto base APW+lo

El problema con el método APW fue su dependencia con la energía dentro del conjunto base. Esta dependencia fue removida dentro del método LAPW+LO, pagando el precio con un conjunto base más grande gracias al método LAPW en sí mismo y la adición de orbitales locales (LO). En el método APW + lo ahora descrito, el conjunto base es independiente de la energía y conservará el mismo tamaño del conjunto base APW. Este método combina las características aceptables del APW y el LAPW+LO.

El conjunto base APW+lo contiene dos tipos de funciones. La primera función es un conjunto de ondas planas aumentadas evaluadas a un conjunto de energías fijas $E_{1,\ell}^\alpha$:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell,m} A_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.35)$$

Sabemos que si las energías a la cual se evalúa la ecuación (2.35) permanecen fijas, el conjunto base no describe bien a las funciones propias. Es entonces por lo que el conjunto base es aumentado con un segundo tipo de funciones. Estos son orbitales locales, diferentes a los utilizados en el método LAPW. Es por ello que estos orbitales son abreviados como “lo”. Su definición particular es:

$$\phi_{\alpha,lo}^{\ell m}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ \left(A_{\ell m}^{\alpha,lo} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) + B_{\ell m}^{\alpha,LO} \dot{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) \right) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.36)$$

El conjunto de energías $E_{1,\ell}^{\alpha}$ usado para el conjunto base correspondiente APW es utilizado. Los coeficientes $A_{\ell,m}^{\alpha,lo}$ y $B_{\ell,m}^{\alpha,lo}$ son determinados por normalización, y requiriendo que el orbital local tenga un valor de cero en la frontera (mas no en pendiente) de la esfera de muffin tin. De esta manera, ambos tipos de funciones (APW y lo), son continuas en la frontera de la esfera, pero con su primera derivada discontinua.

Para la obtención de resultados con mayor exactitud, el conjunto base APW+lo requiere un tamaño comparable al método APW ($K_{max} \approx 3.5 \text{ a.u.}^{-1}$, $P \approx 130$). Este

valor es menor al presentado utilizando el conjunto base LAPW+LO ($K_{max} \approx 4 \text{ a.u.}^{-1}$, $P \approx 200$). Aún así, en APW+lo se obtienen P valores propios por cada diagonalización, como ocurre en LAPW+LO.

2.1.6.2. Conjunto base mixto: LAPW/APW+lo

La razón por la que LAPW necesita un mayor K_{max} radica en los estados que resultan complicados para su cálculo en LAPW: estados de valencia d y f ; y estados en átomos que tienen una esfera de muffin tin mucho más pequeña que las demás esferas en la celda unitaria.

Es ventajoso utilizar APW+lo para esos estados, y utilizar LAPW para todos los demás estados. Usando APW+lo para un estado significa que por cada átomo $2\ell+1$ orbitales locales son añadidos al conjunto base. Esto implica que el conjunto base APW+lo será considerablemente más grande que LAPW para un mismo valor de $R_{\alpha}^{min} K_{max}$. Esto es compensado por el hecho de que se necesita un menor valor de $R_{\alpha}^{min} K_{max}$ para obtener resultados más exactos, sin embargo, es conveniente usar las funciones base extras sólo en los lugares en donde son útiles. Este enfoque lleva a un conjunto base mixto LAPW/APW+lo. Para todos los átomos α y valores de ℓ , la ecuación (2.32) es utilizada. Para uno o más átomos α_0 ($r \in S_{\alpha_0}$) y una o más ℓ_0 , la ecuación (2.35) es utilizada. Los orbitales locales $\phi_{\alpha_0}^{\ell_0 m}$ correspondientes, según (2.36), son luego añadidos al conjunto base. Tal conjunto base es la opción recomendada en WIEN2K.

2.1.6.3. APW+lo con orbitales locales (APW+lo+LO)

Con las funciones base de APW+lo, el mismo problema con los estados de semi-core son encontrados, al igual que en LAPW. Este problema es remediado de la misma manera, añadiendo orbitales locales (LO). La definición de un orbital local para APW+lo es:

$$\phi_{\alpha,LO}^{\ell m}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ \left(A_{\ell m}^{\alpha,LO} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) + C_{\ell m}^{\alpha,LO} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{2,\ell}^{\alpha}) \right) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.37)$$

En contraste con los LO para LAPW, en (2.37) no hay derivada de la parte radial u_l^α . Los coeficientes $A_{lm}^{\alpha,LO}$ y $C_{lm}^{\alpha,LO}$ son determinados requiriendo la normalización del LO y un valor de cero (mas no pendiente cero) en la frontera de la esfera.

2.2. Validación del método: superficie de litio

Con el objetivo de validar el método teórico, hemos estudiado la superficie de litio con orientación (001). Existen dos razones para la realización de este cálculo. El primer objetivo es la obtención de una metodología para el cálculo y modelado de superficies. El segundo objetivo es la comprobación de una hipótesis: una superficie de mayor tamaño y su comparación con la supercelda asociada arrojará mejores resultados. Es por ello que se han preparado tres superficies de litio: las dos primeras están reducidas por simetría y solo difieren en el vacío que poseen en la dirección z . La tercera superficie no ha sido reducida por simetría. Nosotros pensamos que al comparar la superficie más grande con su supercelda asociada, los errores numéricos serán similares en ambos, obteniendo así buenos valores surgidos de la comparación, es decir, los errores se eliminarán al restar, por ejemplo, energías. El procedimiento que llevamos a cabo para el cálculo de la superficie metálica de litio se describe a continuación.

2.2.1. Procedimiento

Optimización de los parámetros de red. Como primer paso fue necesario el cálculo de las propiedades de la celda unitaria del litio. Realizamos una optimización de la estructura cristalina mediante la variación de los parámetros de red buscando un mínimo en la energía total.

Creación de la superficie. Se crearon tres diferentes superficies para su análisis posterior. Para crear las superficies con orientación (001), en la supercelda generada se agregó un vacío en la dirección z . La tabla 2.1 muestra las características de las tres superceldas generadas. La figura 2.2 muestra la estructura de cada una de las superficies

generadas. El criterio de convergencia para las superficies fue con respecto a las fuerzas entre los átomos, establecido en $1 \text{ mRy}/a.u.$, el cual fue establecido para obtener un buen hessiano inicial para la optimización de cada superficie.

Tabla 2.1: Características de las tres superficies generadas.

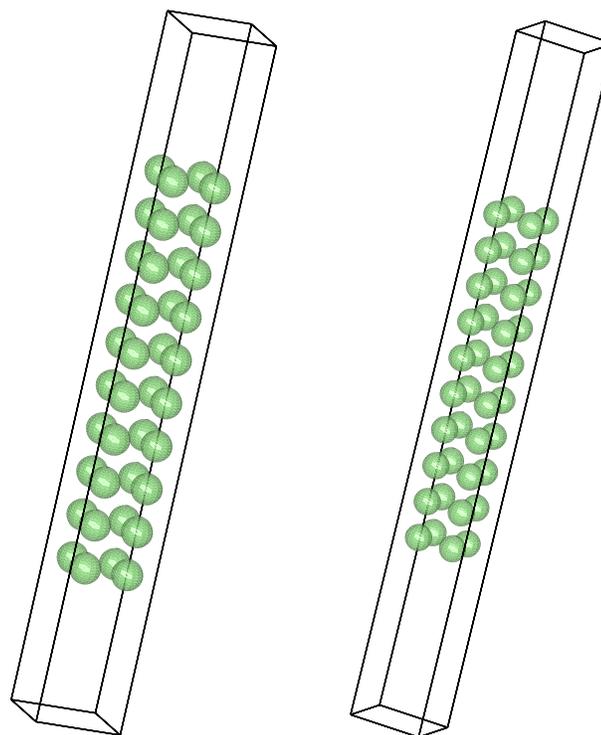
	Superficie 1	Superficie 2	Superficie 3
Celdas en x	1	1	2
Celdas en y	1	1	2
Celdas en z	5	5	5
Tipo de red	P	P	P
Vacío en z (a.u.)	20	30	20

Creación de la supercelda. Con el objetivo de tener una energía comparable a la superficie 3, la cuál es la de mayor tamaño, y así eliminar errores con respecto al cálculo numérico, se creó una supercelda con las mismas características que la superficie 3 (ver tabla 2.1). La figura 2.3 muestra la estructura de la supercelda generada.

Optimización de la superficie. Según los resultados obtenidos se buscó la optimización de la geometría en la superficie 3. La optimización busca la minimización de las fuerzas entre átomos moviendo la posición interna de los átomos, y encontrando las posiciones de equilibrio.

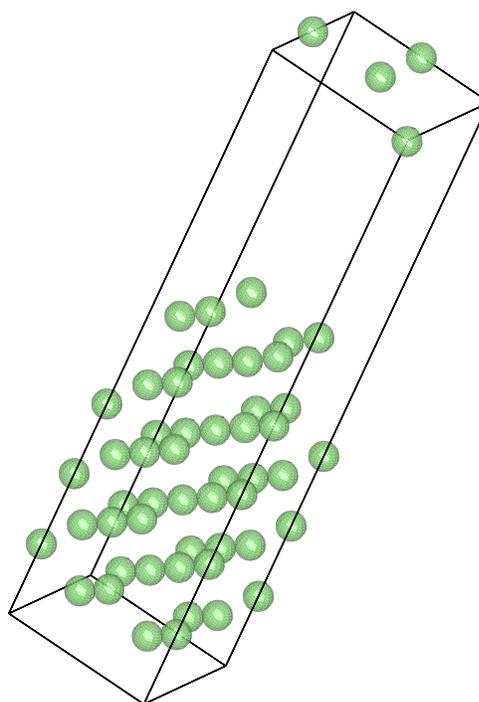
2.2.2. Litio BCC

La celda convencional unitaria para el litio es la cúbica centrada en el cuerpo (BCC), la cual es mostrada en la figura 2.4. La figura 2.5 muestra a la energía total electrónica como función del parámetro de red en la estructura BCC del litio. Un coeficiente de correlación $R^2 = 0.9994$ fue obtenido, por lo que la curva está representada de manera



(a) Estructura de la superficie 1.

(b) Estructura de la superficie 2.



(c) Estructura de la superficie 3.

Figura 2.2: Estructura de las superficies de litio.

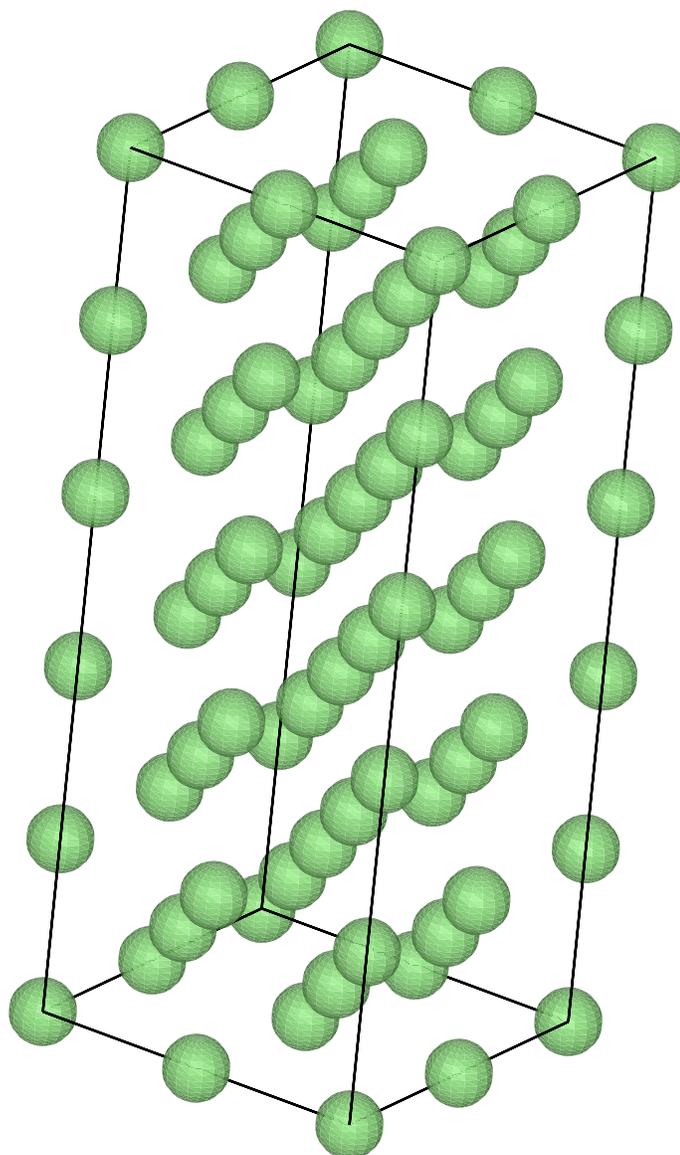


Figura 2.3: Estructura de la supercelda de litio.

aceptable por la ecuación:

$$E = -14.54153 - 0.15481a + 0.01192a^2. \quad (2.38)$$

El mínimo de la ecuación (2.38) fue calculado, mostrándose el resultado en la tabla 2.2. El resultado que hemos obtenido muestra un error porcentual de 1.95 con respecto al parámetro de red experimental. Este error es aceptable, por lo que todos los resultados posteriores fueron realizados a partir del parámetro de red obtenido mediante esta optimización.

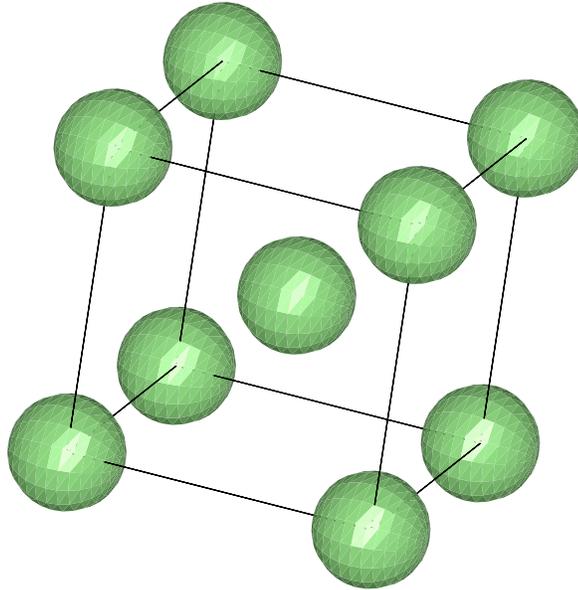


Figura 2.4: Estructura BCC en el litio.

Tabla 2.2: Resultado de la optimización de los parámetros de red para el litio BCC.

$a = b = c$ optimizado (a.u.)	$a = b = c$ experimental (a.u.)	Error
6.504202	6.632940	1.95 %

La figura 2.6 muestra la estructura de bandas calculada. Esta figura muestra la estructura de bandas típica de un metal alcalino, es decir, electrones libres. La figura

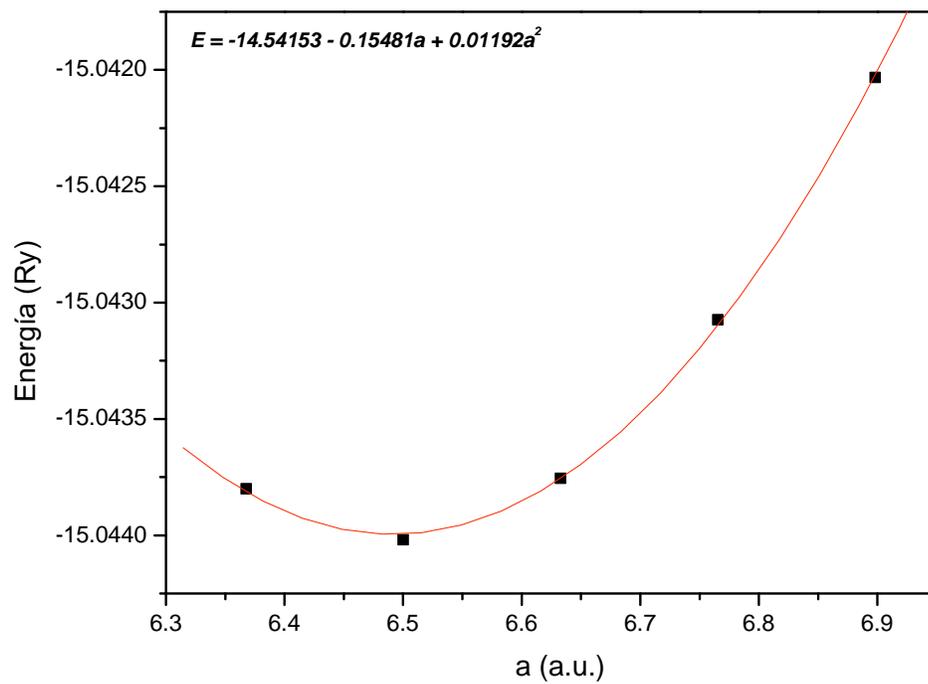
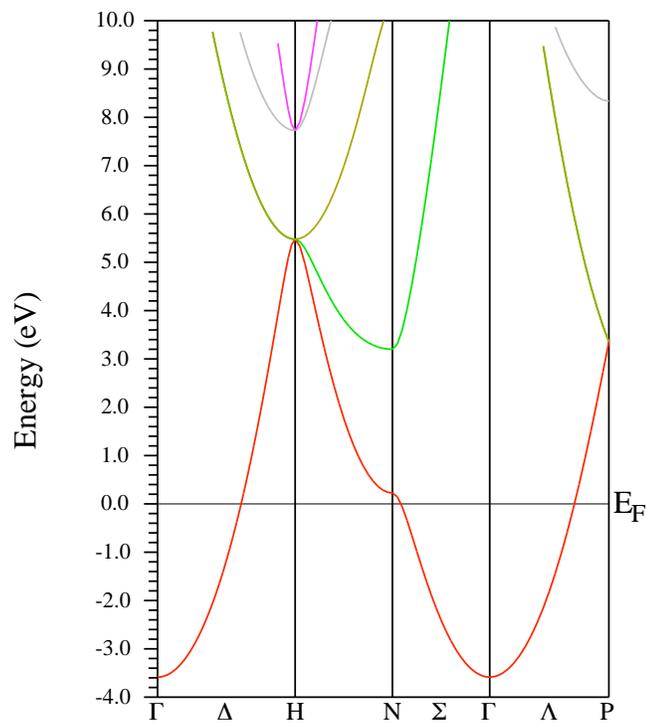
Figura 2.5: Curva de E_T como función de a para el litio BCC.

Figura 2.6: Estructura de bandas calculada para el litio BCC.

muestra que las energías permitidas para los electrones sobrepasan la banda de valencia hacia la banda de conducción de manera continua. Este comportamiento es el de un metal alcalino, por lo que esta figura valida los cálculos realizados. La figura 2.7, correspondiente a la densidad de estados total, es, de la misma manera, muy importante ya que muestra el mismo resultado que previamente hemos mencionado (electrones libres) mediante una gráfica de densidad de estados. Esta figura muestra claramente la continuidad de la energía, no muestra discontinuidades a partir de la energía de Fermi (E_F). Esto se observa en las tres DOS graficadas, figuras 2.7, 2.8 (DOS parcial s) y 2.9 (DOS parcial p). Observando la figura 2.7, podemos decir que la principal contribución a la densidad de estados total (figura 2.7) es por estados de tipo s , como es de esperarse.

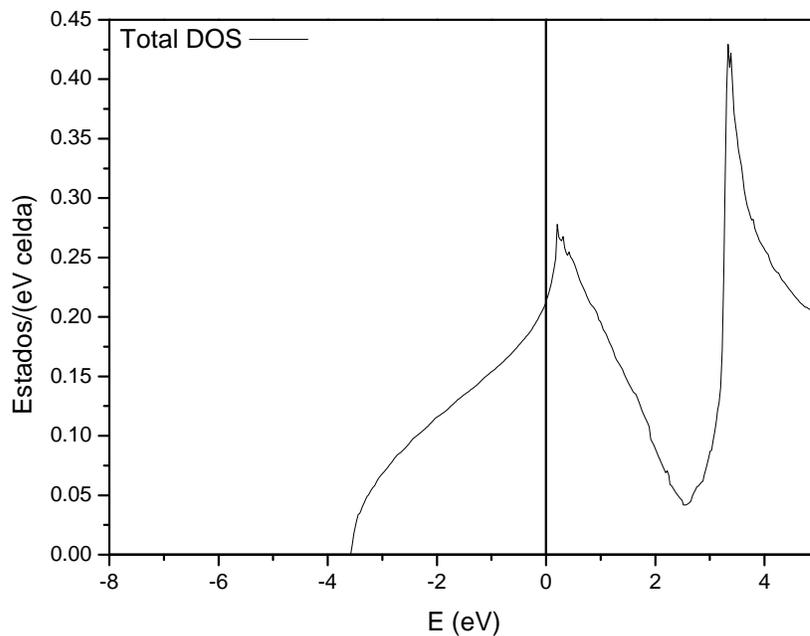
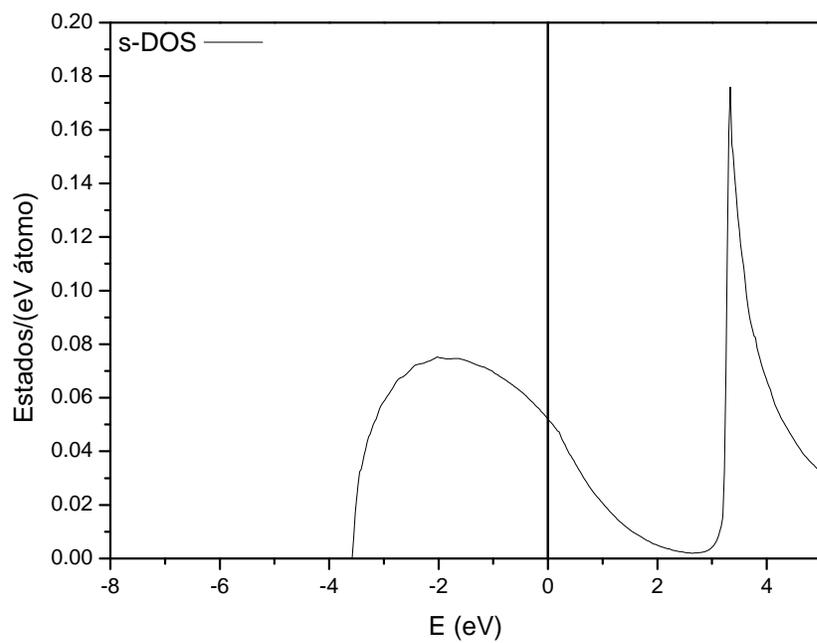
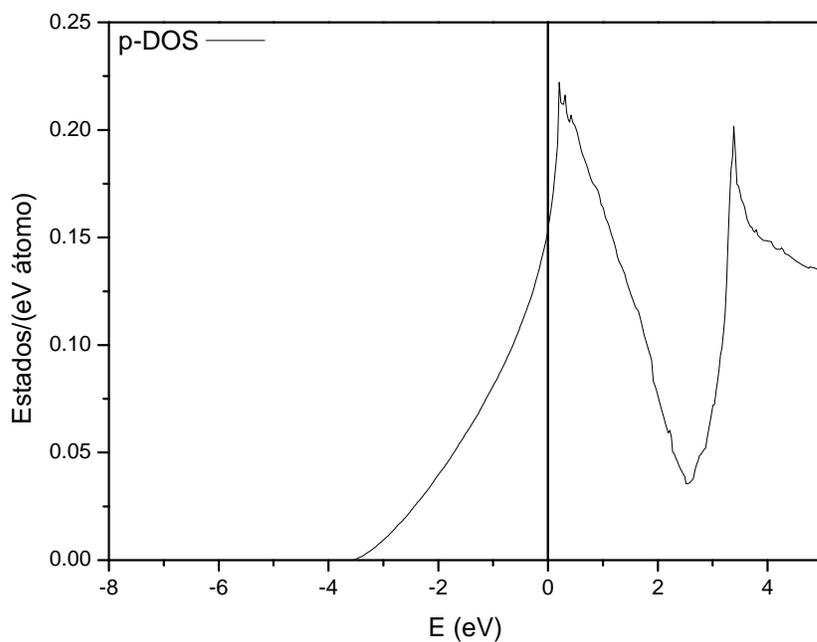


Figura 2.7: Densidad de estados total, celda BCC.

Figura 2.8: Densidad de estados parcial s , celda BCC.Figura 2.9: Densidad de estados parcial p , celda BCC.

2.2.3. Supercelda

El objetivo de la creación de la supercelda con cuarenta átomos fue la comparación directa con la superficie 3, que posee también cuarenta átomos. La estructura correspondiente se muestra en la figura 2.10. La tabla 2.3 contiene los principales resultados de la investigación que hemos realizado, en ella se pueden observar las características y los cálculos relacionados con la supercelda de 40 átomos. Con respecto a la densidad de estados graficada, la DOS total de la supercelda de litio (figura 2.11) debería mostrar a la figura 2.7 escalada por un factor de cuarenta, ya que la supercelda posee cuarenta átomos. El escalamiento perfecto es imposible de observar debido a que el error numérico con respecto a energías absolutas juega un papel muy importante en nuestros cálculos, sobre todo para las estructuras de mayor tamaño. Sabemos que la exactitud numérica en cálculos de esta naturaleza se degrada mientras aumenta el tamaño del problema.

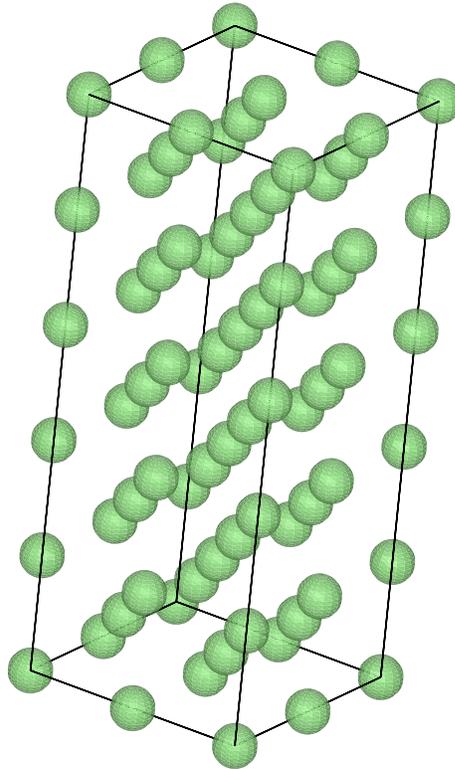


Figura 2.10: Estructura de la supercelda de litio.

La figura 2.12 representa la DOS total por átomo en la supercelda, y por ello observamos que, efectivamente, la única diferencia con la figura 2.11 es la cantidad de estados. Como consecuencia, la figura 2.12 debería ser igual a la correspondiente en la estructura BCC (figura 2.7). En cambio, observamos dos gráficas que muestran tendencias similares, pero que no son iguales. La principal diferencia entre las dos figuras es la presencia de una mayor cantidad de picos en la figura 2.12, sobre todo en la región de $-4 eV$ hasta la energía de Fermi. De manera similar ocurre para los estados s y p para la supercelda, figuras 2.13 y 2.14 respectivamente. La presencia de estos picos se puede explicar gracias al desdoblamiento de estados p en la supercelda. La supercelda ha perdido simetría de inversión, provocando el desdoblamiento de estados p .

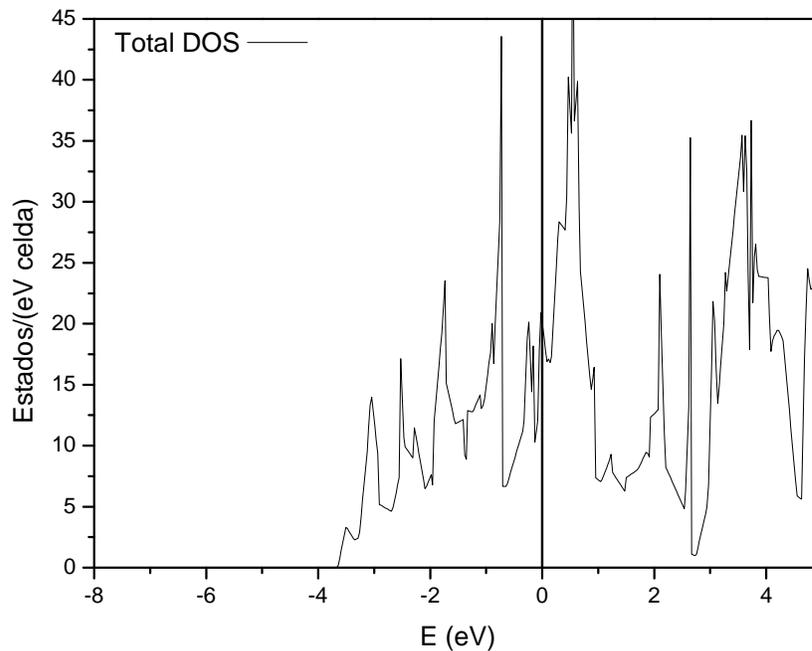


Figura 2.11: Densidad de estados total, supercelda de litio.

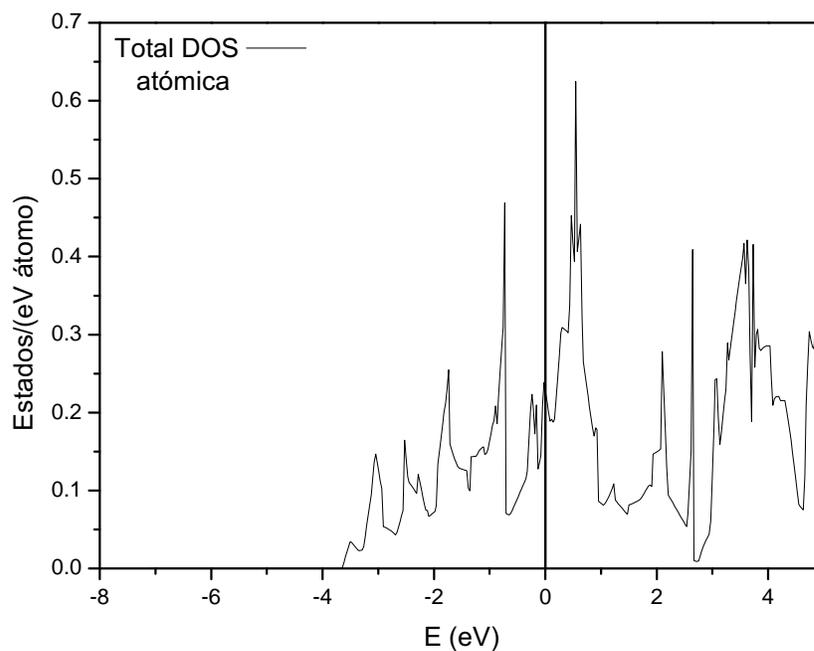


Figura 2.12: Densidad de estados total para un átomo en la supercelda de litio.

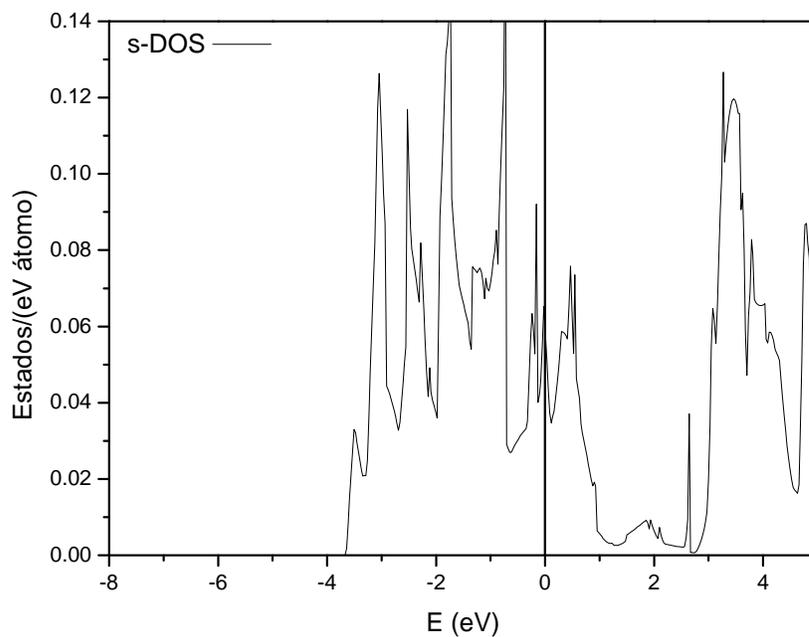


Figura 2.13: Densidad de estados parcial s para un átomo en la supercelda de litio.

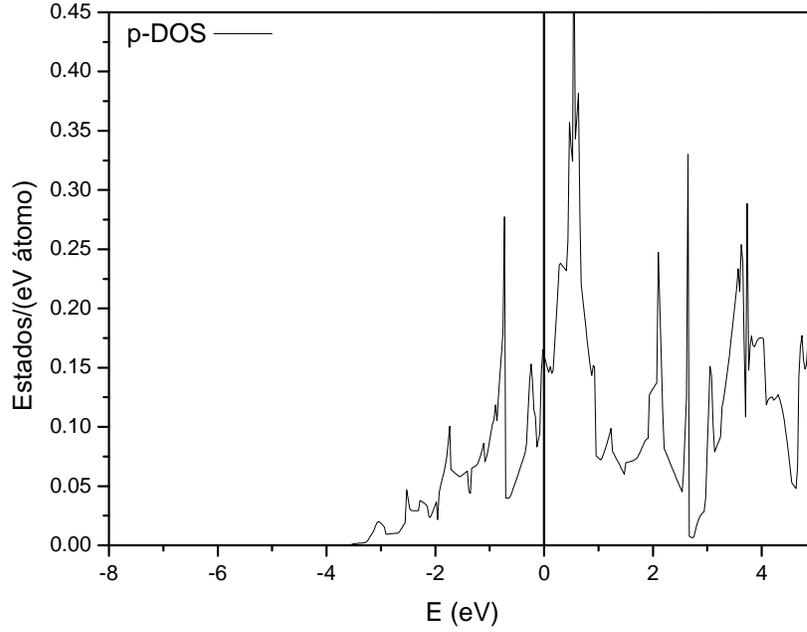


Figura 2.14: Densidad de estados parcial p para un átomo en la supercelda de litio.

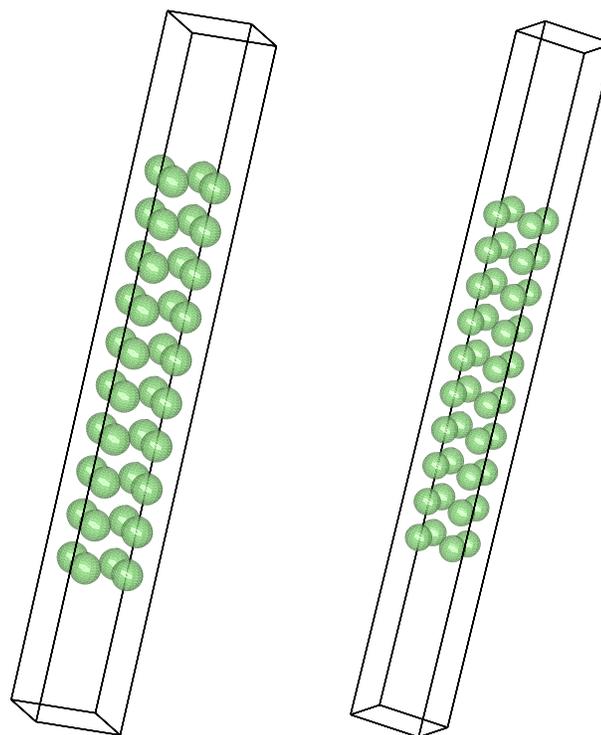
2.2.4. Superficies

Las estructuras para las superficies 1, 2 y 3 se muestran en las figuras 2.15(a), 2.15(b) y 2.15(c) respectivamente. En estas figuras se puede observar que las superficies 1 y 2 son de simetría reducida mientras que la superficie 3 no lo es. La tabla 2.3 contiene los principales resultados de la investigación que hemos realizado, mostrando energías de generación de superficie para las tres superficies que hemos calculado. La energía de formación de superficie (σ) se calculó mediante la ecuación (2.39),

$$\sigma = \frac{1}{2A_s}(E_s - E_b), \quad (2.39)$$

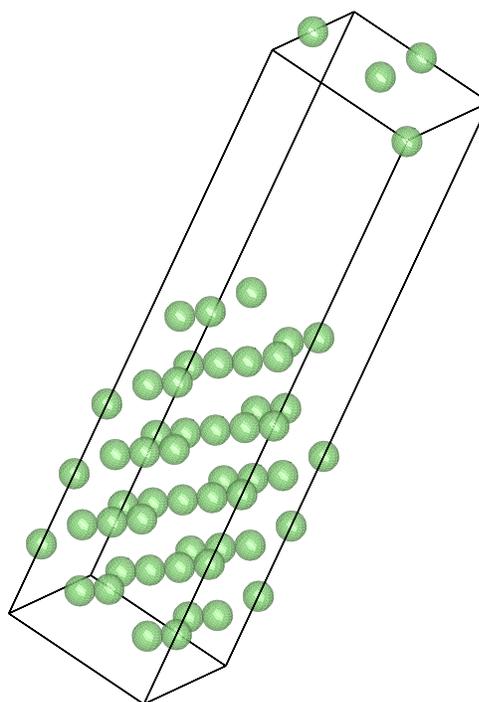
dónde A_s es el área transversal paralela a la superficie, E_s es la energía total de la celda unitaria como superficie y E_b es la energía total del metal como bulto. Desde luego es necesario que E_s y E_b estén referidas a celdas unitarias con el mismo número de átomos.

Como se ha mencionado anteriormente, el objetivo de la creación de la supercelda con cuarenta átomos fue la comparación directa con la superficie 3, que posee también



(a) Estructura de la superficie 1.

(b) Estructura de la superficie 2.



(c) Estructura de la superficie 3.

Figura 2.15: Estructura de las superficies de litio.

cuarenta átomos. Pensamos que esta comparación directa implica la anulación de errores numéricos inherentes al cálculo. Además, la superficie 3, al tener una mayor cantidad de capas representará mejor el valor de la energía superficial. Por ello, la expectativa es que el valor obtenido para la superficie 3 en comparación con la supercelda (σ_c en tabla 2.3) sea el valor más cercano al experimental. El valor experimental para la energía de formación superficial para la superficie (110) ([12], [13]) es de $0.60 \text{ mRy}/(a.u.^2)$. A partir de la tabla 2.3, se observa que, el valor de la energía de formación de superficie proveniente de la superficie 3 en comparación con la supercelda es el más cercano al valor experimental, como esperábamos. Obtenemos un error porcentual de 2.8 con respecto al mismo. El valor obtenido con anterioridad es de 0.65 ([12] y [13]), por lo que el valor que hemos calculado es comparable debido principalmente a que el nivel de teoría implementado en WIEN2K es superior.

Además de lo previamente mencionado, se ha realizado una optimización de la posición en los átomos internos de la superficie. Los valores para la energía de formación superficial a partir de la estructura optimizada se observan como valores entre paréntesis en la tabla 2.3. Estos valores mejoran nuestra predicción por unas cuantas milésimas. La tabla 2.4 muestra el cambio en la posición para cada átomo después de la optimización. Se puede observar que la mayor contribución está en la dirección z . Los resultados de energía de formación de superficie para las superficies 1 y 2 se muestran más alejados del valor experimental. Suponemos que esto puede ser debido a factores de escalamiento principalmente. Al buscar valores tan pequeños en magnitud, los errores numéricos definitivamente juegan un papel muy importante en la obtención de los resultados finales.

Las figuras 2.17-2.19 y 2.20-2.22 muestran las DOS para un átomo de bulto y un átomo superficial, respectivamente, en la superficie 1. Las figuras muestran los resultados esperados. Al comparar estas figuras con las figuras 2.7-2.9, podemos observar que la superficie 1 presenta electrones libres en ambos átomos: el superficial y el de bulto. El hecho que las DOS muestren electrones libres y tendencias muy parecidas a

Tabla 2.3: Resultados generales para las estructuras del litio.

	BCC	Supercelda	Superficie 1	Superficie 2	Superficie 3
$z(\text{RKM})$	1(6.83)	40(6.98)	10(6.93)	10(6.99)	40(6.99)
$a(\text{au})$	6.5042	13.0084	6.6329	6.6329	13.0084
$A(\text{au}^2)$			43.9959	43.9959	169.2185
$d_v(\text{au})$			20	30	20
$\sigma_c(\text{mRy}/\text{au}^2)$ (optimizado)			0.63	0.64	0.62 (0.61)
$(\text{meV}/\text{\AA}^2)$ (optimizado)			30.64	30.87	29.97 (29.78)
(J/m^2) (optimizado)			0.49	0.49	0.48 (0.48)
$\sigma_{nc}(\text{mRy}/\text{au}^2)$ (optimizado)			0.64	0.64	0.62 (0.62)
$(\text{meV}/\text{\AA}^2)$ (optimizado)			30.93	31.16	30.27 (30.08)
(J/m^2) (optimizado)			0.50	0.50	0.49 (0.48)

z : número de átomos.

a : parámetro de red.

A : área de la superficie formada.

d_v : ancho del vacío en la dirección z .

σ_c : energía de formación de superficie calculada con referencia a la supercelda.

σ_{nc} : energía de formación de superficie con referencia a la estructura BCC escalada.

Tabla 2.4: Cambio en la posición de cada átomo después de la optimización.

Átomo	Δx	Δy	Δz
1	0.0003	0.0003	0.0899
2	0.0003	0.0003	0.0891
3	0.0003	-0.0003	0.0891
4	-0.0003	0.0003	0.0899
5	0.0001	0.0001	-0.0188
6	0.0002	0.0002	-0.0168
7	0.0002	-0.0002	-0.0168
8	-0.0001	0.0001	-0.0188
9	0.0003	0.0003	0.0218
10	-0.0003	0.0003	0.0213
11	0.0003	0.0003	0.0213
12	0.0003	-0.0003	0.0218
13	0.0001	0.0001	0.0155
14	0.0001	0.0001	0.0146
15	0.0001	-0.0001	0.0146
16	-0.0001	0.0001	0.0155
17	0.0008	0.0008	-0.0943
18	0.0008	0.0008	-0.0936
19	0.0008	-0.0008	-0.0936
20	-0.0008	0.0008	-0.0943
21	-0.0008	0.0008	0.0791
22	0.0007	-0.0007	0.0803
23	0.0007	-0.0007	0.0803
24	-0.0008	0.0008	0.0791
25	-0.0002	0.0002	-0.0139
26	0.0001	-0.0001	-0.0144
27	0.0001	-0.0001	-0.0144
28	-0.0002	0.0002	-0.0139
29	0.0003	-0.0003	-0.0139
30	-0.0003	0.0003	-0.0149
31	-0.0003	0.0003	-0.0149
32	0.0003	-0.0003	-0.0139
33	-0.0001	0.0001	0.0064
34	0.0001	-0.0001	0.0057
35	0.0001	-0.0001	0.0057
36	-0.0001	0.0001	0.0064
37	-0.0003	0.0004	0.0856
38	0.0003	-0.0003	0.0861
39	0.0003	-0.0003	0.0861
40	-0.0003	0.0004	0.0856

las observadas en la estructura cristalina BCC valida los cálculos que hemos realizado. Nuevamente observamos una mayor cantidad de picos en la región cercana a la energía de Fermi. Recordando que la superficie 1 y 2 se encuentran reducidas por simetría, podemos inferir que la formación de la superficie implica, desde un principio, el desdoblamiento de estados p y un aumento notable en los estados a energías cercanas a la energía de Fermi. Podemos observar que los estados p han sido desdoblados en estados p_z y en estados $p_x + p_y$. Es decir, que se han modificado energéticamente los estados en la dirección z , que es precisamente la dirección del corte para generar una superficie (001) en una estructura cúbica. Con toda esta información, observamos que la formación de la superficie modifica los estados y las energías de los orbitales en las cercanías de la energía de Fermi.

Para comprobar esto, hemos graficado la diferencia entre DOS para un átomo superficial y un átomo de bulto en la superficie, esto se muestra en la figura 2.23. La parte correspondiente a los estados s en la figura 2.23 muestra una densidad de estados positiva en energías cercanas a la energía de Fermi, lo que significa que existe una mayor cantidad de estados s en los átomos superficiales. La parte correspondiente a los estados p en la figura 2.23 muestra un descenso de los mismos. Esto confirma que la formación de la superficie modifica la configuración energética de los estados p y aumenta la cantidad de estados s , incrementando así una posible actividad química en los átomos superficiales, como es de esperarse.

El análisis para las figuras 2.25-2.27, correspondientes a un átomo de bulto en la superficie 2, y 2.28-2.30, correspondientes a un átomo superficial en la superficie 2, es similar al previamente realizado para la superficie 1 ya que la diferencia entre las superficies 1 y 2 es el vacío dado en la dirección espacial z (ver tabla 2.1). De la misma manera, el análisis para las figuras comparativas entre átomos superficiales y de bulto para estados s y p es similar que el realizado para la superficie 1. Esta comparativa se muestra en la figura 2.31.

Las figuras 2.33-2.35 y 2.36-2.38 muestran la DOS para un átomo de bulto y un

átomo superficial, respectivamente, en la superficie 3. Estas figuras muestran nuevamente el carácter metálico ya mencionado anteriormente, es decir, electrones libres. La superficie 3 es una versión escalada de la superficie 1, por lo que es conveniente realizar una comparación con ella. Al igual que en la supercelda, el escalamiento de la superficie 1 ha provocado la pérdida de la simetría de inversión, observándose el desdoblamiento de los estados p en sus tres direcciones: p_x , p_y y p_z y una mayor cantidad de picos en sus DOS correspondientes. De manera similar al análisis realizado con la superficie 1, se ha graficado la diferencia entre la DOS de un átomo superficial y uno de bulto para los estados s y p . Las gráficas son mostradas en la figura 2.39. Observamos de nuevo un aumento en la actividad química de los átomos superficiales, es decir, un aumento en la densidad de estados s en las cercanías a la energía de Fermi. Los resultados son consistentes con los de la superficie 1.

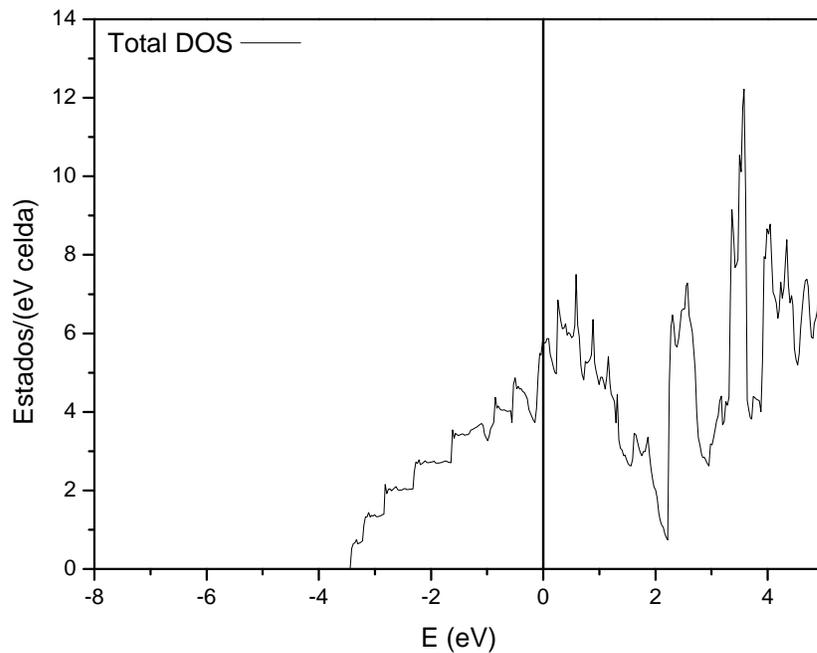


Figura 2.16: Densidad de estados total, superficie 1 de litio.

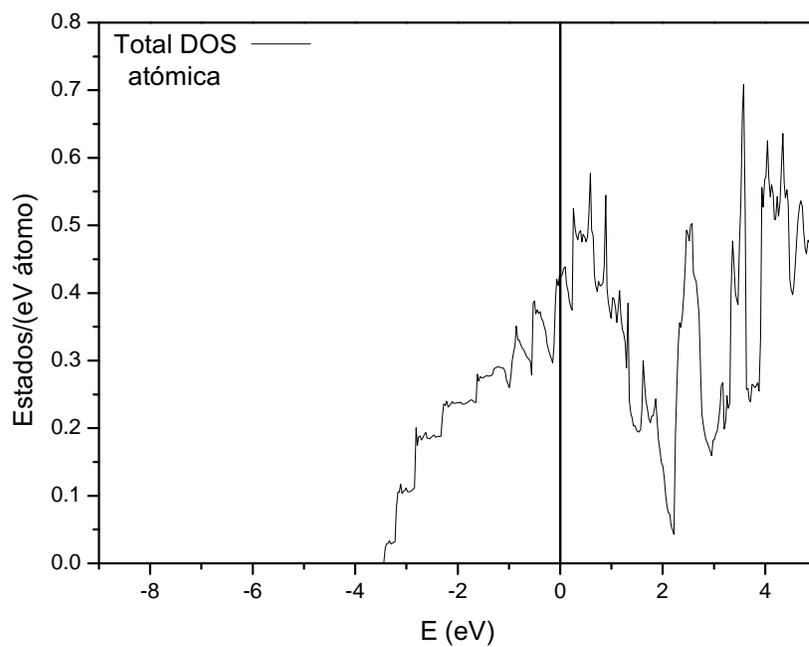


Figura 2.17: Densidad de estados total para un átomo de bulto, superficie 1 de litio.

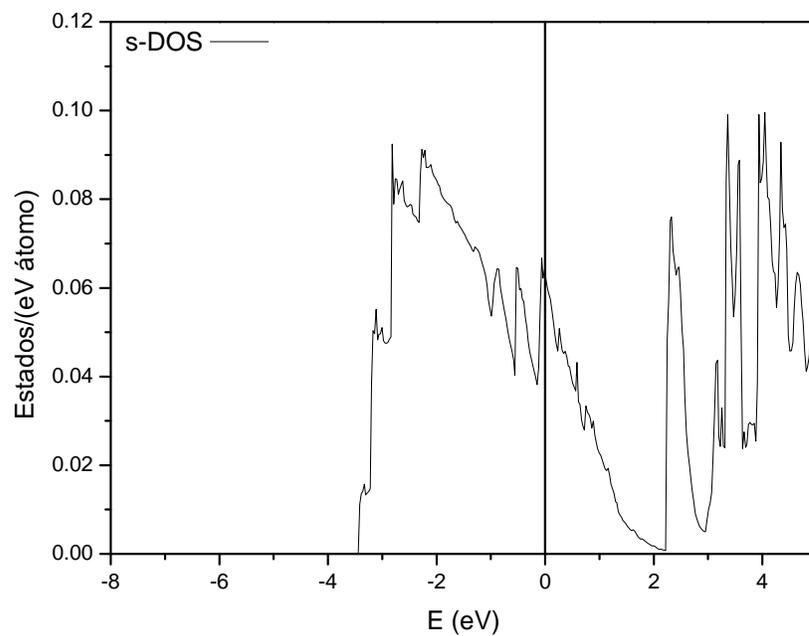


Figura 2.18: DOS parcial s para un átomo de bulto, superficie 1 de litio.

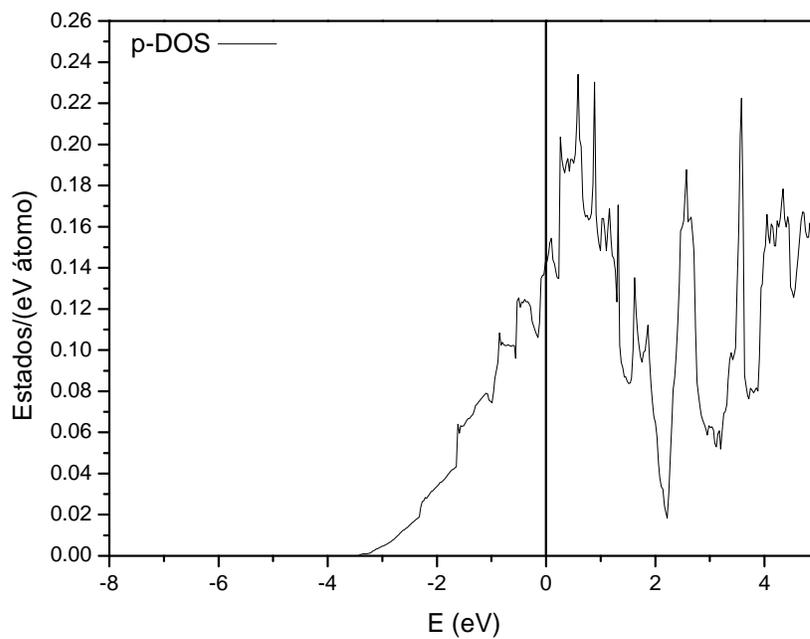


Figura 2.19: DOS parcial p para un átomo de bulto, superficie 1 de litio.

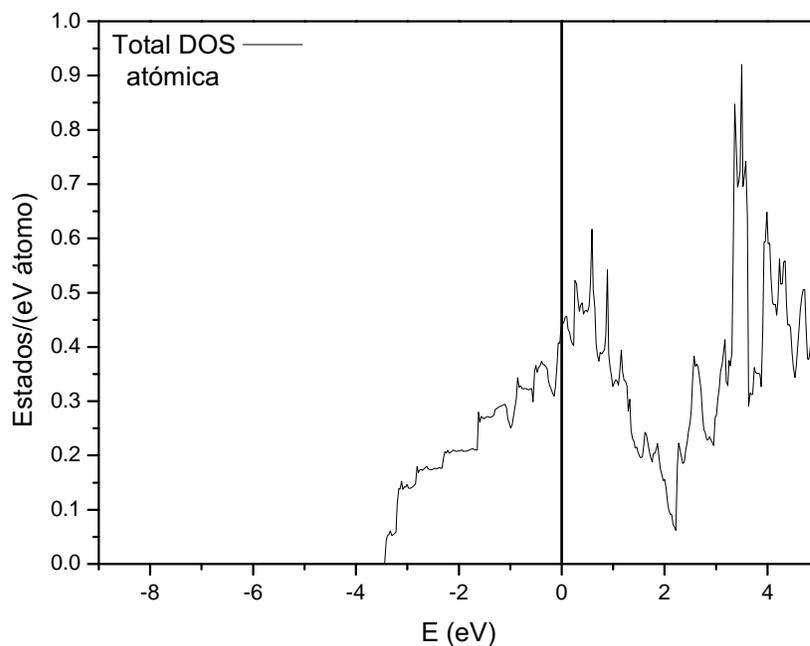


Figura 2.20: DOS total para un átomo superficial, superficie 1 de litio.

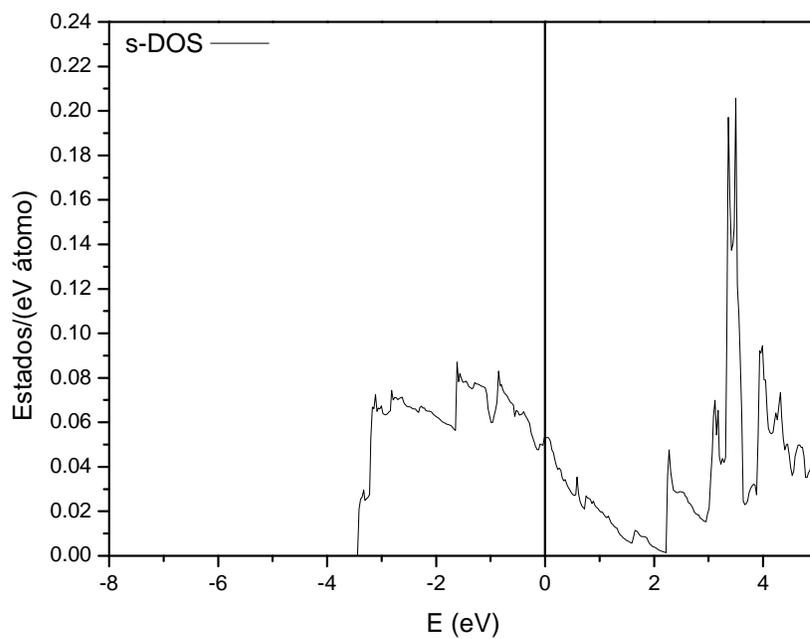


Figura 2.21: DOS parcial s para un átomo superficial, superficie 1 de litio.

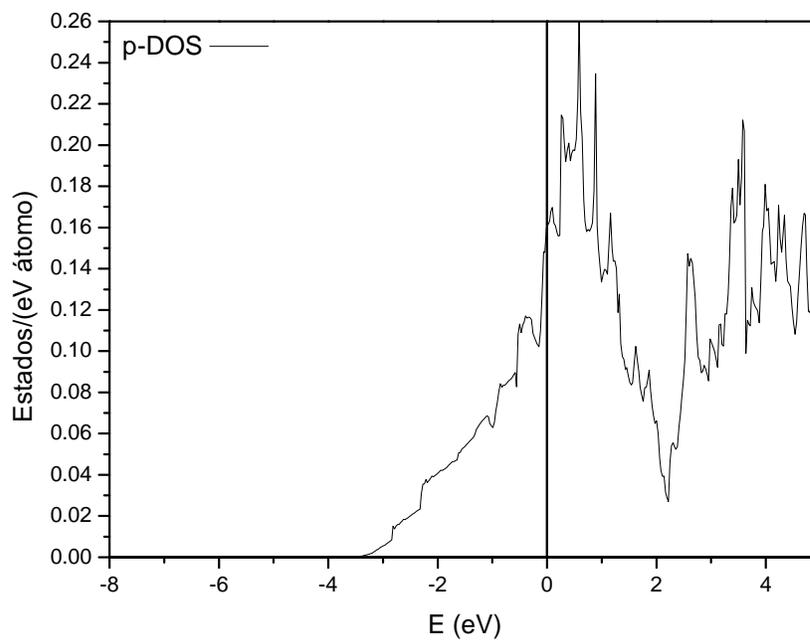


Figura 2.22: DOS parcial p para un átomo superficial, superficie 1 de litio.

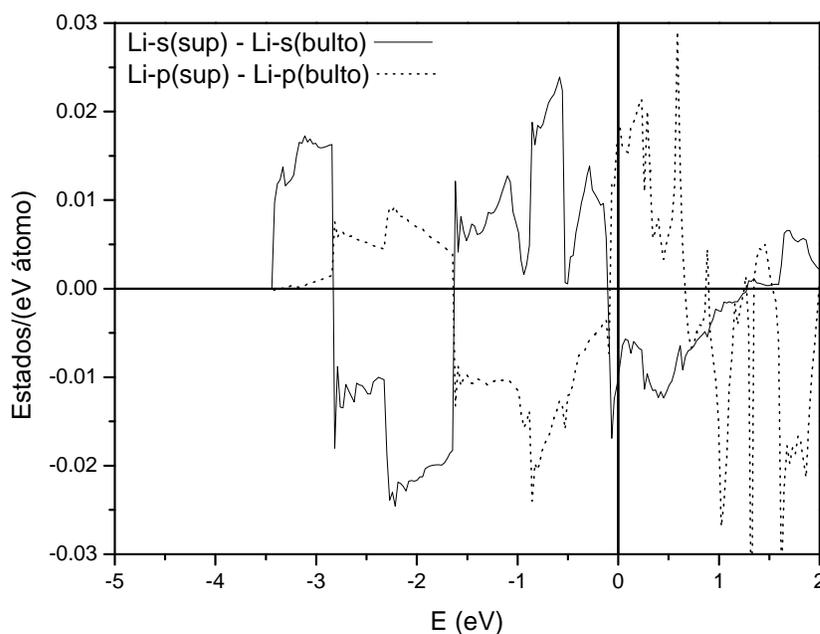


Figura 2.23: Diferencia de DOS parcial s y p entre un átomo superficial y un átomo de bulto de litio, superficie 1.

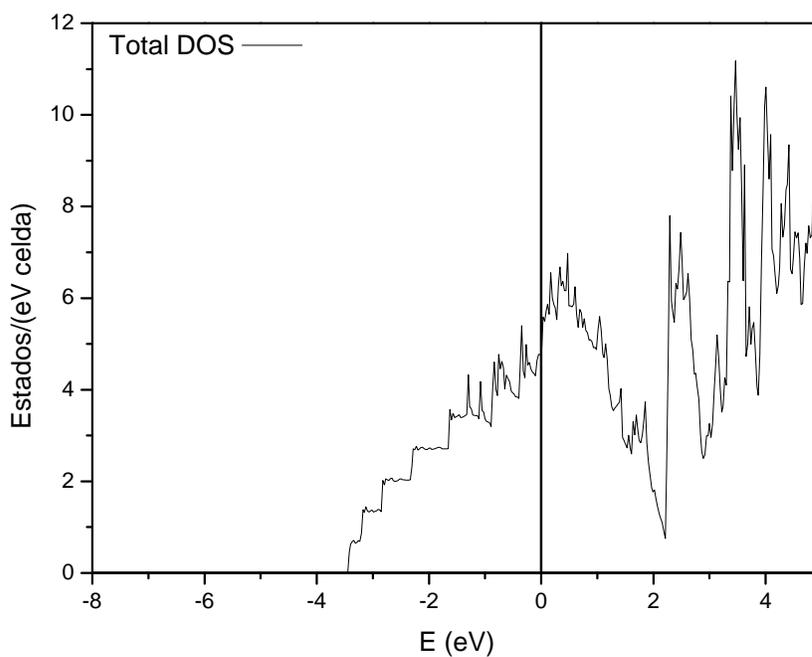


Figura 2.24: Densidad de estados total, superficie 2 de litio.

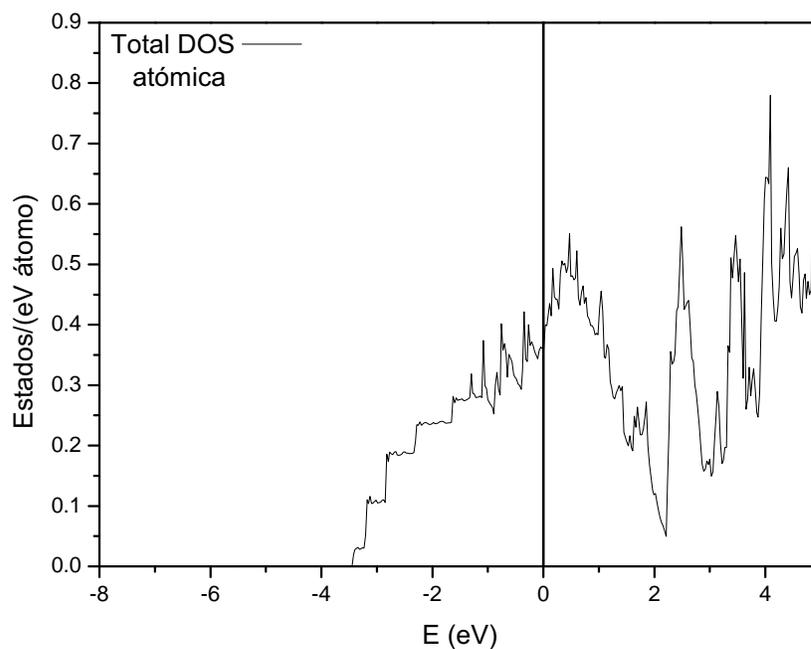


Figura 2.25: DOS total para un átomo de bulto, superficie 2 de litio.

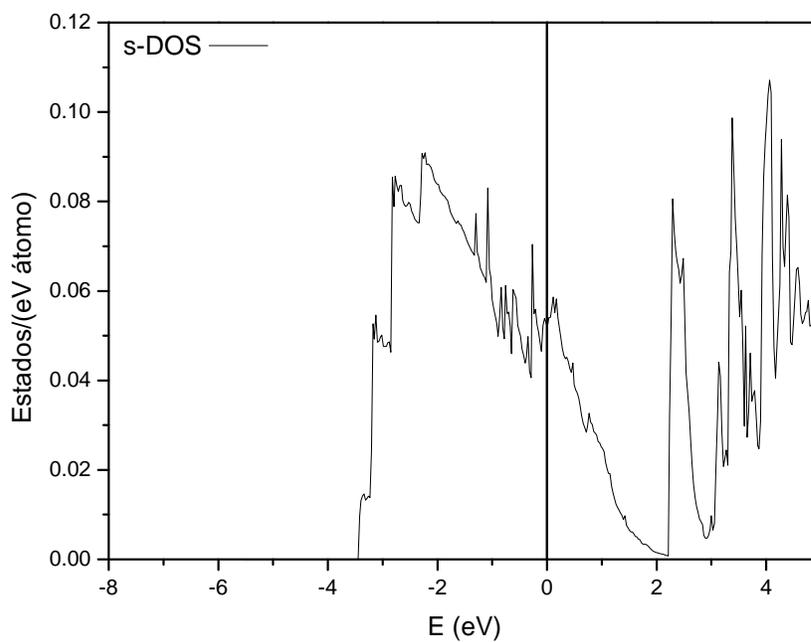


Figura 2.26: DOS parcial s para un átomo de bulto, superficie 2 de litio.

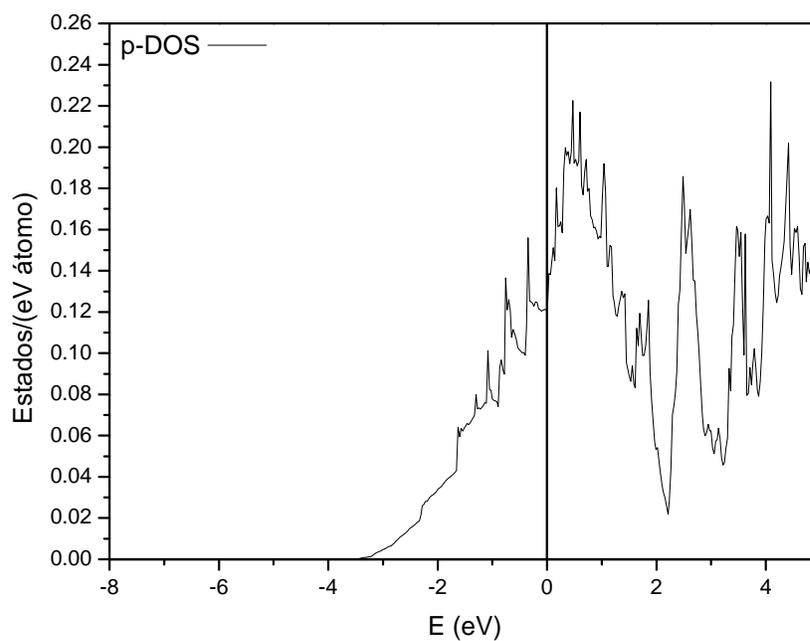
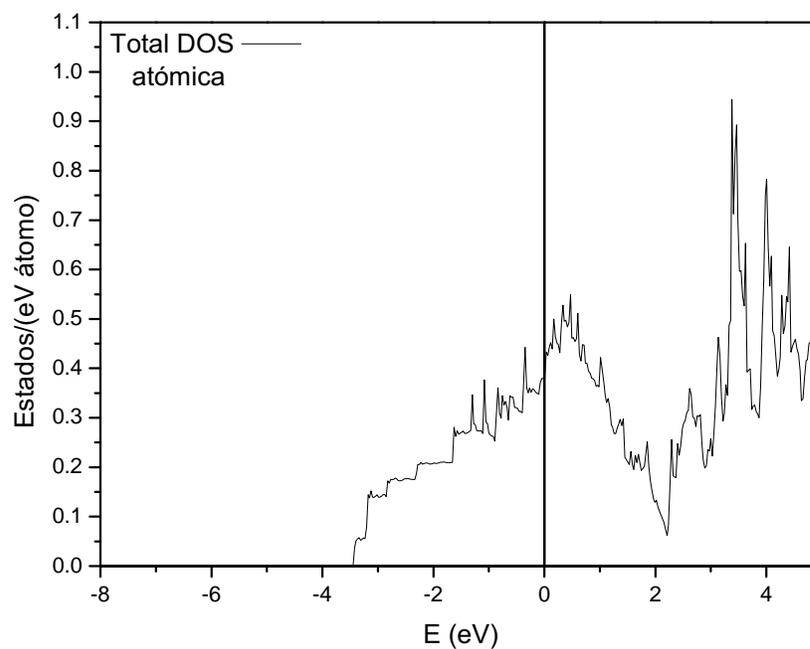
Figura 2.27: DOS parcial p para un átomo de bulto, superficie 2 de litio.

Figura 2.28: DOS total para un átomo superficial, superficie 2 de litio.

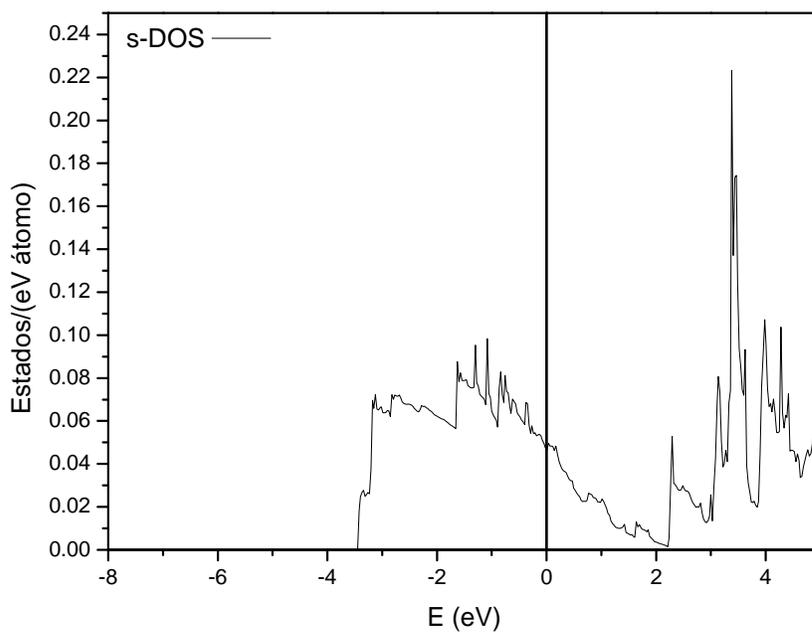


Figura 2.29: DOS parcial s para un átomo superficial, superficie 2 de litio.

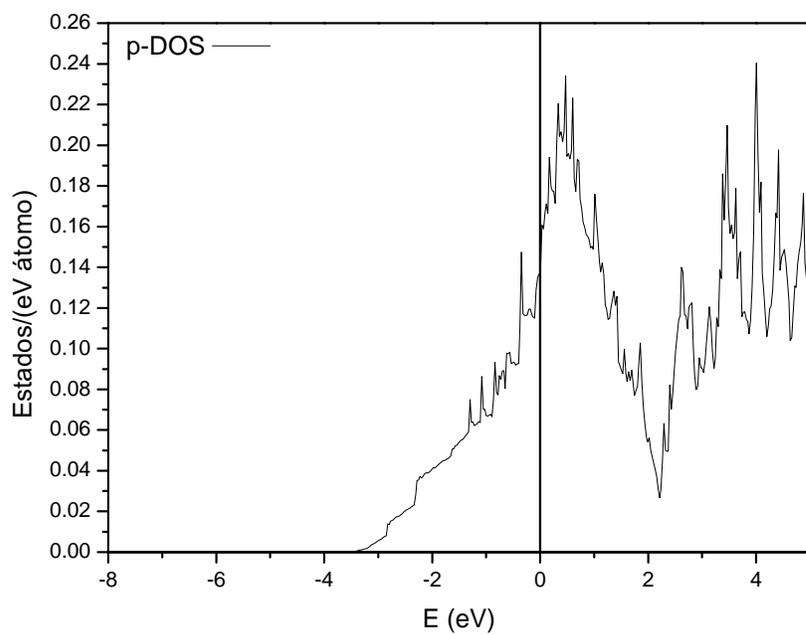


Figura 2.30: DOS parcial p para un átomo superficial, superficie 2 de litio.

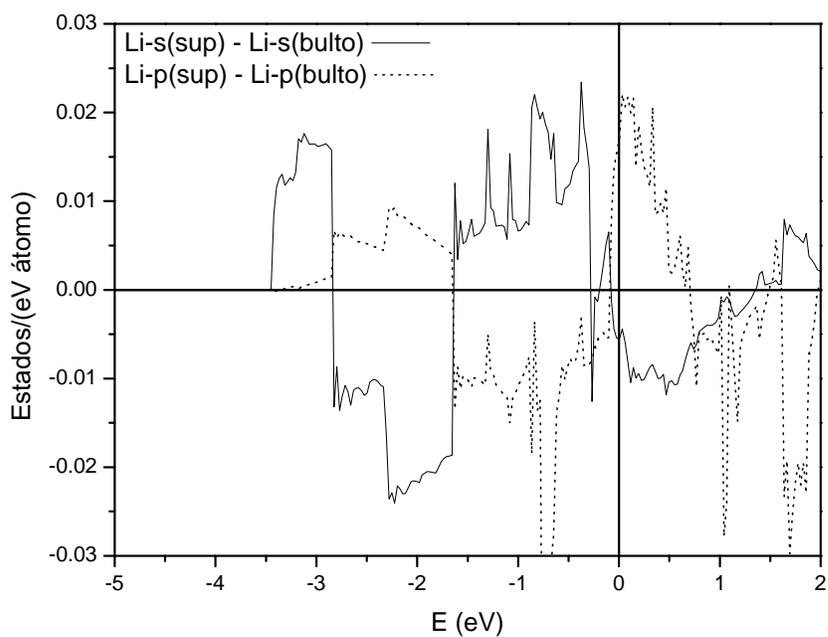


Figura 2.31: Diferencia de DOS parcial s y p entre un átomo superficial y un átomo de bulto de litio, superficie 2.

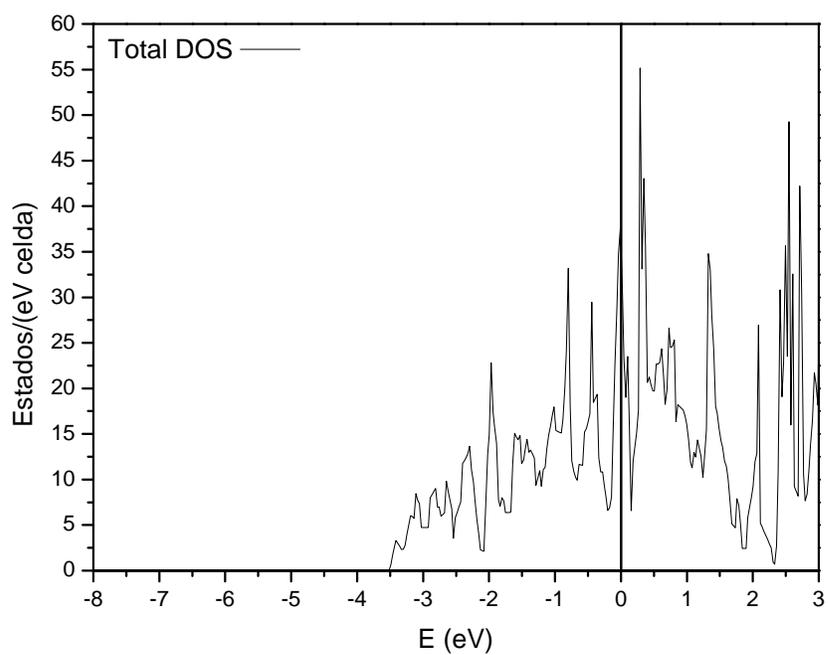


Figura 2.32: Densidad de estados total, superficie 3 de litio.

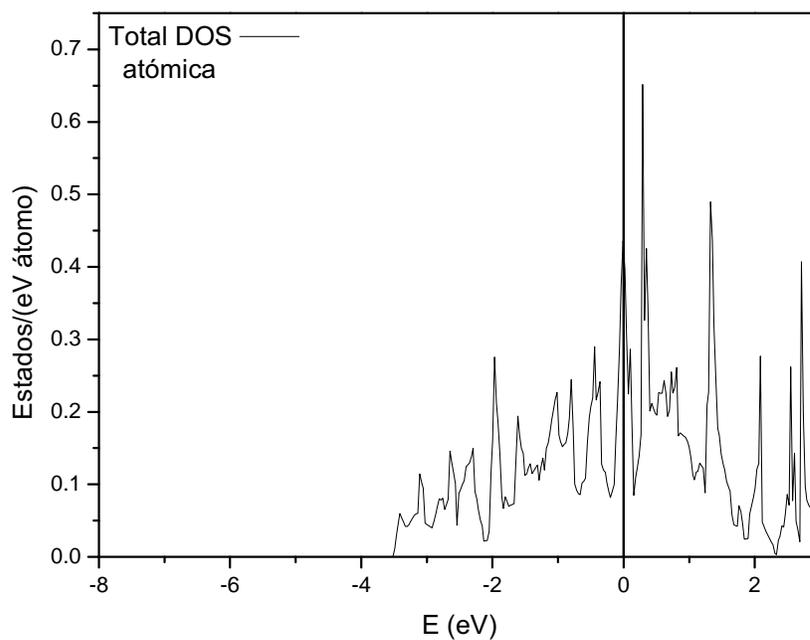


Figura 2.33: Densidad de estados total para un átomo de bulto, superficie 3 de litio.

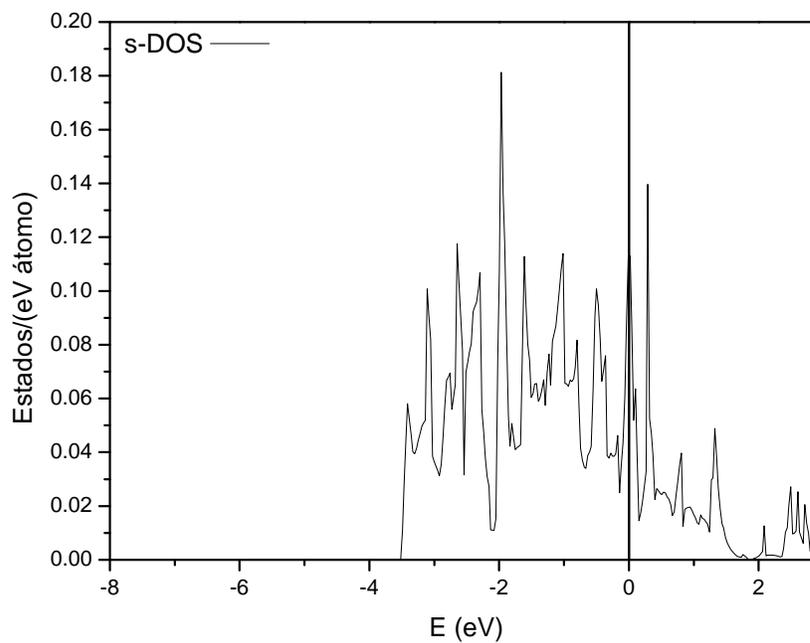


Figura 2.34: DOS parcial s para un átomo de bulto, superficie 3 de litio.

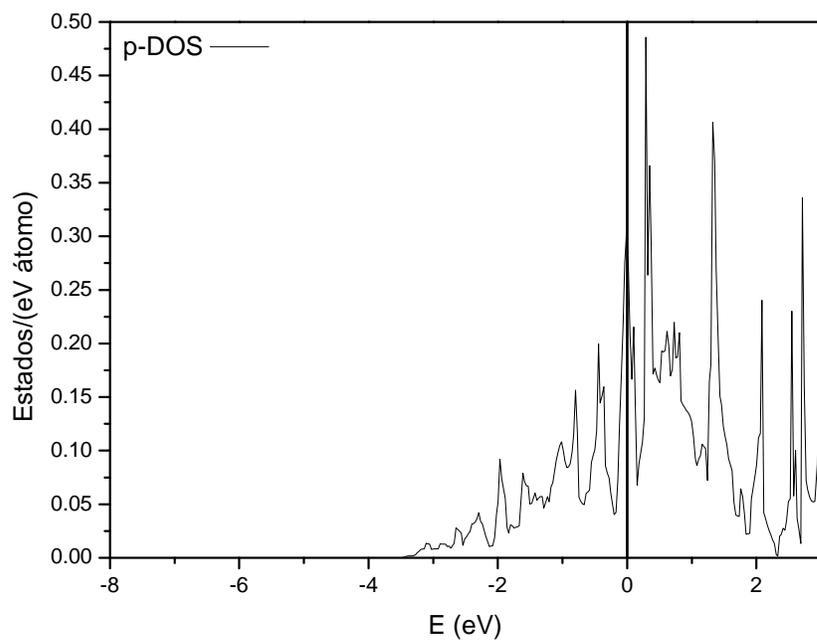


Figura 2.35: DOS parcial p para un átomo de bulto, superficie 3 de litio.

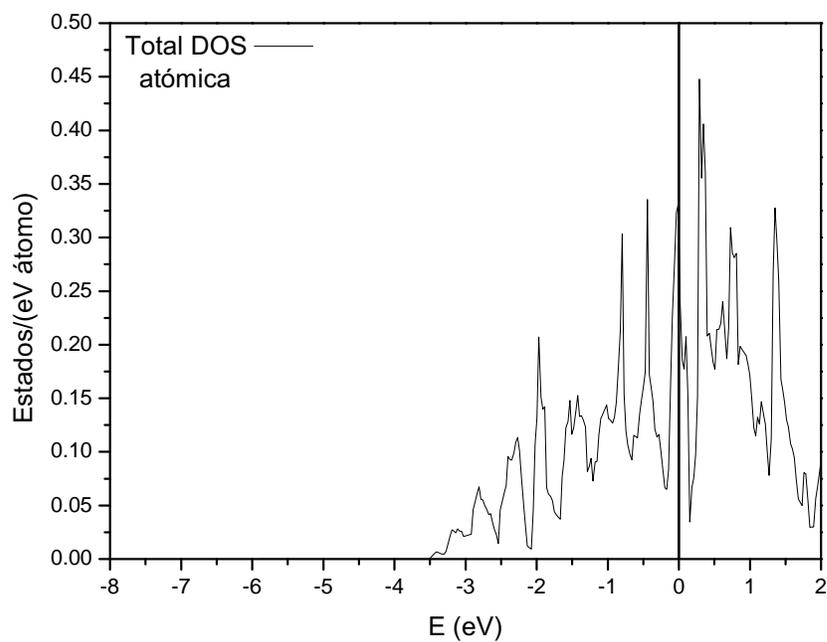
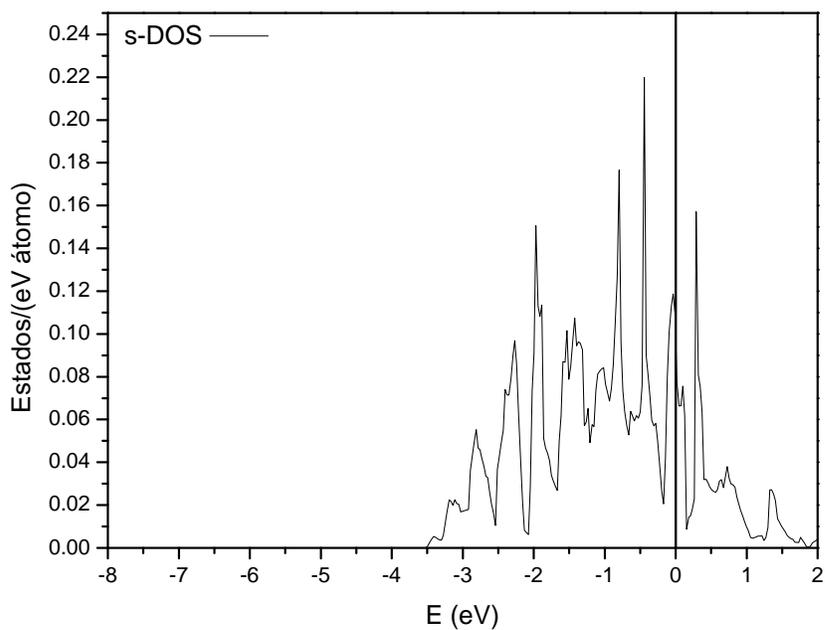
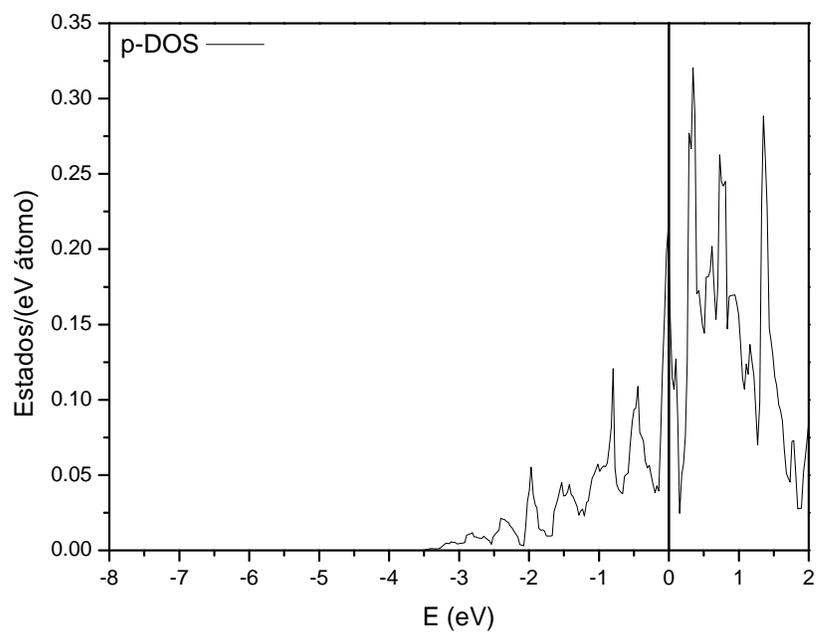


Figura 2.36: DOS total para un átomo superficial, superficie 3 de litio.

Figura 2.37: DOS parcial s para un átomo superficial, superficie 3 de litio.Figura 2.38: DOS parcial p para un átomo superficial, superficie 3 de litio.

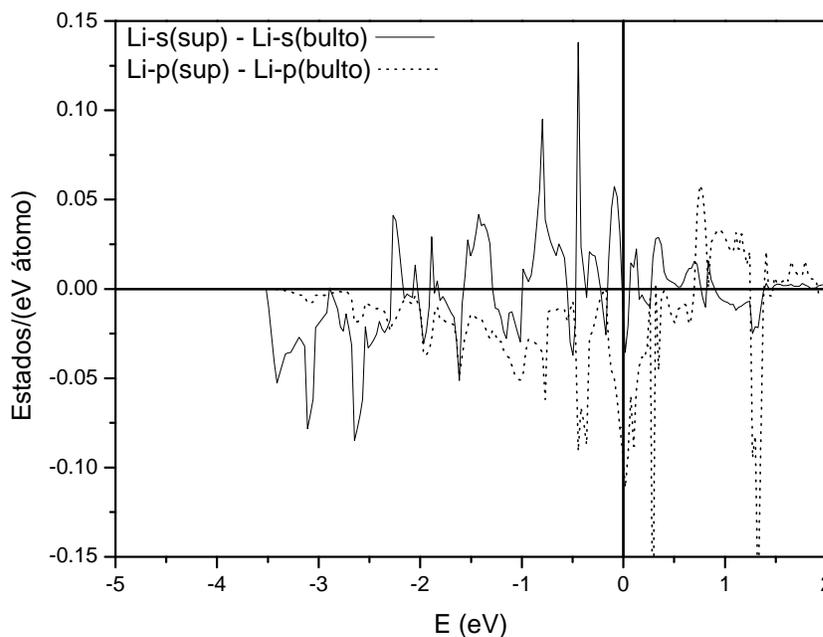


Figura 2.39: Diferencia de DOS parcial s y p entre un átomo superficial y un átomo de bulto de litio, superficie 3.

2.2.5. Conclusiones parciales

Como la adsorción de hidrógeno molecular en la superficie de níquel requiere de una superficie con una extensión de, al menos, 10 \AA , se requeriría el escalamiento de una superficie de simetría reducida. Los resultados para la superficie de litio nos llevaron a la conclusión de que la reducción por simetría de la superficie conlleva a errores dentro del cálculo, por lo que en la superficie de níquel no se ha permitido esta reducción por simetría. Se sacrificará la simetría de la supercelda y de la superficie asociada, pero los valores obtenidos por comparación entre estas estructuras no reducidas se acercarán en mayor medida a resultados exactos. A partir de estas conclusiones, se describe a continuación el procedimiento seguido para la creación de la superficie de níquel.

2.3. Procedimiento: níquel

2.3.1. Generación de la superficie

Optimización de los parámetros de red. Como primer paso fue necesario el cálculo de las propiedades de la celda unitaria convencional del níquel, la cual es cúbica centrada en el cuerpo (FCC). La estructura correspondiente es mostrada en la figura 2.40. Realizamos una optimización de la estructura cristalina mediante la variación de los parámetros de red investigados buscando un mínimo en la energía total.

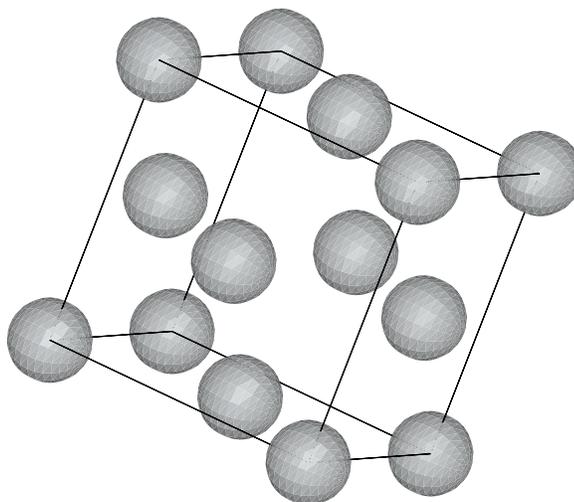


Figura 2.40: Estructura FCC en el níquel.

Creación de la supercelda. Según lo mencionado en 2.2.5, se generaron dos superceldas diferentes, una que cuenta con 72 átomos y la otra que cuenta con 108 átomos. Las estructuras correspondientes a cada supercelda son mostradas en la figura 2.41. Con el fin de que la distancia entre moléculas de hidrógeno adsorbidas en cada supercelda no interfiera de manera apreciable, se crearon dos superceldas, la primera con una estructura $3 \times 3 \times 2$ y la segunda con una estructura $3 \times 3 \times 3$.

Creación de la superficie. A partir de las superceldas creadas, se generaron las superficies añadiendo vacío en la dirección z con una extensión de 20 $a.u.$. Las estructuras

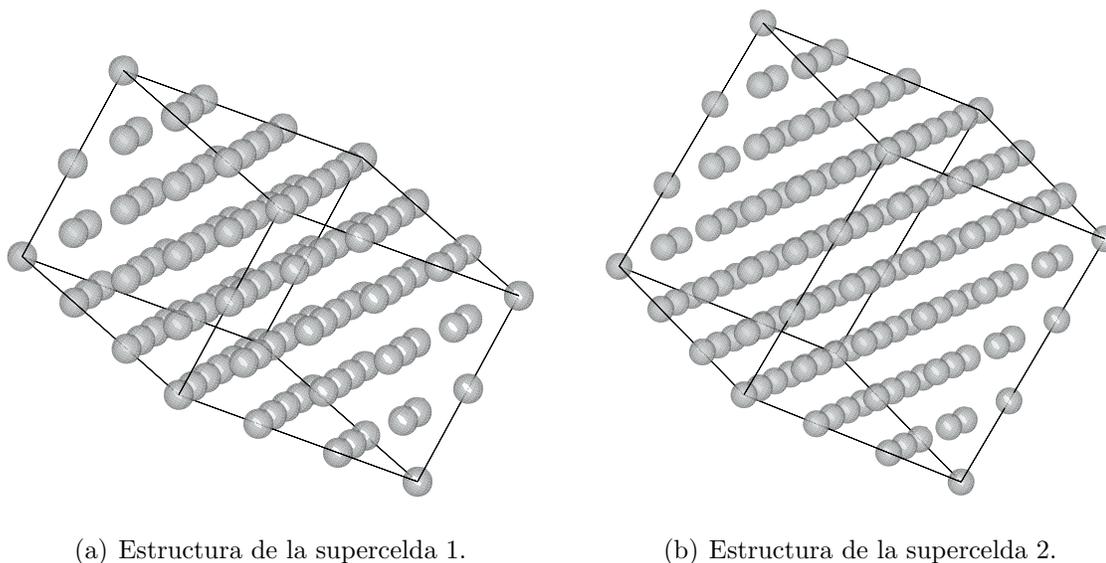


Figura 2.41: Estructura de las superceldas de níquel.

para cada superficie son mostradas en la figura 2.42. Esta separación queda justificada por los resultados obtenidos en la sección 2.2.4. Al realizar un corte en la dirección z , cada superficie generada corresponde a la superficie (100) y cuenta, al igual que las superceldas, con 72 y 108 átomos. Mediante la comparación entre supercelda y superficie, se espera la eliminación de errores numéricos debido al tamaño de la superficie.

Optimización de la estructura. Se obtuvo la optimización de la geometría en la superficie. Recordamos que la optimización busca la minimización de las fuerzas entre átomos moviendo la posición interna de los átomos, y encontrando las posiciones de equilibrio.

2.3.2. Interacción hidrógeno-superficie

Para estudiar el mecanismo de quimisorción disociativa del hidrógeno sobre níquel se estudiaron cuatro casos de importancia. Con el fin de describir la posición de la molécula, seis coordenadas x , y , z , d , θ y ϕ son necesarias [17]. Las coordenadas x , y , z describen las coordenadas del centro de masa de la molécula, donde z es la distancia a partir del plano superficial, d es la distancia internuclear entre átomos de hidrógeno, θ es

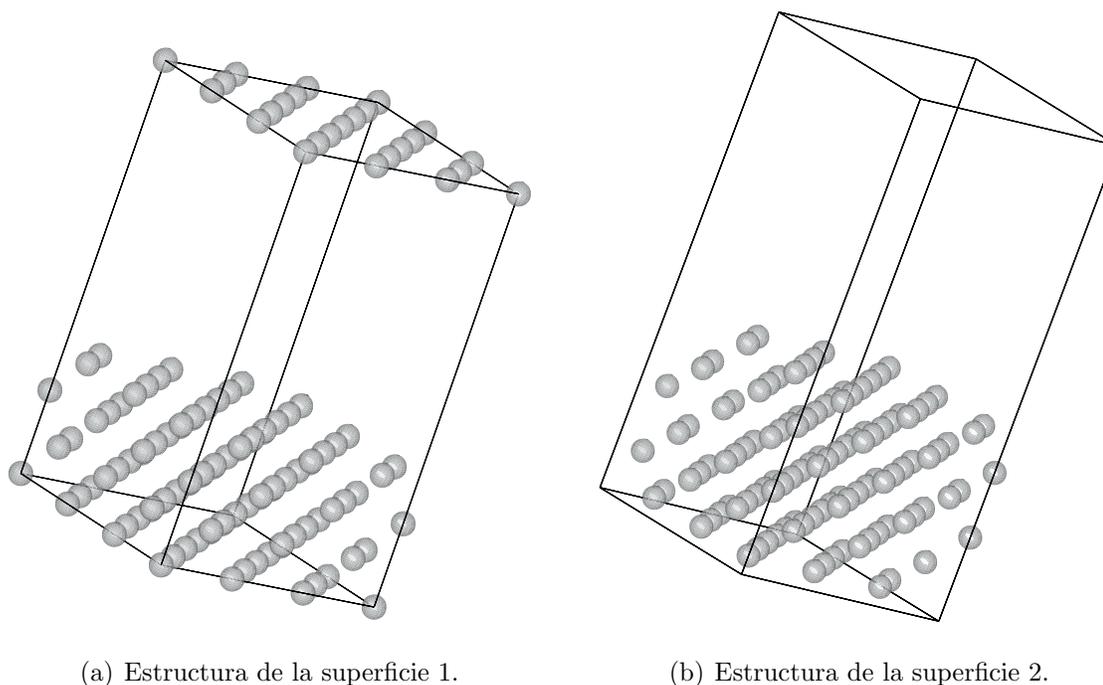


Figura 2.42: Estructura de las superficies de níquel.

el ángulo formado entre la normal a la superficie y el eje de la molécula y ϕ es el ángulo formado entre el eje x y el eje de la molécula proyectado sobre el plano superficial. Debido a que el tratamiento multidimensional del problema es claramente complicado y la existencia de resultados previos, hemos planteado el problema únicamente variando las coordenadas z y d según los resultados previos obtenidos por Kresse en [17] y citados puntualmente por Leino *et al.* en [19]. Desde luego, la orientación del acercamiento de la molécula analizada ha sido mencionada con anterioridad: h-t-h (sección 1).

Caso 1: límite de acercamiento. El primer caso contempla a la molécula de hidrógeno a 3.5 \AA a partir del plano formado en la superficie, con la distancia $d = 0.741 \text{ \AA}$ reportada para una molécula de hidrógeno. La estructura es mostrada en la figura 2.43.

Caso 2: fisisorción. El segundo caso contempla a la molécula de hidrógeno a 1.5 \AA a partir del plano formado en la superficie, con la distancia $d = 0.800 \text{ \AA}$. Este caso

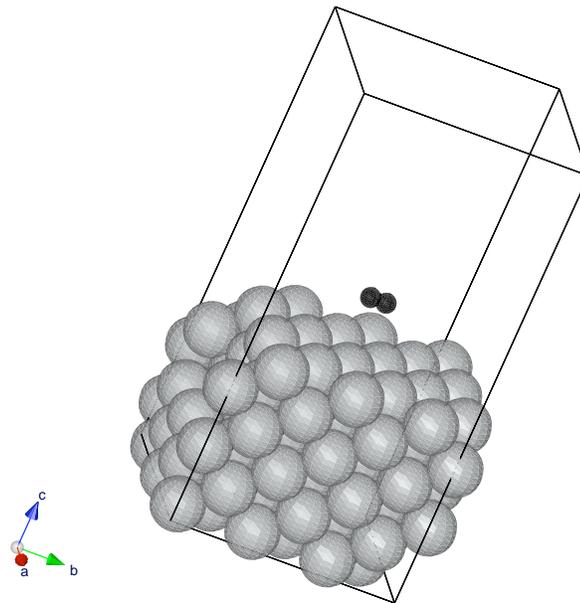


Figura 2.43: Estructura para el caso 1.

representa la fisisorción del hidrógeno, todos los datos han sido tomados a partir de [17] y [19]. La estructura correspondiente se encuentra en la figura 2.44.

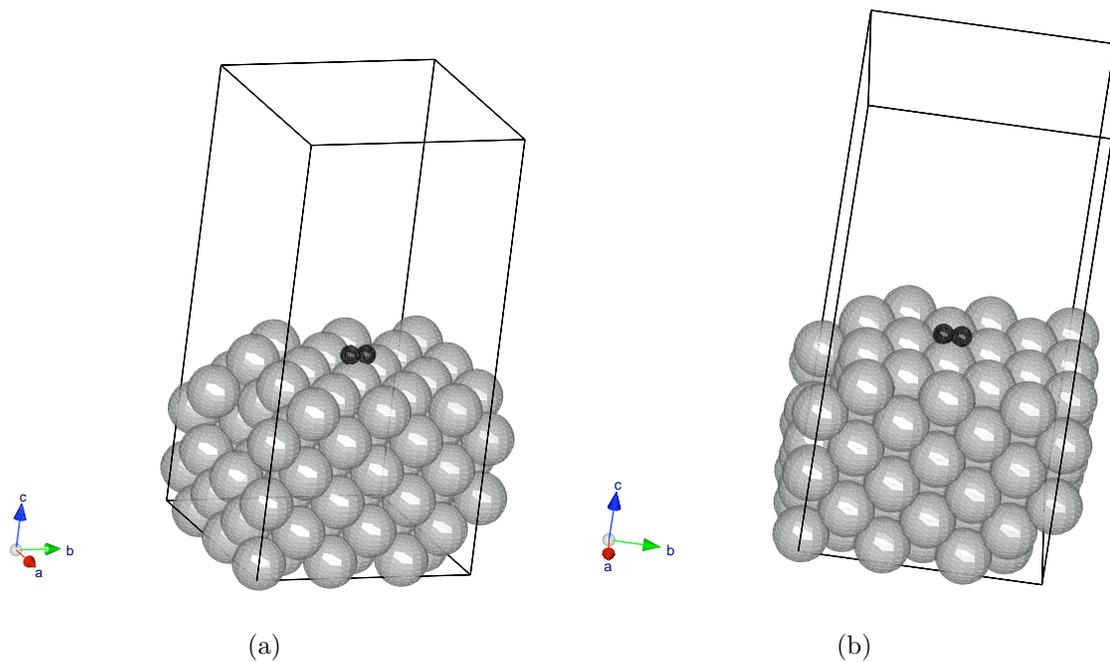


Figura 2.44: Estructura para el caso 2.

Caso 3: estado de transición. El tercer caso contempla a la molécula de hidrógeno a 1.0 \AA a partir del plano formado en la superficie, con la distancia $d = 1.75 \text{ \AA}$. Este caso representa el estado de transición entre la fisisorción y la quimisorción de la molécula. La distancia fue estimada a partir de [17]. La estructura es mostrada en la figura 2.45.

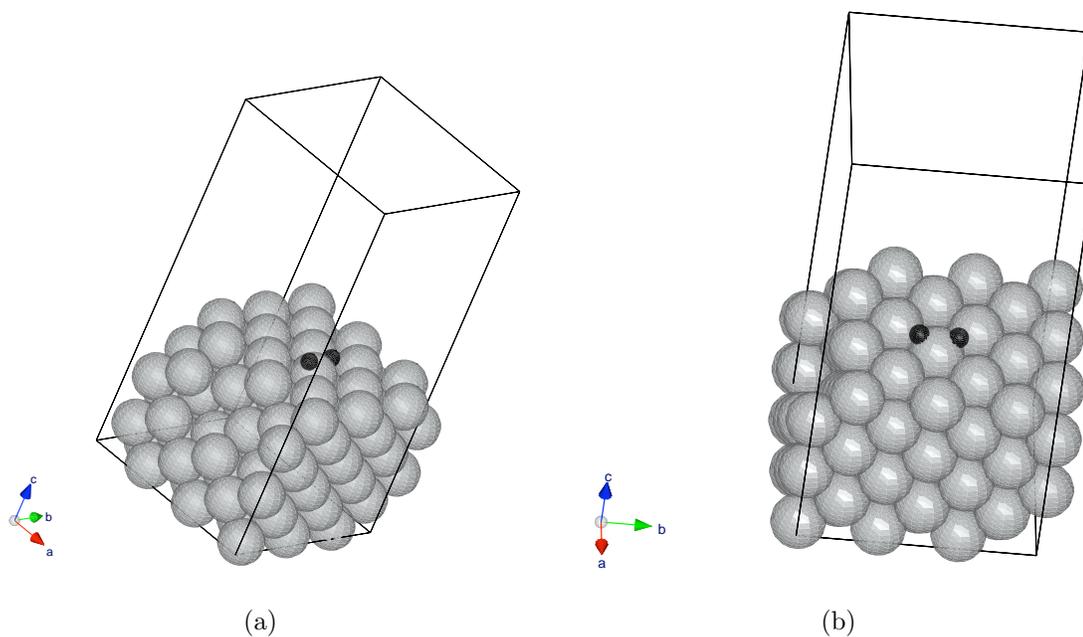
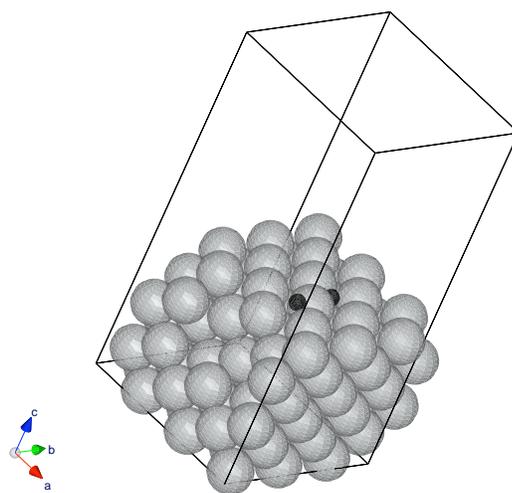
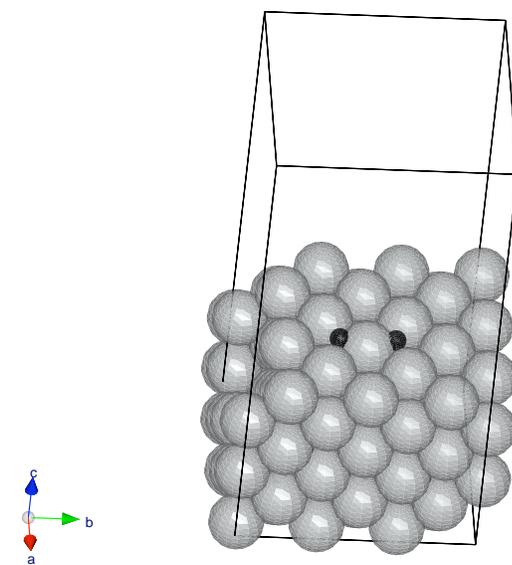


Figura 2.45: Estructura para el caso 3.

Caso 4: quimisorción. El cuarto caso contempla a la molécula de hidrógeno a 0.5 \AA a partir del plano formado en la superficie, con la distancia $d = 2.5 \text{ \AA}$. Este caso representa la quimisorción del hidrógeno. Los datos han sido tomados, de la misma manera, a partir de [17] y [19]. La estructura correspondiente se muestra en la figura 2.46.



(a)



(b)

Figura 2.46: Estructura para el caso 4.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. Níquel FCC

La celda unitaria convencional para el níquel es la estructura cúbica centrada en las caras, figura 3.1. La figura 3.2 muestra la curva que se realizó con el fin de optimizar el parámetro de red en la estructura FCC del níquel. Un coeficiente de correlación $R^2 = 0.9994$ fue obtenido, por lo que la curva está representada de manera aceptable por la ecuación:

$$E = -3015.53786 - 7.6396a + 0.56566a^2. \quad (3.1)$$

El mínimo de la ecuación (3.1) fue calculado, mostrándose el resultado en la tabla 3.1, además del momento magnético calculado. El resultado que hemos obtenido muestra un error porcentual de 1.40 con respecto al parámetro de red experimental y del 9.72 con respecto al momento magnético experimental. Estos valores concuerdan de manera aceptable con los valores experimentales, por lo que todos los resultados posteriores fueron realizados a partir del parámetro de red aquí obtenido.

La figura 3.3 muestra la estructura de bandas calculada para el níquel FCC. Es posible notar electrones libres centrados en Γ que comprende a los electrones 4s del níquel en la estructura de bandas, lo que coincide con el carácter conductor ya conocido del níquel como metal de transición. La estructura de bandas coincide con la calculada

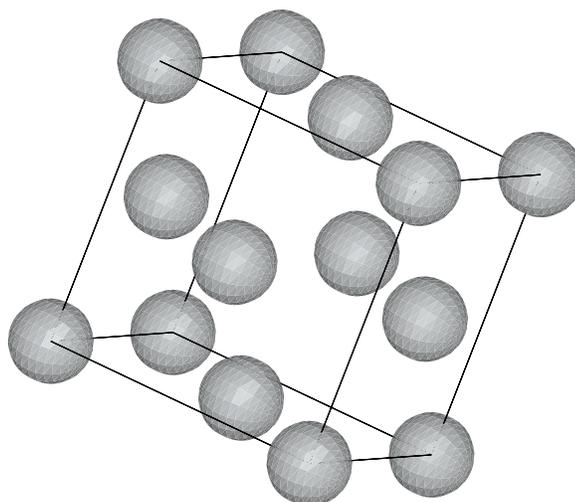


Figura 3.1: Estructura FCC en el níquel.

Tabla 3.1: Resultado de la optimización de los parámetros de red para el níquel FCC.

	Parámetro de red $a = b = c$ (a.u.)	Momento magnético (μ_B)
Calculado	6.7528	0.66934
Experimental	6.6594 [18]	0.61 [14]

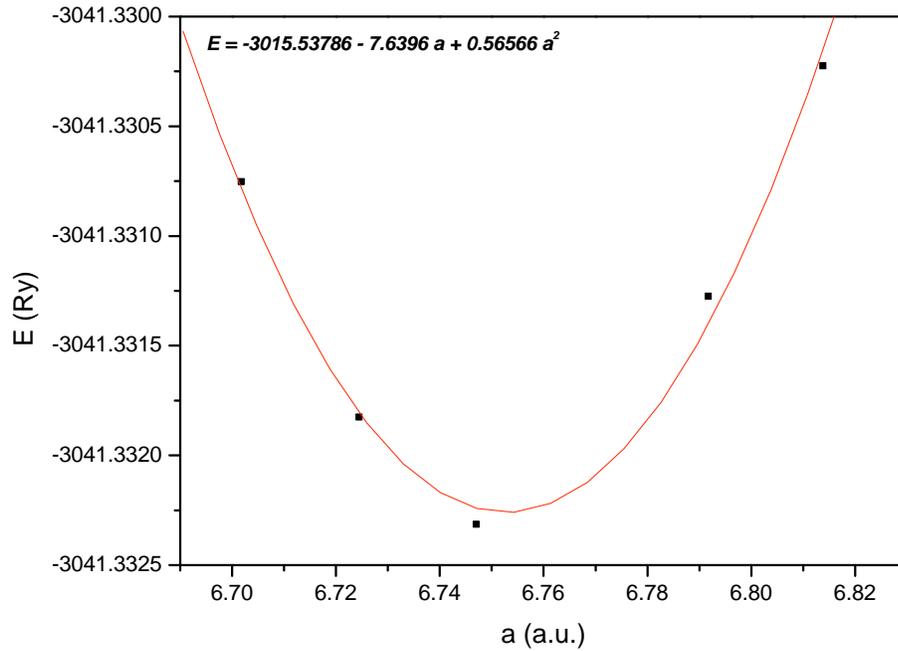


Figura 3.2: Curva de Energía como función de a para el níquel FCC.

en trabajos previos, [5] y [11]. Esta figura, por lo tanto, valida los cálculos con respecto al níquel. La figura 3.4 muestra la DOS total para un átomo de níquel, y no muestra discontinuidades cercanas a la energía de Fermi, lo que concuerda con la estructura de bandas obtenida. La figura 3.5, referente a la DOS parcial s , muestra claramente electrones s libres, responsables del carácter conductor del níquel. Los electrones p mostrados en la DOS correspondiente (figura 3.6) muestran su poca contribución a la conducción. Finalmente, los electrones d (figura 3.7) contribuyen energéticamente de manera notable a la densidad de estados total atómica, siendo los electrones $3d$, localizados. Más aún, la figura 3.7 muestra que los electrones d son los que contribuyen mayoritariamente con el carácter magnético en el níquel, como es de esperar. Según los cálculos que hemos realizado, los estados d muestran una descomposición energética muy cercana entre ellos, desdoblándose en estados d_{eg} y d_{t2g} .

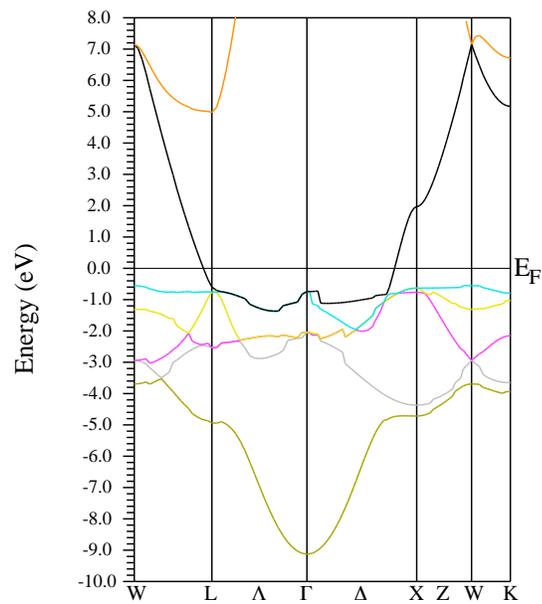


Figura 3.3: Estructura de bandas calculada para el níquel FCC.

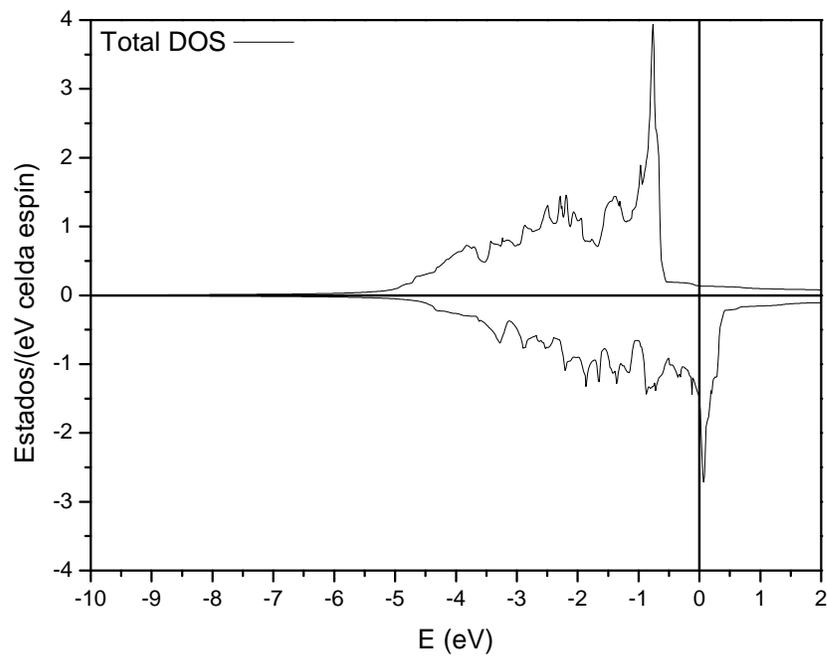
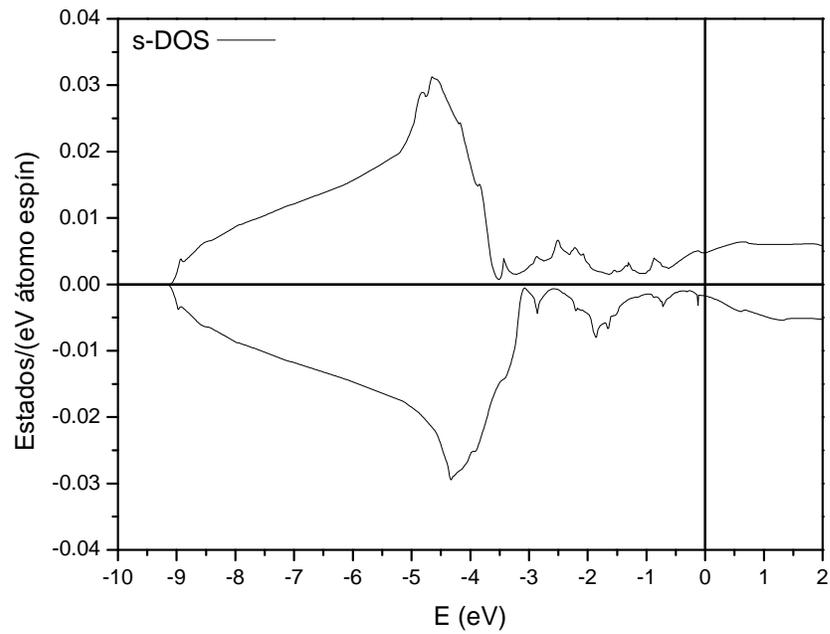
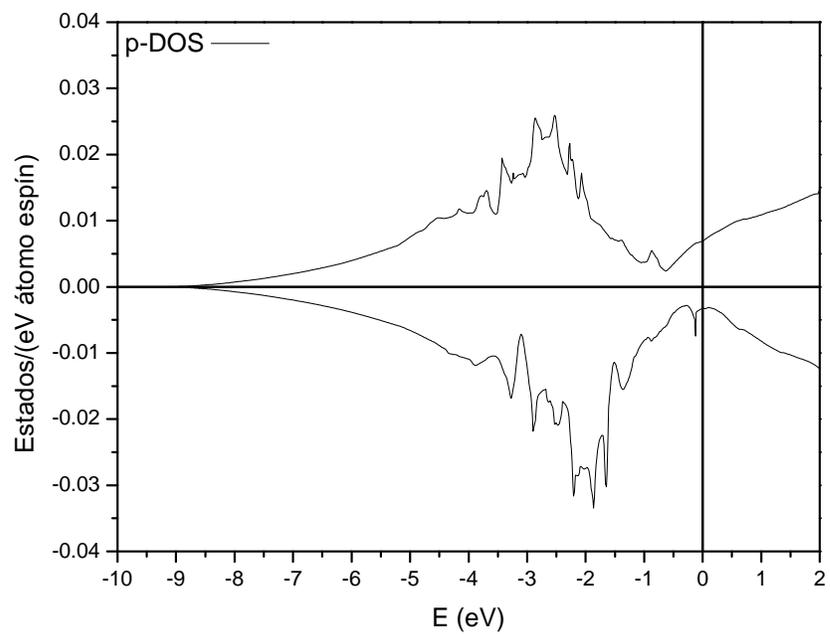


Figura 3.4: Densidad de estados total para la celda FCC.

Figura 3.5: Densidad de estados parcial s , celda FCC.Figura 3.6: Densidad de estados parcial p , celda FCC.

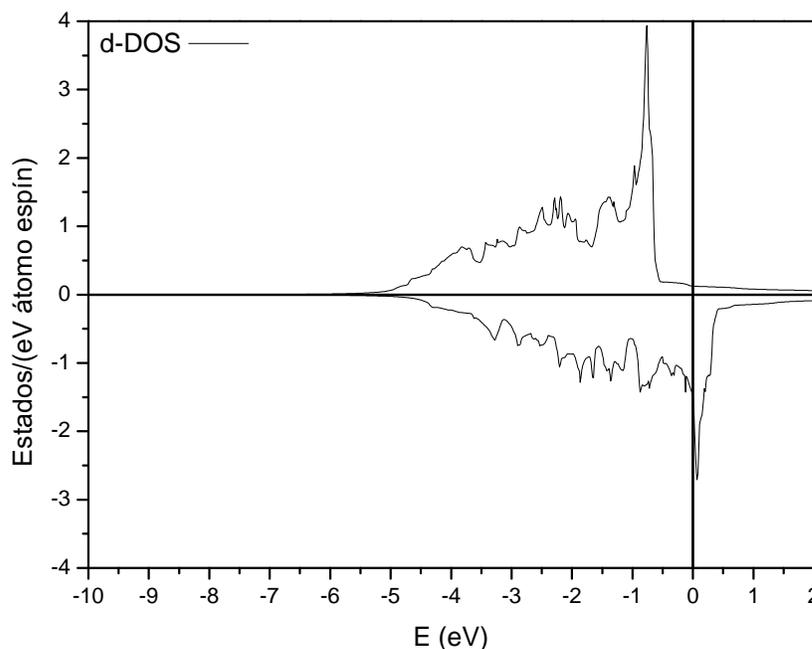


Figura 3.7: Densidad de estados parcial d , celda FCC.

3.2. Superceldas

Se generaron dos superceldas diferentes para su comparación a las superficies de níquel. Las estructuras correspondientes a las superceldas se encuentran en la figura 3.8. La tabla 3.2 muestra los resultados obtenidos para ambas superceldas. Se puede observar que el momento magnético obtenido por átomo se aleja del valor experimental de $0.61 \mu_B$ [14] reportado, mientras la estructura aumenta de tamaño, esta variación era de esperarse ya que sabemos que, en general, se pierde exactitud en los cálculos al analizar estructuras de mayor tamaño. Los resultados obtenidos no han sido afectados, esto será mostrado en la siguiente sección.

Debido a su importancia, discutiremos las DOS correspondientes a la supercelda 2. Las figuras 3.9-3.13 muestran las diferentes DOS para la misma. Estas deben ser comparadas con las correspondientes a la celda convencional FCC. Al igual que con el litio, la figura 3.9 debería representar a la figura 3.4 escalada por un factor de 108. Esto

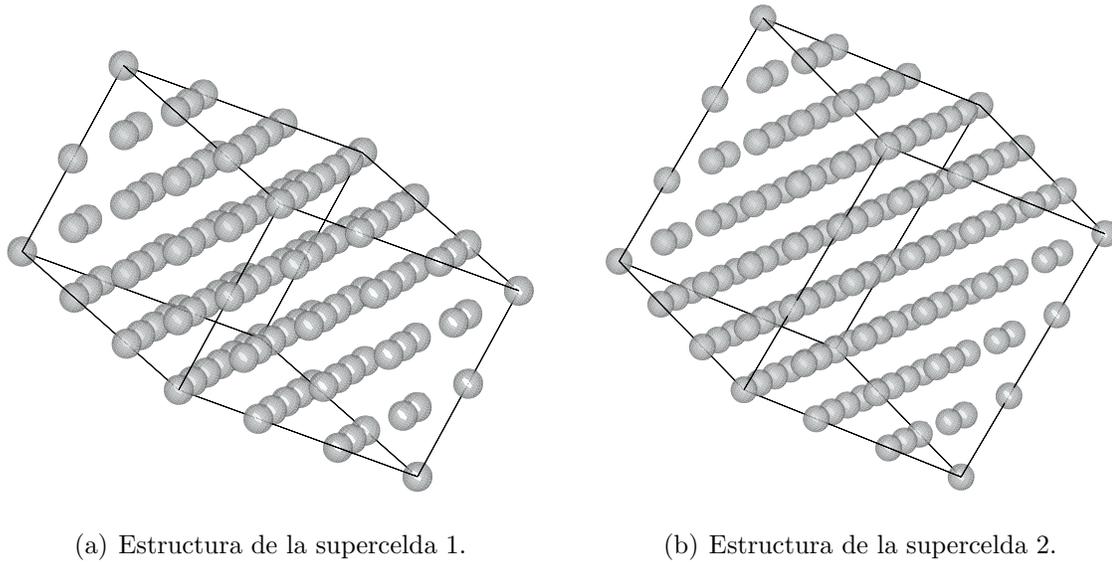


Figura 3.8: Estructura de las superceldas de níquel.

no puede ser observado gracias, de nuevo, al error numérico asociado al tamaño. El resto de las DOS parciales correspondiente a la supercelda muestran la misma tendencia que la mostrada en la DOS correspondiente a la celda FCC. Se observa desde luego, un desdoblamiento en los estados p y un aumento en el desdoblamiento de los estados d provocando un aumento en la dispersión y, por tanto, un aumento de picos dentro de las DOS correspondientes a la supercelda. Este último efecto es debido a la pérdida de simetría en la supercelda. Por otra parte, las figuras 3.11 y 3.12 en comparación a la figura 3.10 muestran su poca contribución a los estados disponibles por átomo, así como su poca contribución al carácter magnético en el níquel. En cambio, la figura 3.13 muestra la gran contribución de los estados d a la cantidad de estados total y al carácter magnético en cada átomo de níquel. Cerca de la energía de Fermi en los estados d , observamos un aumento en los mismos, lo cual era de esperarse ya que corresponde a estados de valencia.

Tabla 3.2: Resultados generales para las estructuras del níquel.

	FCC	Supercelda 1	Supercelda 2
$z(\text{RKM})$	1(4.74)	72(4.99)	108(4.99)
$a(\text{au})$	6.7528	20.2584	20.2584
$\mu_{Ni}(\mu_B)$	0.67	0.72	0.75

z : número de átomos.

a : parámetro de red.

μ_{Ni} : momento magnético por átomo.

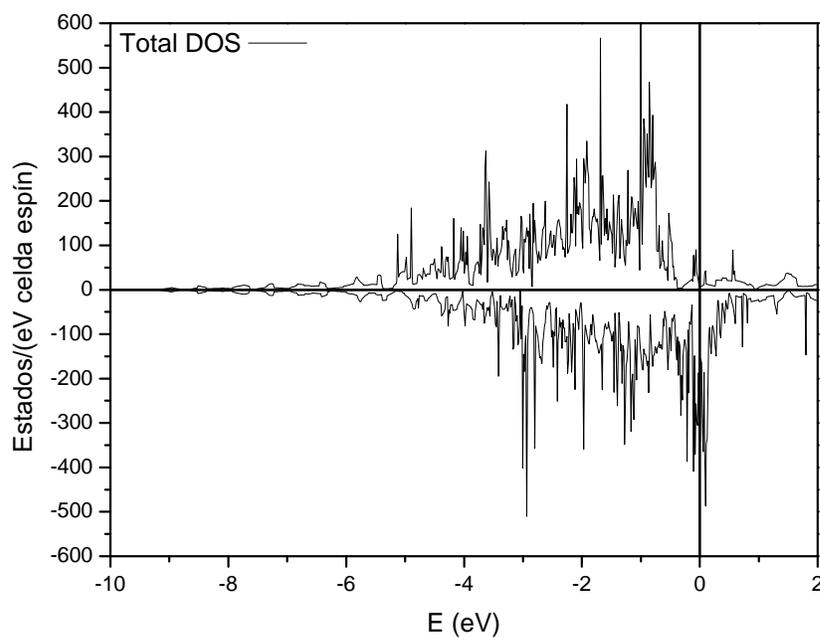


Figura 3.9: Densidad de estados total, supercelda 2 de níquel.

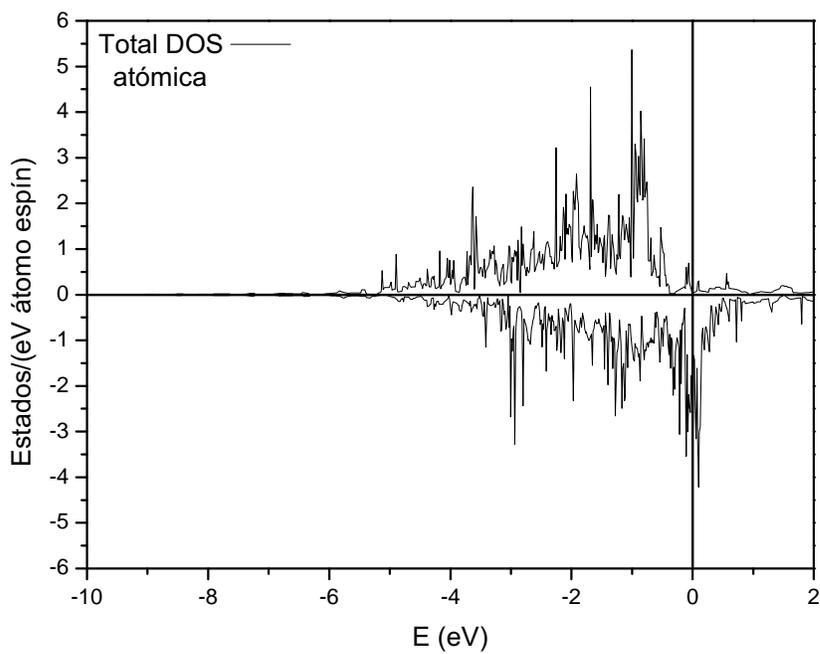


Figura 3.10: Densidad de estados total para un átomo en la supercelda 2 de níquel.

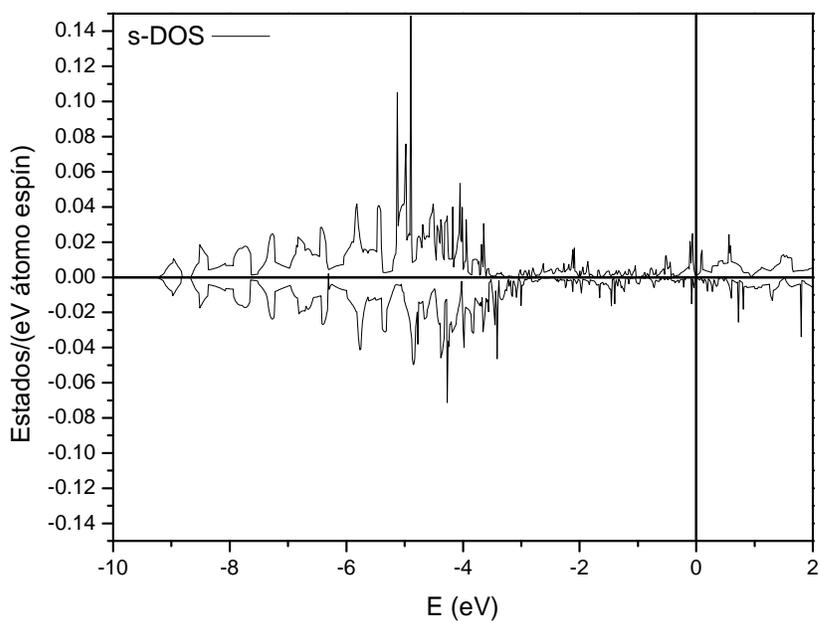


Figura 3.11: Densidad de estados parcial s de un átomo, supercelda 2 de níquel.

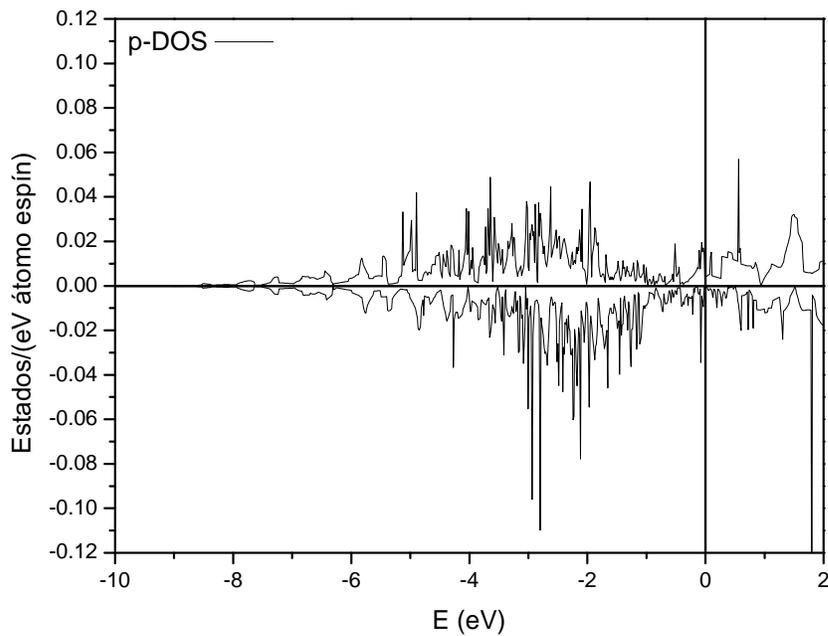


Figura 3.12: Densidad de estados parcial p de un átomo, supercelda 2 de níquel.

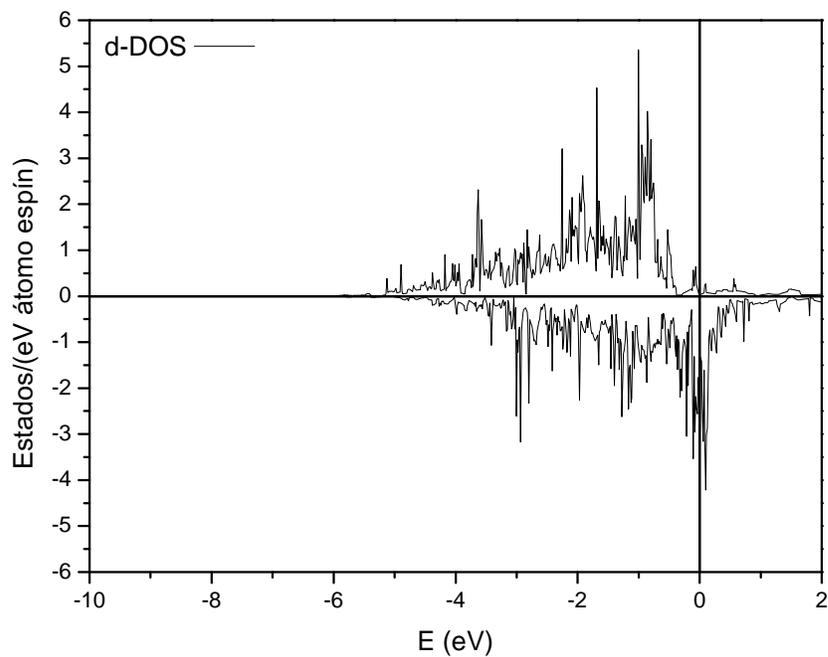


Figura 3.13: Densidad de estados parcial d de un átomo, supercelda 2 de níquel.

3.3. Superficies

La estructura de las dos superficies generadas se muestran en la figura 3.14. Los resultados con respecto al cálculo de la superficie de níquel se muestran en la tabla 3.3. Analicemos primeramente la energía de formación superficial σ . Esta fue calculada mediante la ya mencionada ecuación (2.39). El valor experimental reportado para esta cantidad es de 2.45 Jm^{-2} [8], [23]. El valor obtenido de 3.65 Jm^{-2} para la superficie 1 se muestra por encima del valor experimental, por lo que no es un resultado aceptable. Notamos en la figura 3.14(a) que la superficie 1 consta sólo de cuatro capas, por lo que no hay una capa que represente enteramente al bulto. Pensamos que este es un factor que ha causado el resultado ya mencionado y en consecuencia no hemos optimizado la estructura de la superficie 1. Con respecto a la superficie 2, notamos que la energía calculada de 1.95 Jm^{-2} se acerca mucho más al dato experimental. Este valor es comparable al 2.19 Jm^{-2} obtenido por Mittendorfer *et al.* [8] con un método basado en pseudopotenciales. A pesar de que el valor obtenido no mejore los valores obtenidos anteriormente, nos muestra que esta superficie junto a la metodología utilizada podría ser utilizada para obtener resultados alentadores. No es del todo sorprendente que el valor calculado se encuentre por debajo del método de pseudopotenciales ya que, debido a que la metodología utilizada en este trabajo es más fuerte desde el punto de vista teórico, el tamaño del sistema comienza a complicar el cálculo computacional y numéricamente hablando. Desde luego que el tamaño es, a su vez, más representativo que el utilizado en investigaciones previas ([8], [23], [15] y [17]). Es importante notar que el valor numérico obtenido también justifica las DOS obtenidas para la superficie 2 y también para el siguiente paso dentro del proyecto, la interacción con hidrógeno molecular.

Únicamente las DOS asociadas a la superficie 2 serán mostradas ya que son de mayor importancia debido a los resultados obtenidos y además, la superficie 2 será la superficie a la cuál se agregará la molécula de hidrógeno. Mas aún, todo lo dicho para esta superficie es válido también para la superficie 1. La figura 3.15, correspondiente

Tabla 3.3: Resultados generales para las superficies del níquel.

	Superficie 1	Superficie 2 (optimizada)
$z(\text{RKM})$	72(4.99)	108(5.00)
$a(\text{au})$	20.2584	20.2584
$A(\text{au}^2)$	410.4028	410.4028
$d_v(\text{au})$	20	20
$\sigma(\text{mRy}/\text{au}^2)$	4.68	2.50
$(\text{meV}/\text{\AA}^2)$	227.53	121.51
(J/m^2)	3.65	1.95
$\mu_T(\mu_B)$	59.74	71.01

z : número de átomos.

a : parámetro de red.

A : área de la superficie formada.

d_v : ancho del vacío en la dirección z .

σ : energía de formación superficial

calculada con referencia a la supercelda.

μ_T : momento magnético total.

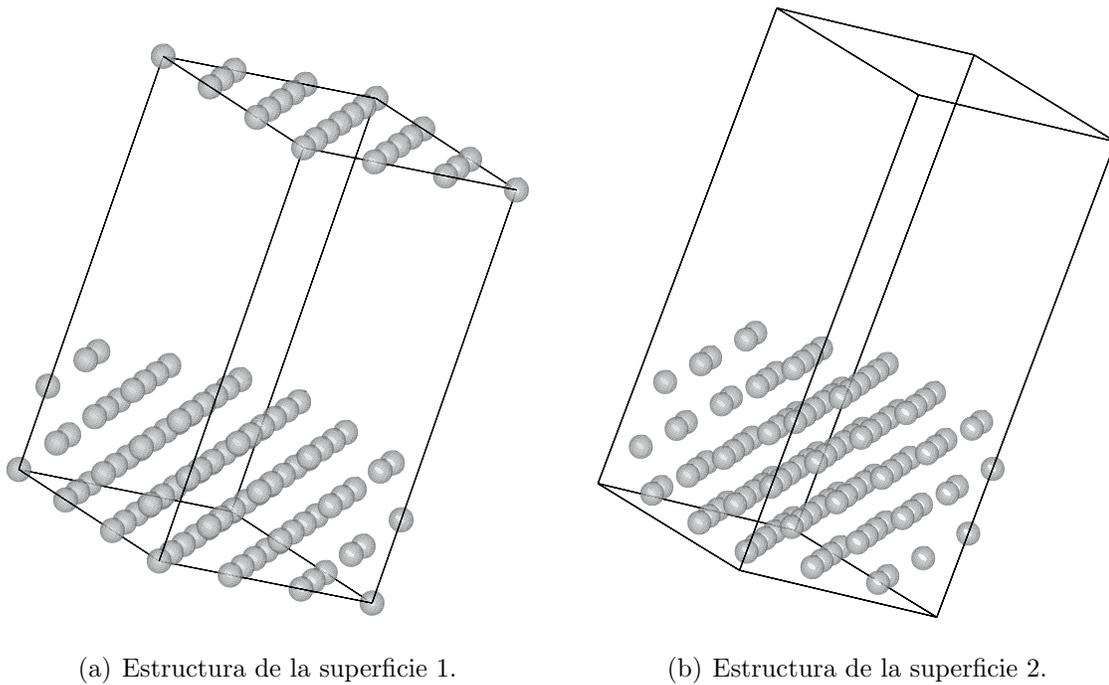


Figura 3.14: Estructura de las superficies de níquel.

a la DOS total para la superficie 2, muestra que, como era de esperarse, la superficie de níquel es ferromagnética. Las figuras 3.16 y 3.17 muestran la DOS total para un átomo en el bulto y en la superficie, respectivamente. Estas figuras se pueden comparar directamente y como consecuencia de esta comparación podemos observar que los picos en el intervalo de $-3 eV$ hasta la energía de Fermi en un átomo superficial son de mayor tamaño, lo que significa que existe una mayor cantidad de estados con espín hacia arriba disponibles en el átomo superficial, traducido probablemente en una mayor reactividad del mismo. Las DOS parciales s , p y d para el átomo de bulto son mostradas en las figuras 3.18-3.20 respectivamente y para el átomo superficial son mostradas en las figuras 3.21-3.23 respectivamente. Examinando estas figuras observamos que la mayor contribución a la DOS en cada átomo, ya sea de bulto o superficial, está dada por los estados d en el níquel. Por ello, es posible discernir que el aumento en los estados disponibles para un átomo superficial proviene del mismo aumento de estados en la parte d de cada átomo de superficie. La afirmación anterior es confirmada por inspección y comparación de las figuras 3.20 y 3.23.

Hemos identificado un aumento en la reactividad de los átomos de superficie. Esta aseveración se justifica en el aumento de estados disponibles d en la región de -3 eV hasta la energía de Fermi. Para dar una muestra más clara de este comportamiento se han incluido las figuras 3.24 y 3.25 correspondientes a una comparación directa entre estados s y d de un átomo de bulto y uno superficial. En ellas, se graficó la resta de estados s o d , según sea el caso, entre un átomo superficial y uno de bulto. La figura 3.24 muestra un claro aumento de estados s espín hacia arriba alrededor de -4.5 eV, así como un aumento de estados s espín hacia abajo alrededor de -4.25 eV. Hemos encontrado también, según la figura 3.25, un aumento efectivo en la cantidad de estados disponibles con espín positivo en la región energética que comprende desde -2.5 eV hasta -1.5 eV aproximadamente. También se observa un aumento, no tan notable, de estados disponibles con espín negativo en la región energética que está comprendida entre -1.5 eV hasta la energía de Fermi. La gráficas presentadas validan, entonces, las afirmaciones hechas con respecto a un átomo superficial. Los estados p no han sido incluidos debido a su poca contribución a los estados total de un átomo de níquel.

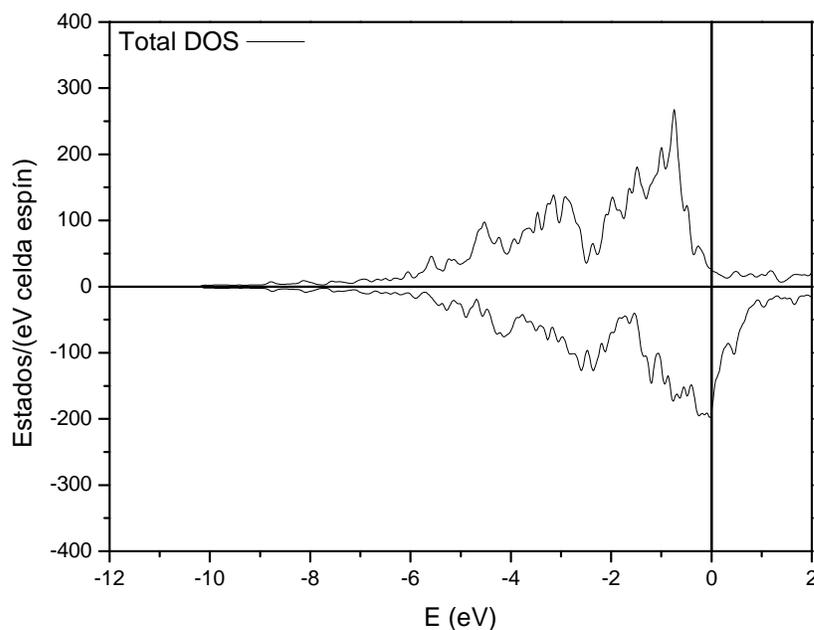


Figura 3.15: Densidad de estados total, superficie 2 de níquel.

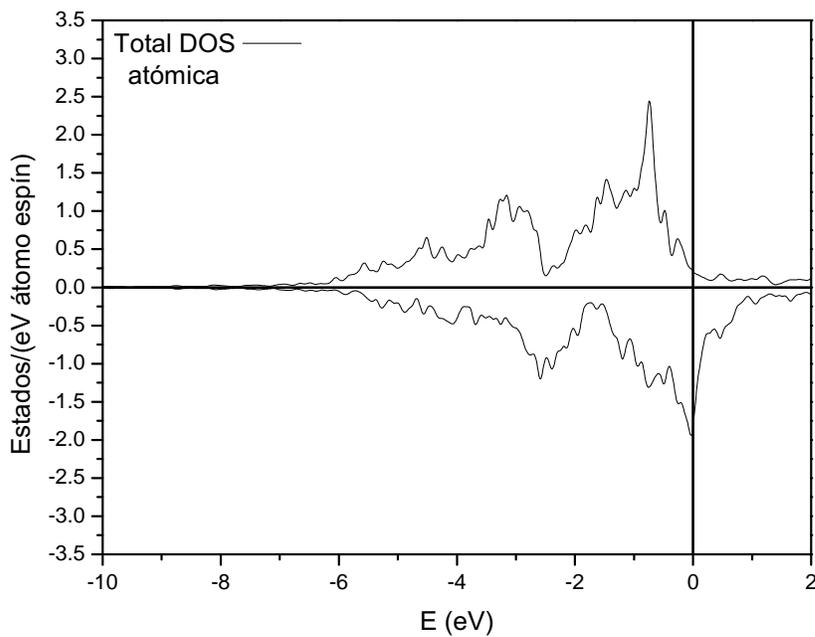


Figura 3.16: DOS total para un átomo de bulto, superficie 2 de níquel.

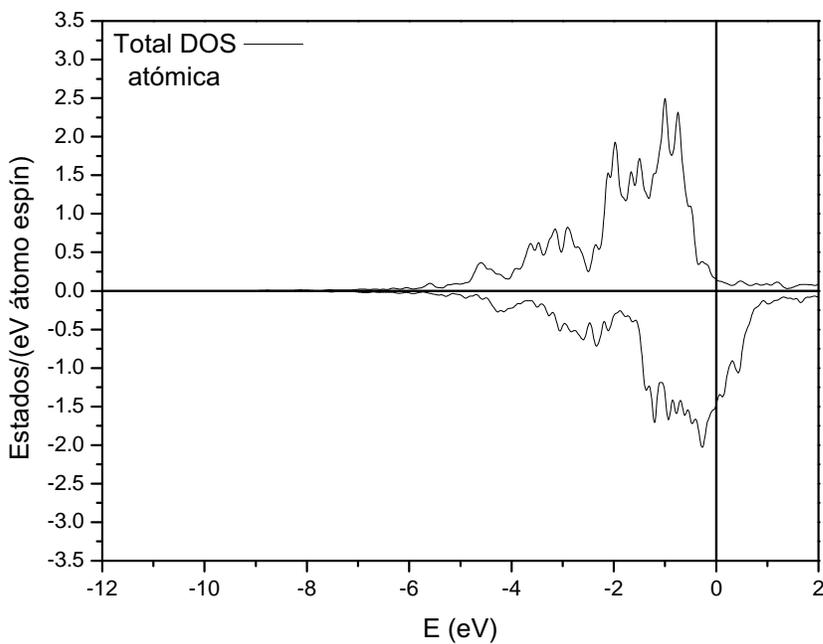


Figura 3.17: DOS total para un átomo superficial, superficie 2 de níquel.

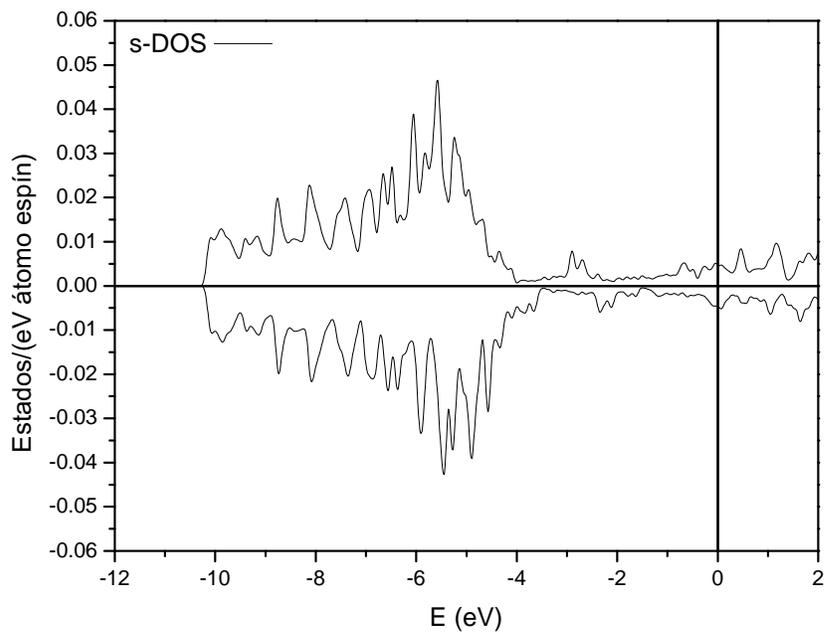


Figura 3.18: DOS parcial s para un átomo de bulto, superficie 2 de níquel.

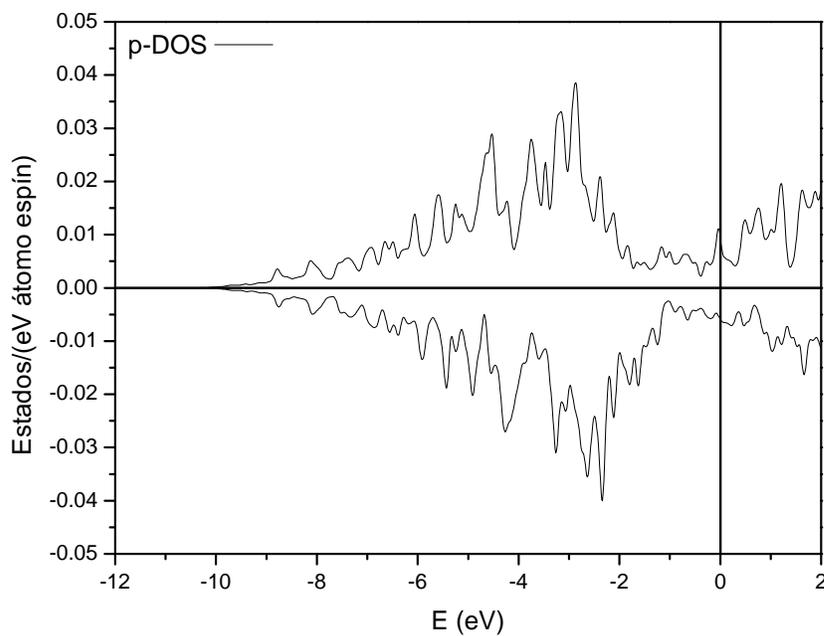


Figura 3.19: DOS parcial p para un átomo de bulto, superficie 2 de níquel.

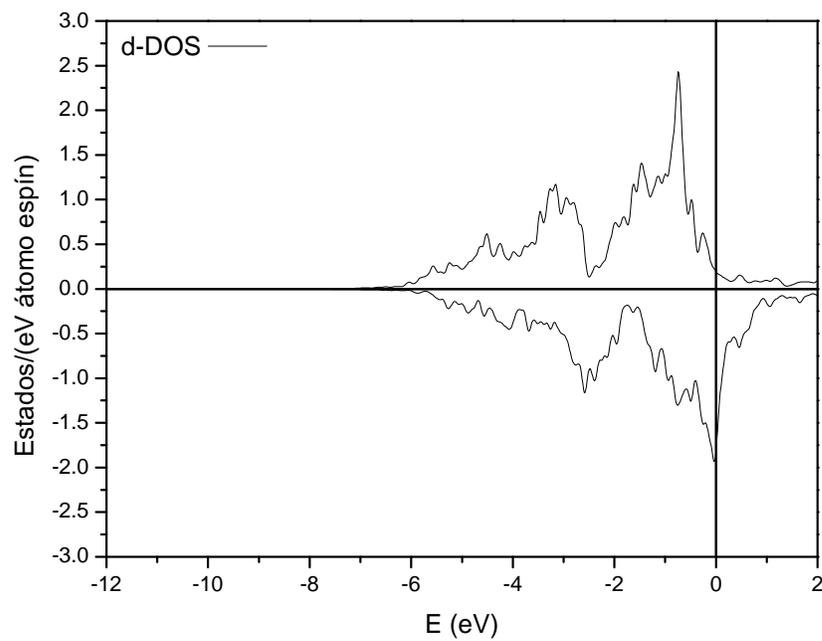


Figura 3.20: DOS parcial d para un átomo de bulto, superficie 2 de níquel.

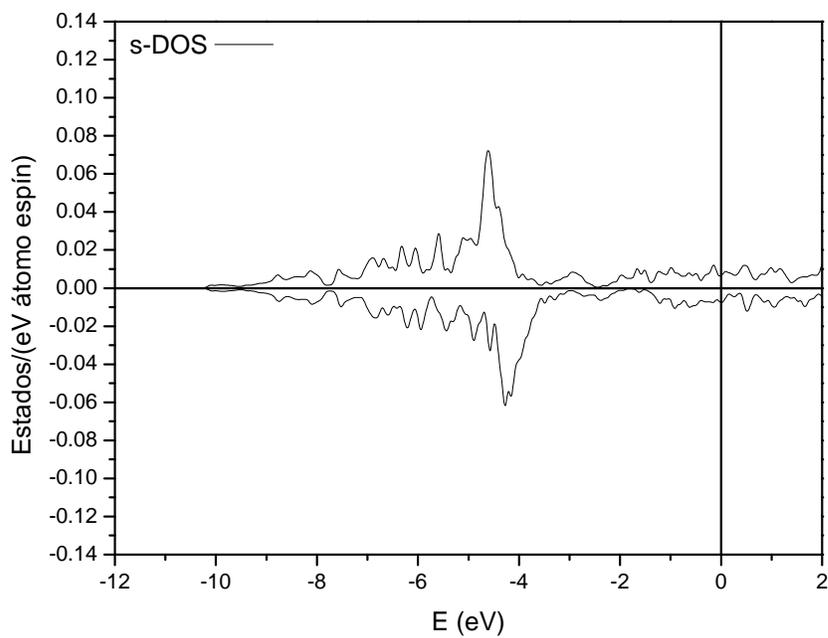


Figura 3.21: DOS parcial s para un átomo superficial, superficie 2 de níquel.

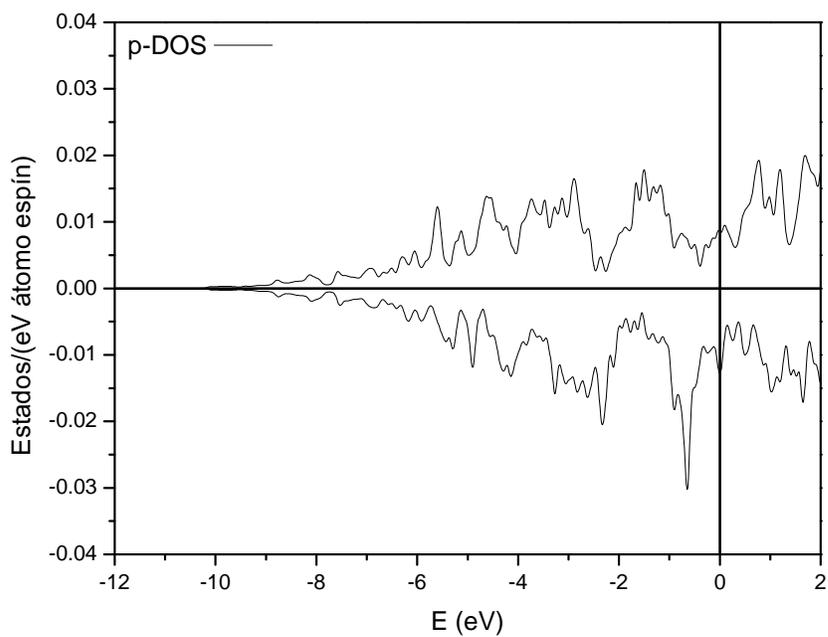


Figura 3.22: DOS parcial p para un átomo superficial, superficie 2 de níquel.

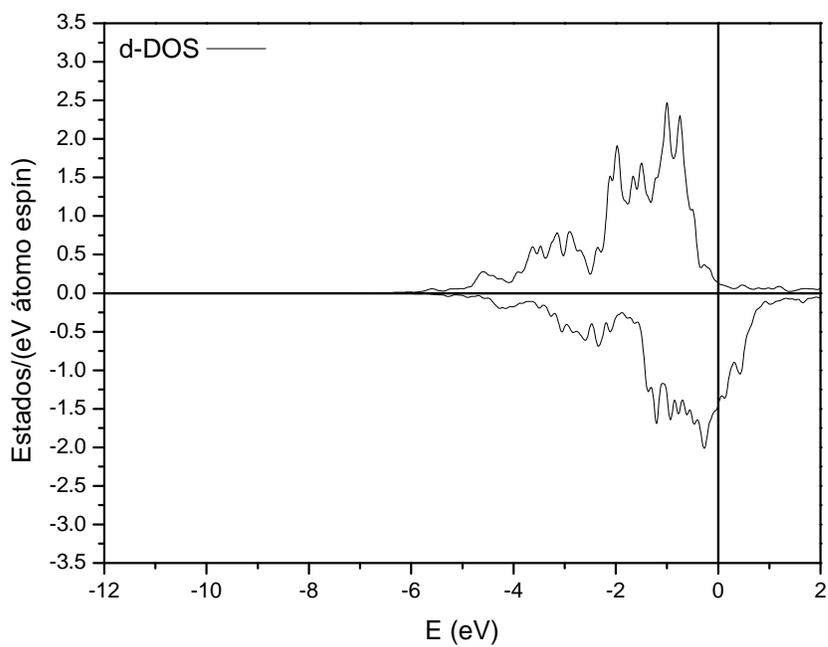


Figura 3.23: DOS parcial d para un átomo superficial, superficie 2 de níquel.

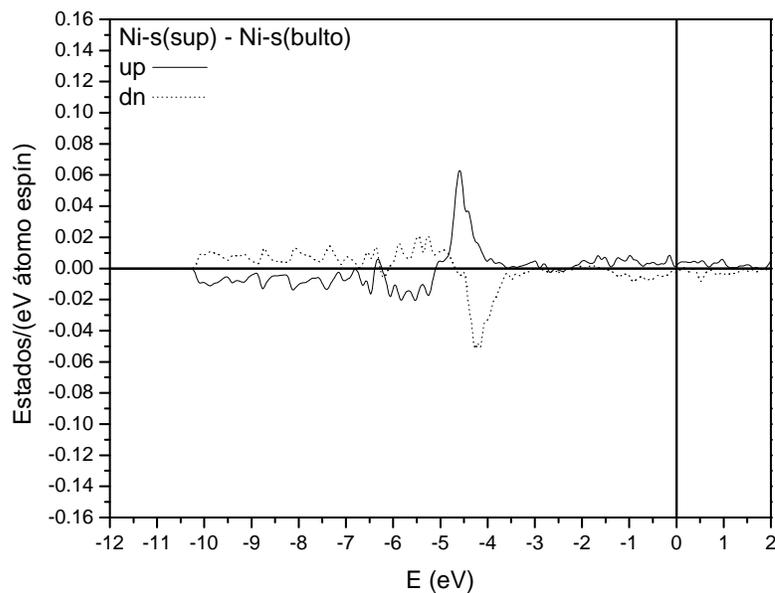


Figura 3.24: Diferencia de DOS parcial s espín arriba y espín abajo entre un átomo superficial y un átomo de bulto de níquel, superficie 2.

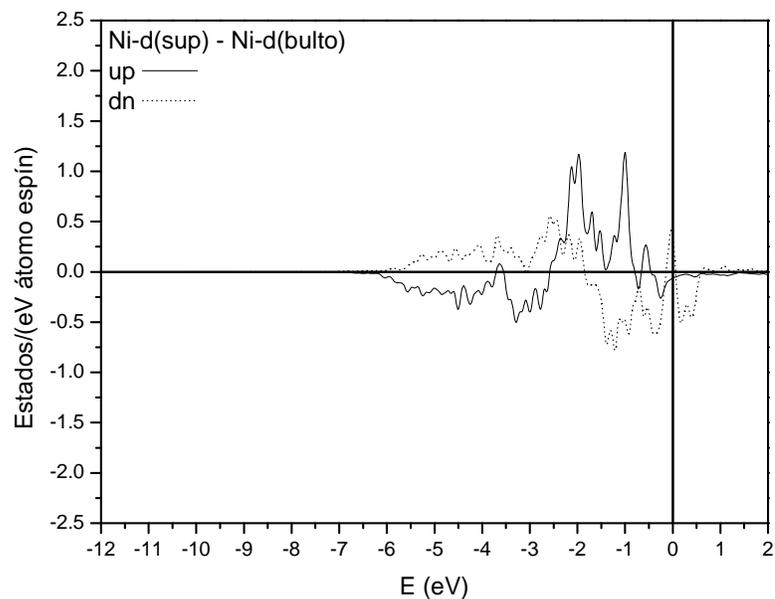


Figura 3.25: Diferencia de DOS parcial d espín arriba y espín abajo entre un átomo superficial y un átomo de bulto de níquel, superficie 2.

3.4. Interacción hidrógeno-superficie

A continuación se describirá cualitativamente la interacción entre una molécula de hidrógeno y la superficie (001) del níquel. Se han analizado los cuatro casos mencionados en la sección 2.3.2, encontrando las interacciones existentes entre la molécula de hidrógeno y un átomo superficial de níquel. El átomo superficial analizado en cada caso será siempre el que interactúa con la molécula de hidrógeno según sea el caso.

3.4.1. Caso 1: límite de acercamiento

La estructura del caso 1 es mostrada en la figura 3.26. Ya que la interacción entre hidrógeno molecular y superficie será prácticamente nula, este caso funcionará como referencia para los demás. Es por ello también necesaria la comparación del caso 1 con la superficie 2 (sección 3.3). Recordando que la distancia entre átomos de hidrógeno es de 0.741 \AA , valor teórico ya conocido, podemos suponer de antemano que el análisis de las DOS para la superficie de este caso 1 debe ser el mismo que el ya realizado en la sección 3.3 para la superficie 2.

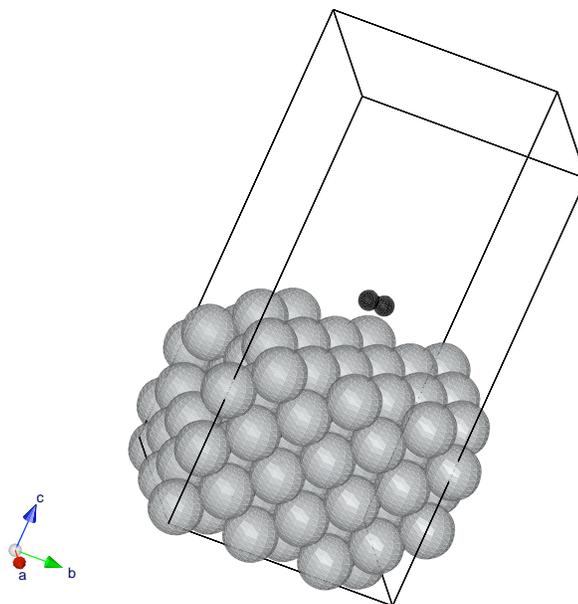


Figura 3.26: Estructura para el caso 1.

En la figura 3.27 mostramos la DOS total para el cristal en el caso 1. Al observar esta figura, podemos discernir claramente que los estados correspondientes al cristal opacan por completo a los estados pertenecientes al hidrógeno molecular. Por ende, no podremos observar resultados en las DOS totales para cada uno de los casos. Debido a que precisamente la DOS total nos muestra la densidad de estados del cristal, entonces ésta debe ser prácticamente igual a la DOS total correspondiente a la superficie 2. En efecto, la comparación de las figuras 3.27 y 3.15 indica que no existen diferencias apreciables entre ellas. Ahora analicemos las DOS parciales s y d del átomo superficial de níquel mostradas en las figuras 3.28 y 3.29 respectivamente¹. Si comparamos estas figuras con las correspondientes a la superficie 2 (figuras 3.21 y 3.23), observaremos que prácticamente no existen diferencias apreciables entre ellas. De manera específica para los estados s (figura 3.28), alrededor de los $-5 eV$, observamos el surgimiento de una mayor cantidad de estados en relación a la superficie 2 (3.21). De la misma manera, para los estados d (figura 3.29), alrededor de los $-4.5 eV$, observamos un pequeño aumento de estados con respecto a la superficie 2 (figura 3.23). Estas diferencias son mínimas, prácticamente inapreciables. Para comprobar esta última afirmación observemos las figuras 3.30 y 3.31, las cuáles representan la diferencia entre estados s y d entre un átomo superficial y átomo de bulto respectivamente. Estas figuras no muestran diferencias apreciables en comparación a las figuras 3.24 y 3.25 correspondientes a la superficie 2. Es por ello que podemos decir que el átomo superficial de níquel en el caso 1 es equivalente (aún no interactúa con el hidrógeno) y sufre de las mismas interacciones que un átomo superficial en la superficie 2.

Finalmente, la figura 3.32 corresponde a la DOS parcial s de un átomo de hidrógeno. Esta figura resulta sumamente interesante ya que confirma lo que habíamos establecido inicialmente: la molécula de hidrógeno aún no interactúa con la superficie metálica. Esto se confirma al observar que los estados, figura 3.32, se encuentran totalmente localizados alrededor de $-5 eV$, energía a la cual se encuentra el orbital molecular σ de enlace en

¹Hemos observado en la sección 3.3 que estos estados son los principales en un átomo de níquel, los estados p no juegan un papel importante.

la molécula de H_2 . Además, es importante recordar que la distancia d entre átomos de hidrógeno aún no ha sido afectada con respecto a la distancia que tendría una molécula de hidrógeno aislada.

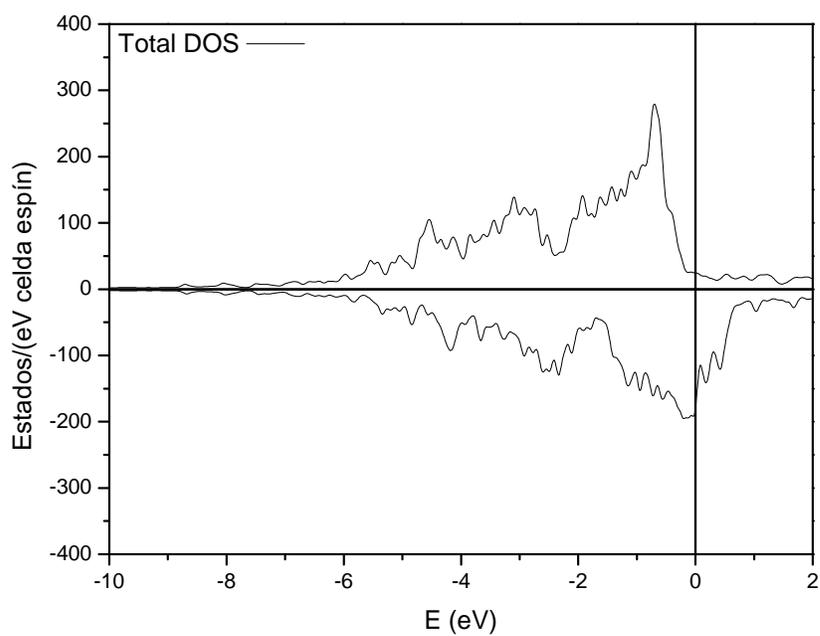
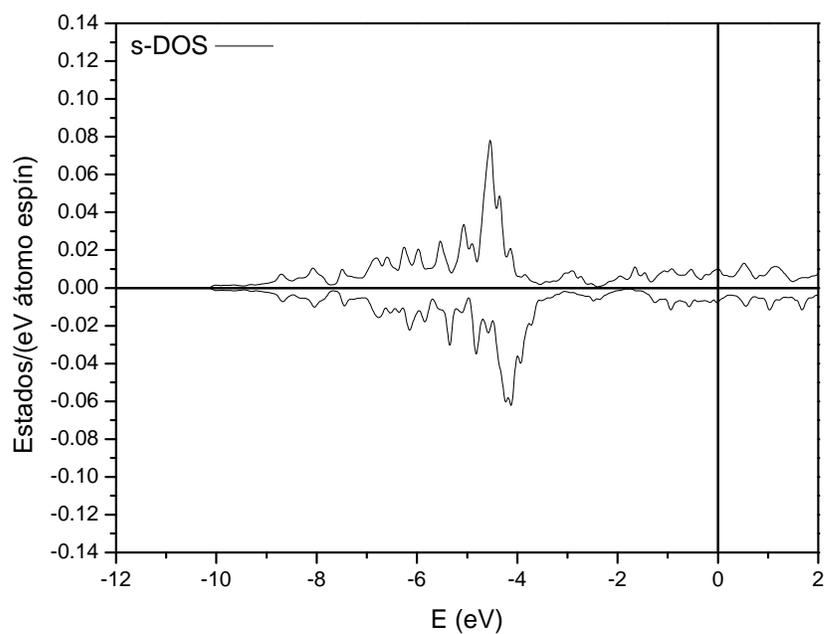
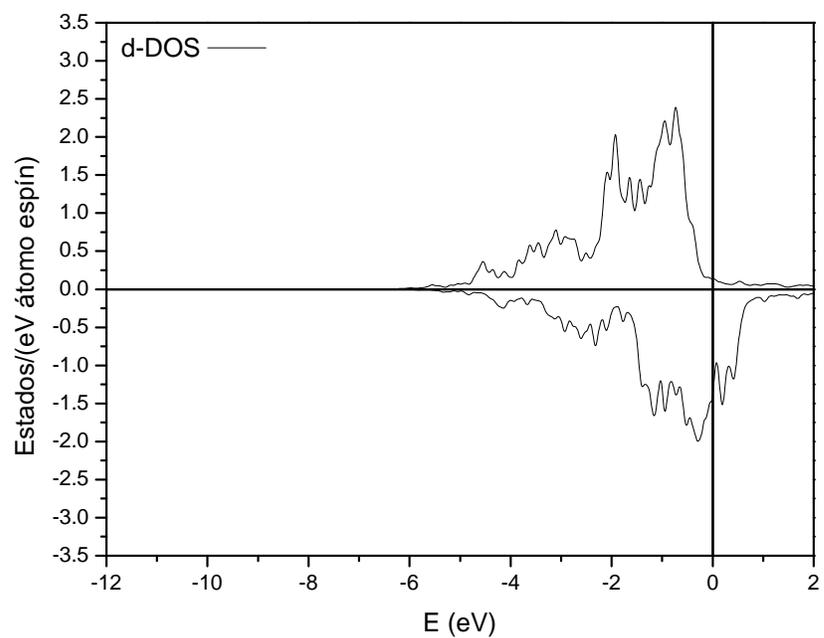


Figura 3.27: DOS total, caso 1.

Figura 3.28: DOS parcial s del átomo superficial de níquel, caso 1.Figura 3.29: DOS parcial d del átomo superficial de níquel, caso 1.

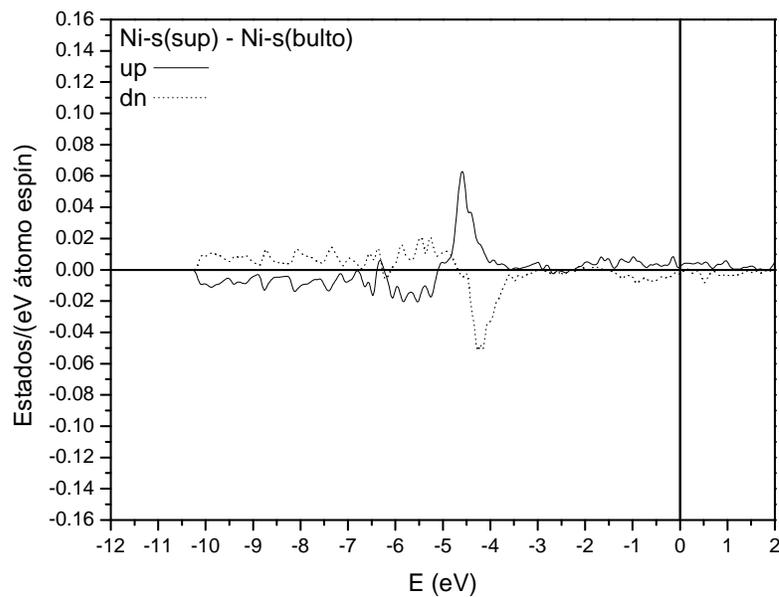


Figura 3.30: Diferencia de DOS parcial s espín arriba y espín abajo entre un átomo superficial y un átomo de bulto de níquel, caso 1.

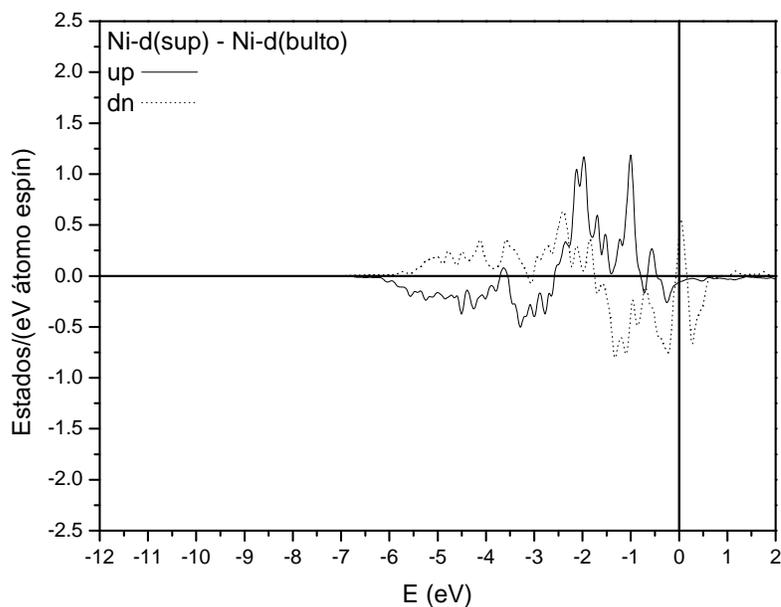


Figura 3.31: Diferencia de DOS parcial d espín arriba y espín abajo entre un átomo superficial y un átomo de bulto de níquel, caso 1.

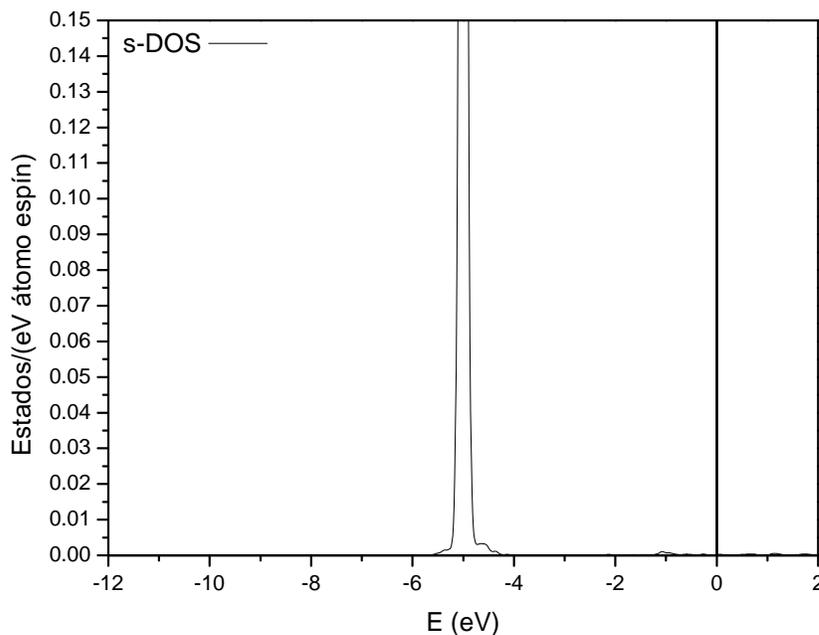


Figura 3.32: DOS parcial s del átomo de hidrógeno, caso 1.

3.4.2. Caso 2: fisorción

La figura 3.33 muestra la estructura correspondiente al caso 2. La figura 3.34 muestra la DOS parcial s para el átomo superficial de níquel. Esta figura muestra, en comparación a la referencia (figura 3.21), que el átomo de níquel presenta una modificación no vista anteriormente que se manifiesta en un aumento de los estados localizado alrededor de los $-9 eV$. La figura 3.35 muestra la DOS parcial d para el átomo superficial, la cual muestra también una alteración alrededor de los $-9 eV$. Además, los estados correspondientes al intervalo energético comprendido entre la energía de Fermi y $-6 eV$ se muestran alterados con respecto a nuestra referencia (figura 3.23). También observamos una disminución en el magnetismo proveniente del átomo superficial que interactúa con hidrógeno, hemos obtenido un momento magnético del átomo superficial de níquel de $0.47 \mu_B$, en comparación al obtenido para la superficie 2 ($0.78 \mu_B$).

Para comprender las alteraciones en el átomo superficial, es necesario, primeramente, observar la figura 3.36 que muestra la DOS de un átomo de hidrógeno. La distancia d

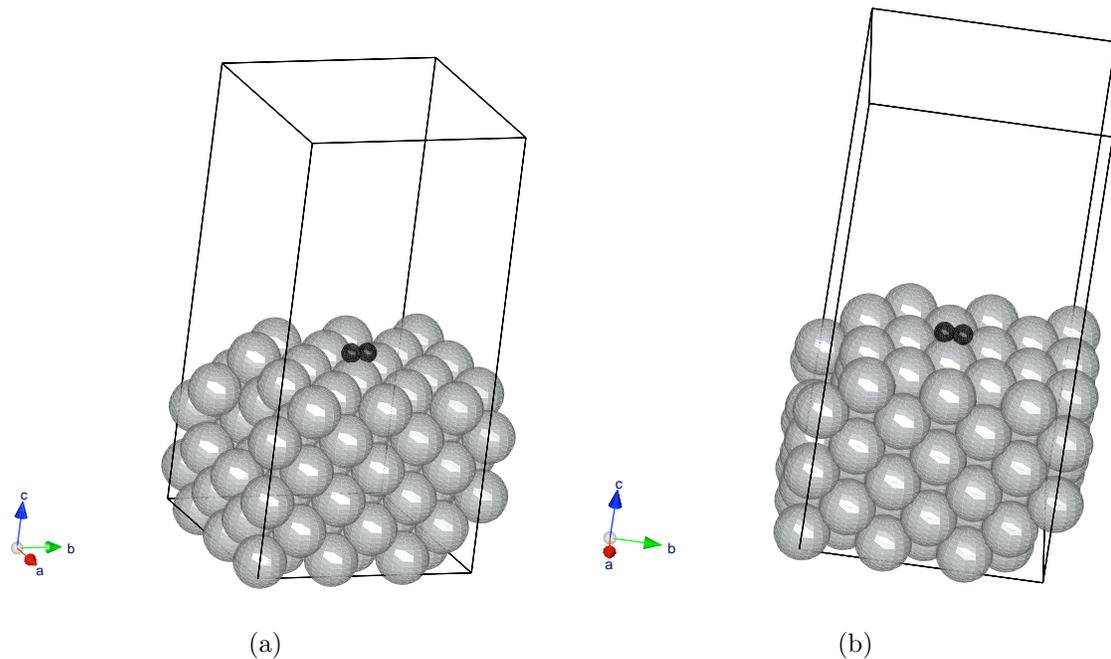


Figura 3.33: Estructura para el caso 2.

para la molécula de hidrógeno en este caso es de 0.800 \AA , lo que nos dice que la molécula apenas presenta una ligera interacción con la superficie. Es por ello que la figura 3.36 aún muestra estados localizados alrededor de los -9 eV , precisamente la energía en la que encontramos la nueva interacción en el átomo superficial de níquel. Los estados localizados, en comparación a la molécula de hidrógeno en el caso 1 (figura 3.32), han disminuido, manifestándose ahora en un ligero aumento de los estados en el intervalo energético que se encuentra entre los -8 eV hasta la energía de Fermi.

Las figuras 3.37 y 3.38 confirman las tendencias mencionadas con anterioridad para el átomo superficial. La figura 3.37 muestra la diferencia entre la DOS parcial s que se presenta entre el átomo superficial y un átomo de bulto. La figura 3.38 muestra lo mismo para los estados d . La figura 3.37 muestra un claro aumento de los estados s alrededor de los -9 eV para el átomo superficial de níquel, además de la alteración de los estados en el intervalo comprendido entre -8 eV y -3 eV . Por su parte, la figura 3.38 muestra un aumento muy pequeño de estados alrededor de los -9 eV , además de la alteración de estados ya mencionada en el párrafo anterior. anterior.

Con los resultados obtenidos podemos dilucidar la naturaleza de la interacción en la fisisorción de hidrógeno sobre una superficie de níquel (001). La principal interacción existente ocurre entre los estados s del hidrógeno y los estados s y d del níquel superficial a una energía aproximada de -9 eV. La alteración de estados d en el átomo superficial se debe, además de la interacción con el átomo de hidrógeno, a las interacciones entre átomos de níquel. A pesar de ello, comprobamos por qué los estudios teóricos predicen sólo fisisorción a esta distancia con respecto a la superficie ([17] y [19]), los átomos de hidrógeno aún presentan una interacción fuerte entre ellos, es decir, aún se encuentran enlazados. Es decir, la molécula enlazada presenta una ligera interacción con los átomos superficiales de níquel más cercanos. Esta ligera interacción, además, provoca una disminución en el momento magnético de los átomos superficiales que interactúan.

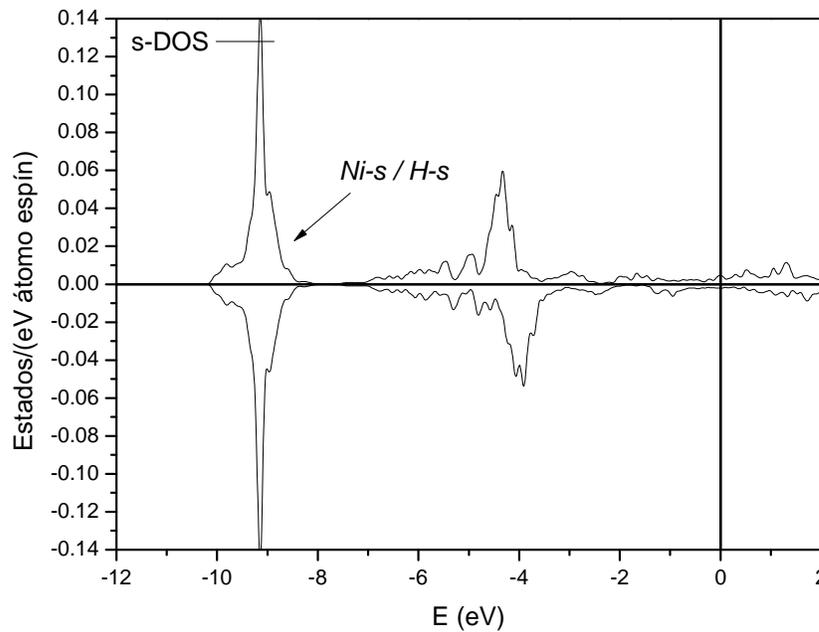
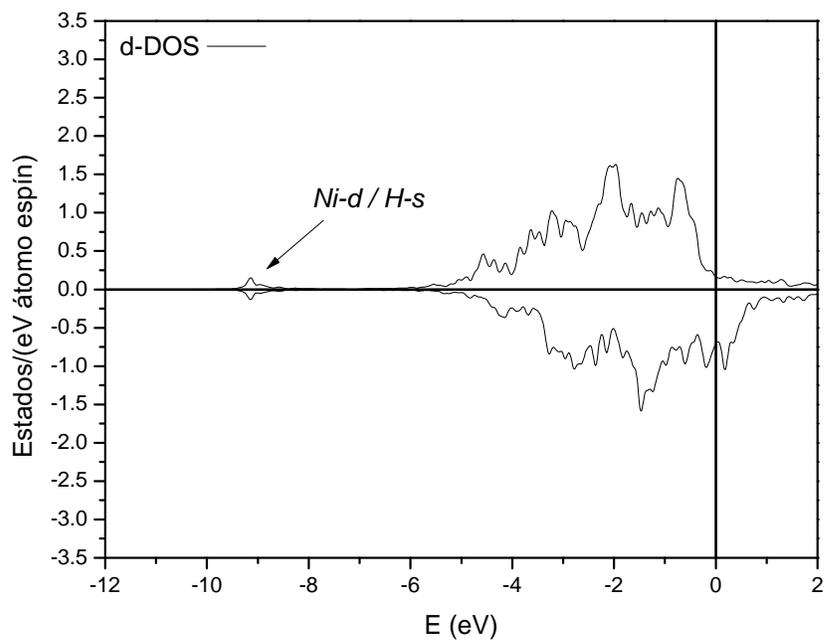
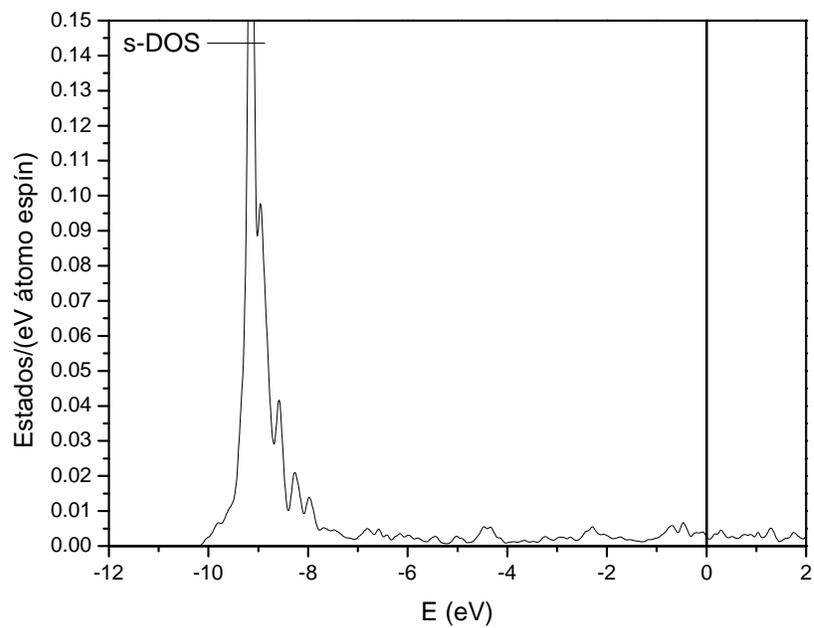


Figura 3.34: DOS parcial s del átomo superficial de níquel, caso 2.

Figura 3.35: DOS parcial d del átomo superficial de níquel, caso 2.Figura 3.36: DOS parcial s del átomo de hidrógeno, caso 2.

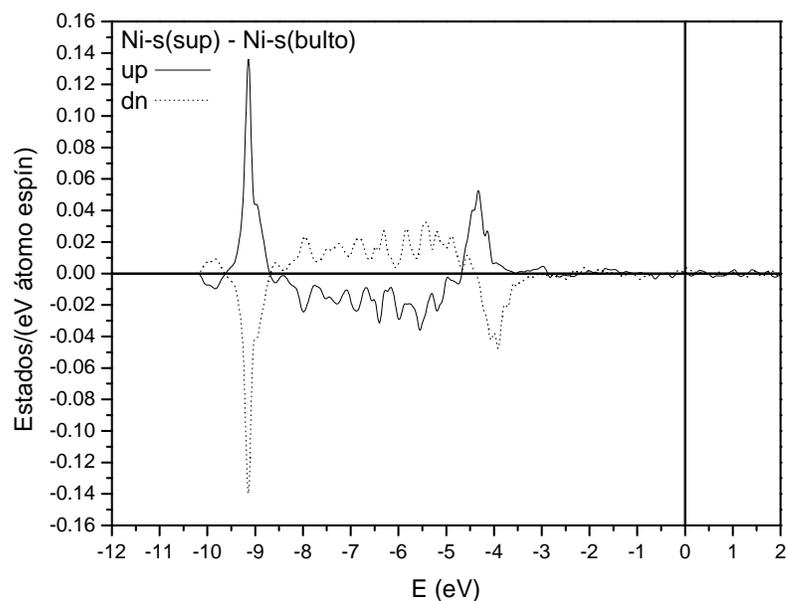


Figura 3.37: Diferencia de DOS parcial s espín arriba y espín abajo entre un átomo superficial y un átomo de bulto de níquel, caso 2.

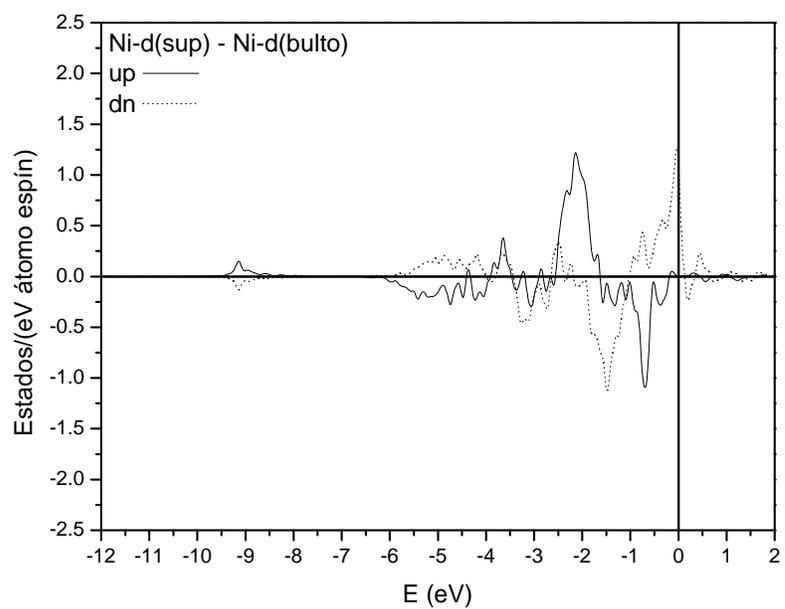


Figura 3.38: Diferencia de DOS parcial d espín arriba y espín abajo entre un átomo superficial y un átomo de bulto de níquel, caso 2.

3.4.3. Caso 3: estado de transición

El caso 3 corresponde a un estado de transición entre la fisorción y la quimisorción, ya que presenta un máximo entre estos dos estados (ver [17]). La estructura de este caso se puede observar en la figura 3.39. La figura 3.40 muestra la DOS parcial s perteneciente al átomo superficial de níquel, mientras que la figura 3.41 muestra la DOS parcial d . Podemos observar que ambas figuras presentan una clara alteración con respecto a la referencia (figuras 3.21 y 3.23). Específicamente, los estados s (figura 3.40) muestran alteraciones principalmente en el intervalo comprendido entre -10 y -5 eV aproximadamente, siendo notable un pico sobresaliente a los -7 eV. De manera similar, los estados d (figura 3.41) presentan una clara modificación en los estados con un pico, también notable, a -5.5 eV aproximadamente. A partir de este valor de -5.5 eV hasta la energía de Fermi se pueden observar también modificaciones a los estados. El momento magnético del átomo superficial en interacción con el átomo de hidrógeno disminuye dramáticamente con respecto a la referencia ($0.78 \mu_B$), presentando un valor de $0.17 \mu_B$.

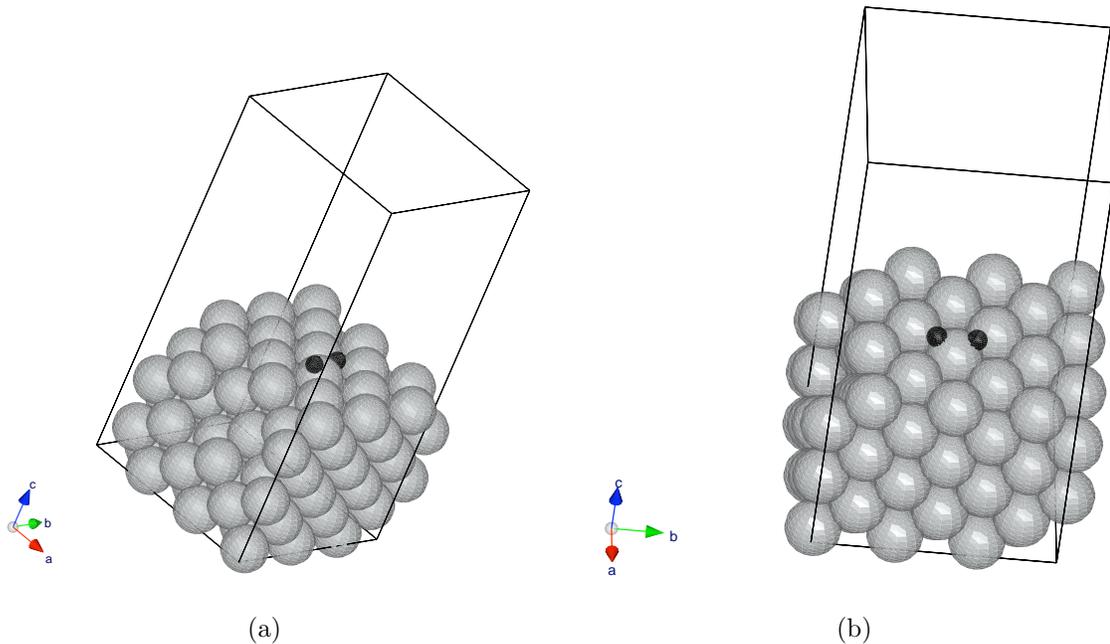


Figura 3.39: Estructura para el caso 3.

Con el fin de entender las modificaciones a los estados, es necesario prestar atención a la DOS parcial s del átomo de hidrógeno, presentada en la figura 3.42. La distancia que presenta la molécula de hidrógeno en el estado de transición es de 1.75 \AA , lo que nos dice que los átomos están ya alejados y que no están interactuando fuertemente entre ellos. La confirmación de este hecho se puede observar en la figura 3.42. Podemos observar que los estados se han comenzado a distribuir en un mayor intervalo comprendido principalmente entre -9 y -2 eV debido a la interacción del hidrógeno con los estados s y d del átomo superficial de níquel, en comparación a los casos 1 y 2. Desde luego, aún es posible observar un pico que sobresale aproximadamente a -5.5 eV y otro más pequeño a -7 eV . Otra vez encontramos que precisamente, a -7 eV aparece el pico sobresaliente en los estados s y a -5.5 eV aparece el pico sobresaliente en los estados d del átomo superficial de níquel (figuras 3.40 y 3.41).

Prestar atención a las figuras 3.43 y 3.44 es de gran ayuda para confirmar los resultados observados. La figura 3.43 muestra la diferencia entre la DOS parcial s que se presenta entre el átomo superficial y un átomo de bulto. La figura 3.44 muestra lo mismo para los estados d . En efecto, la figura 3.43 presenta una alteración importante de estados s en el intervalo comprendido entre -9 eV y -3 eV con un pico sobresaliente a -7 eV aproximadamente. Por su parte, la figura 3.44 muestra un pico a -5.5 eV aproximadamente como había sido mencionado anteriormente, además de alteraciones importantes a -4 , -2 y -0.75 eV . Las modificaciones posteriores para los estados d se encuentran, entonces, a estos valores de energía.

De nueva cuenta hemos encontrado una interacción existente entre los estados s del átomo de hidrógeno y los estados s y d del átomo de níquel superficial. A diferencia del caso 2 (fisisorción), la energía a la que se presentan estas interacciones ha cambiado. La interacción con los estados s del níquel se encuentra ahora a -7 eV aproximadamente, mientras que en los estados d la principal interacción se presenta a -5.5 eV aproximadamente, además de otras interacciones dignas de mencionarse a -4 , -2 y -0.75 eV . La aparición de varias interacciones, en forma de aumento de estados en el átomo de

níquel, se debe a la distribución de los estados en el átomo de hidrógeno observada en la figura 3.42 en comparación a los casos 1 y 2. Esta distribución se debe al aumento de la distancia internuclear entre átomos de hidrógeno consecuencia, a su vez, del acercamiento de la molécula a la superficie y, por ende, a la creciente interacción con los átomos superficiales de níquel. Pero el hecho de que las interacciones se encuentran a energías mayores que las observadas anteriormente nos habla precisamente de la inestabilidad de este estado y el porqué es, entonces, muy cercano a un máximo en la curva de energía potencial en el trabajo de Kresse [17]. También hemos encontrado, de nueva cuenta, una disminución en el momento magnético del átomo de níquel, aunque esta vez se trata de una disminución mucho mayor que la observada en el caso 2.

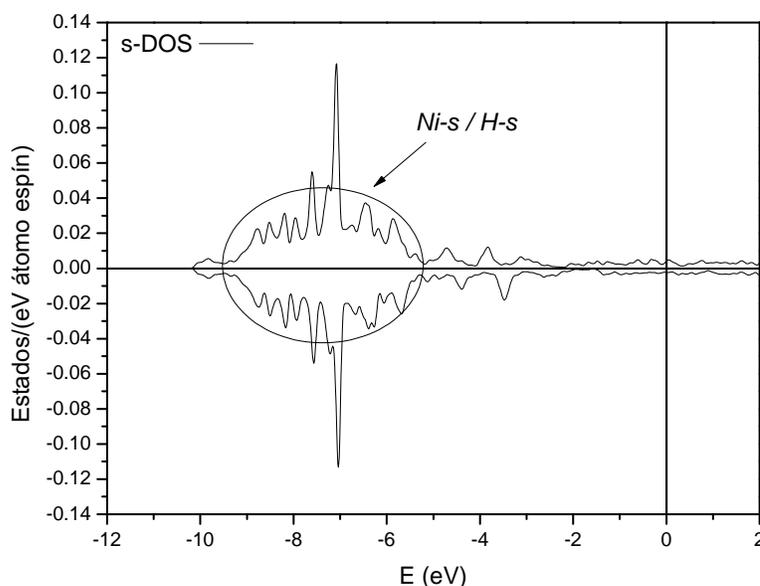
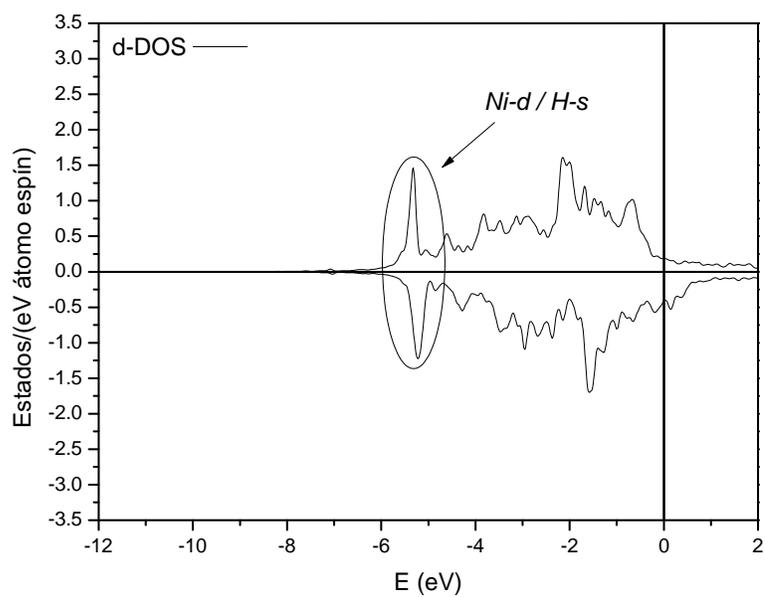
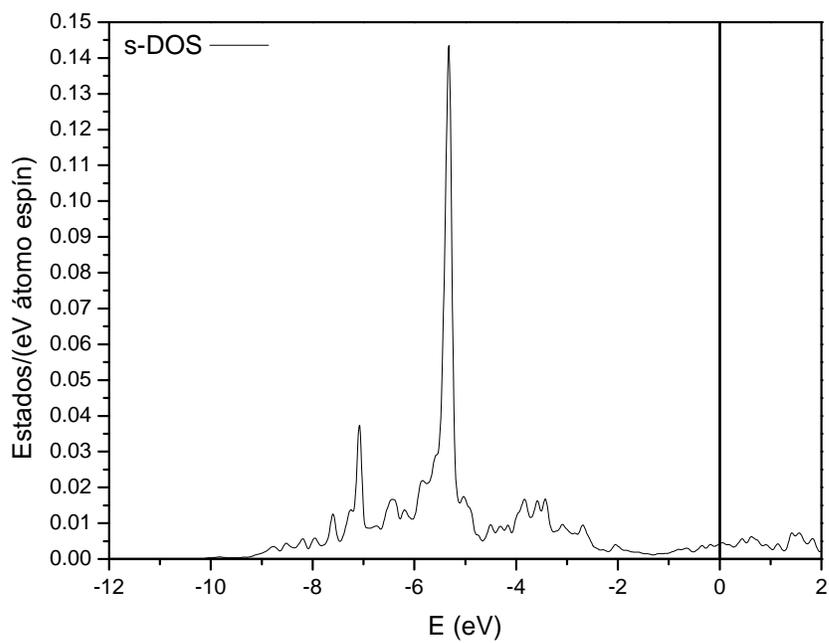


Figura 3.40: DOS parcial s del átomo superficial de níquel, caso 3.

Figura 3.41: DOS parcial d del átomo superficial de níquel, caso 3.Figura 3.42: DOS parcial s del átomo de hidrógeno, caso 3.

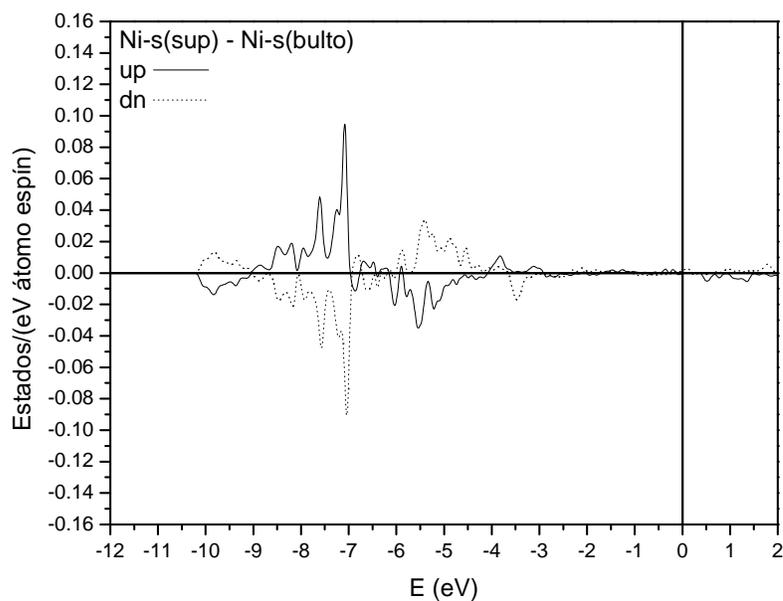


Figura 3.43: Diferencia de DOS parcial s espín arriba y espín abajo entre un átomo superficial y un átomo de bulto de níquel, caso 3.

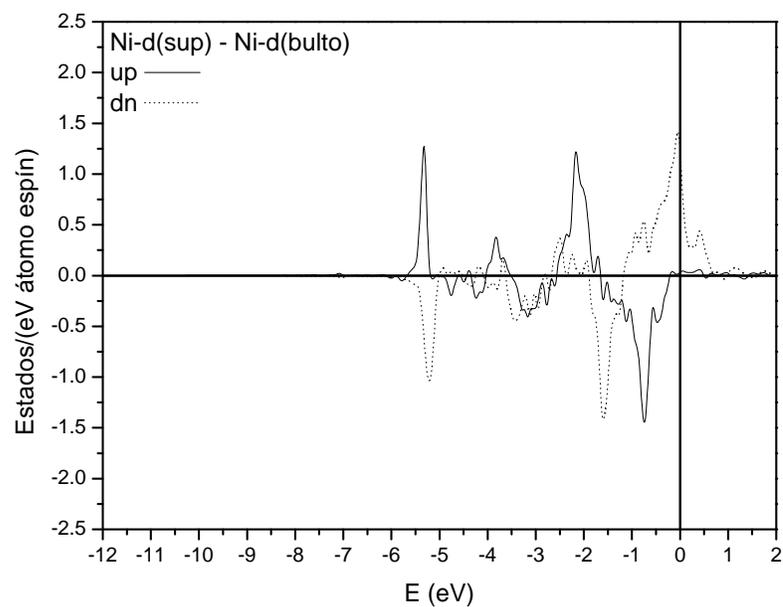


Figura 3.44: Diferencia de DOS parcial d espín arriba y espín abajo entre un átomo superficial y un átomo de bulto de níquel, caso 3.

3.4.4. Caso 4: quimisorción

La figura 3.45 muestra la estructura correspondiente. Las figuras 3.46 y 3.47 muestran las DOS parciales s y d del átomo superficial de níquel respectivamente. La figura 3.46 muestra una gran modificación de estados s con respecto a la referencia en el intervalo comprendido entre -10 y -7 eV y manifestada en la aparición de varios picos. La modificación de los estados d se manifiesta a lo largo de todo el intervalo comprendido desde -9 eV hasta la energía de Fermi. De nuevo observamos una disminución del momento magnético del átomo superficial con respecto a la referencia (superficie 2, $0.78 \mu_B$), ahora observamos un momento magnético de $0.21 \mu_B$.

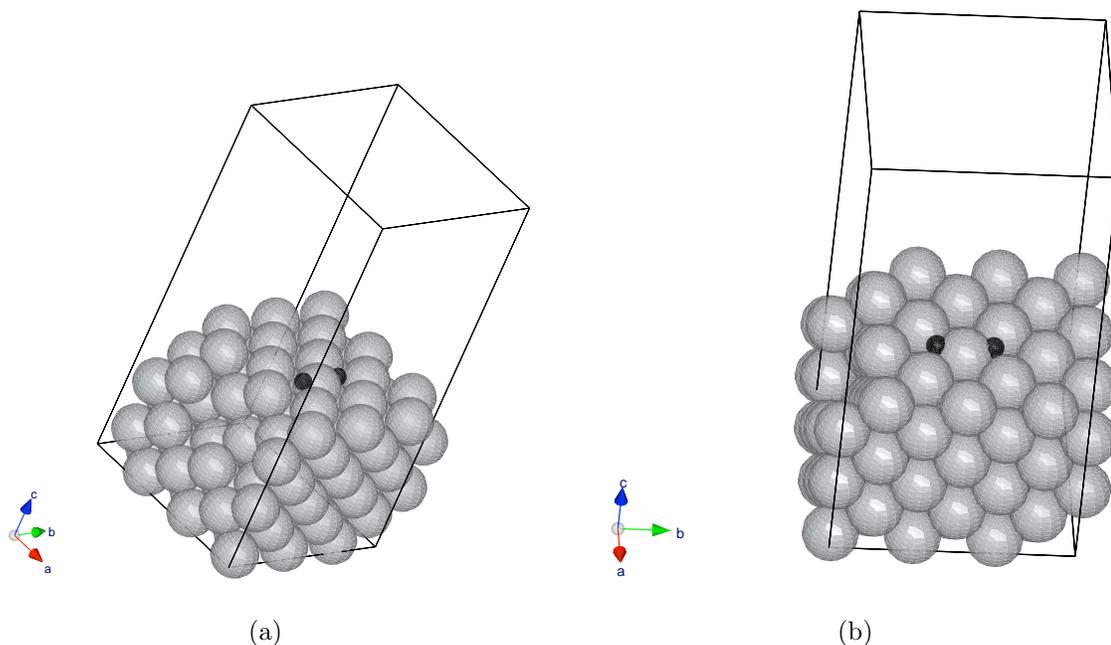


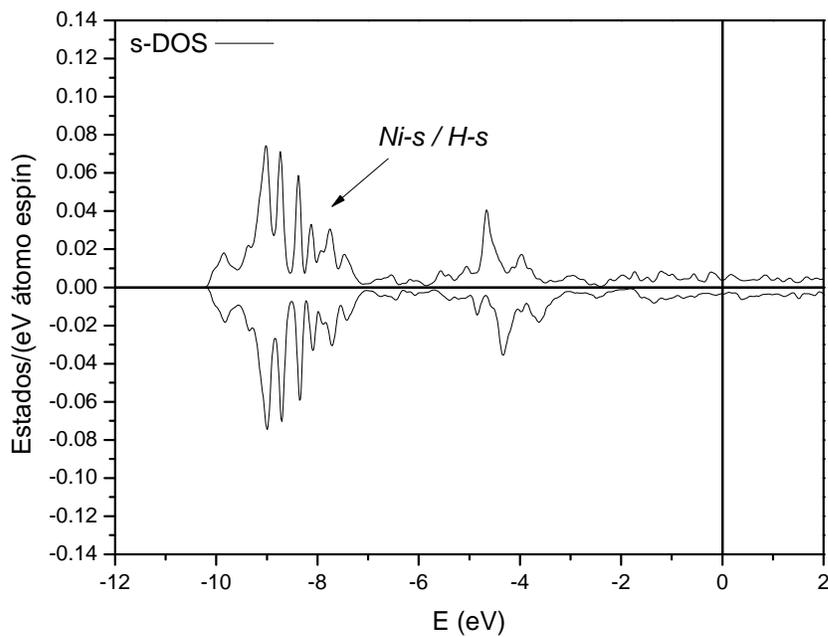
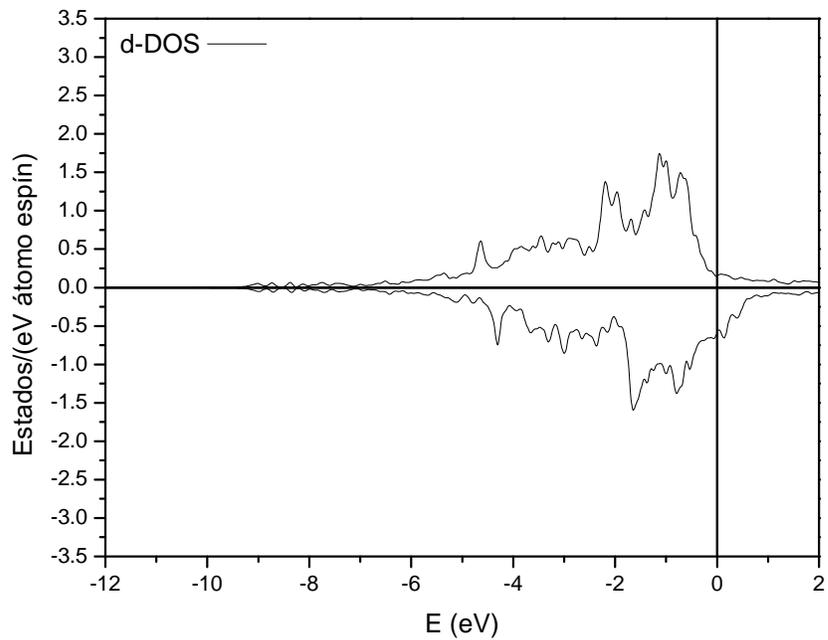
Figura 3.45: Estructura para el caso 4.

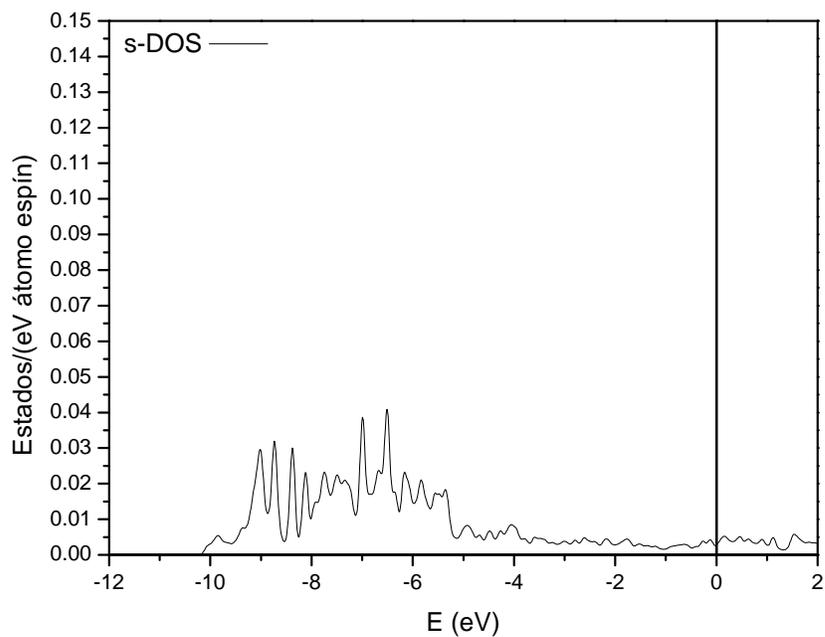
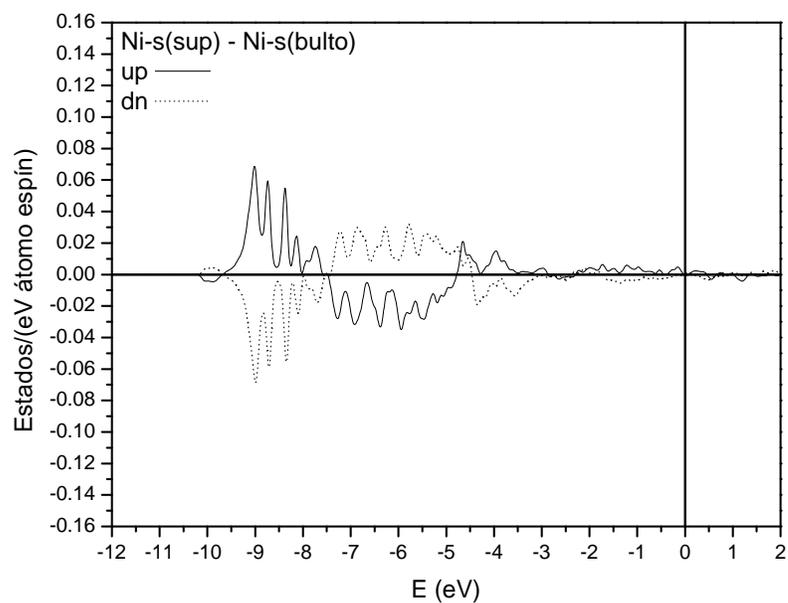
La distribución más amplia de los estados observada puede ser explicada al examinar la DOS parcial s del hidrógeno, figura 3.48. Esta figura muestra claramente la distribución más o menos uniforme presente en el intervalo de -10 eV hasta la energía de Fermi, con una mayor cantidad de estados presentes entre -10 y -5 eV. Estas modificaciones, tomando en consideración que la distancia internuclear entre hidrógenos para este caso es de 2.5 \AA , nos habla de dos átomos independientes de hidrógeno interactuando

fuertemente con la superficie.

Confirmemos los resultados mediante las figuras 3.49 y 3.50. La figura 3.49 muestra la diferencia entre la DOS parcial s que se presenta entre el átomo superficial y un átomo de bulto, mientras que la figura 3.50 muestra lo mismo para los estados d . En la figura 3.49 se presenta un aumento de estados s en el intervalo comprendido entre -10 y -7 eV. De manera similar, la figura 3.50 muestra un aumento notable de estados d comprendido entre -2.5 eV y la energía de Fermi. El intervalo no había podido ser determinado del todo basándonos solamente en la figura 3.47.

Según la figura 3.48 y la separación internuclear de $d = 2.75$ Å, la distribución de estados a diferentes energías nos dice que los átomos de hidrógeno no se encuentran enlazados entre sí. Esta distribución es responsable de la aparición de estados en el intervalo comprendido entre -10 y -7 eV para el orbital s del átomo de níquel, además de la aparición de estados d en el intervalo comprendido entre -2.5 eV y la energía de Fermi. Estos estados nos hablan, entonces, de las interacciones responsables de la estabilización de hidrógeno a 0.5 Å de la superficie, es decir, de la quimisorción del hidrógeno en forma de átomos independientes. Notemos también que el momento magnético del átomo superficial baja con respecto a nuestra referencia ($0.78 \mu_B$).

Figura 3.46: DOS parcial *s* del átomo superficial de níquel, caso 4.Figura 3.47: DOS parcial *d* del átomo superficial de níquel, caso 4.

Figura 3.48: DOS parcial s del átomo de hidrógeno, caso 4.Figura 3.49: Diferencia de DOS parcial s espín arriba y espín abajo entre un átomo superficial y un átomo de bulto de níquel, caso 4.

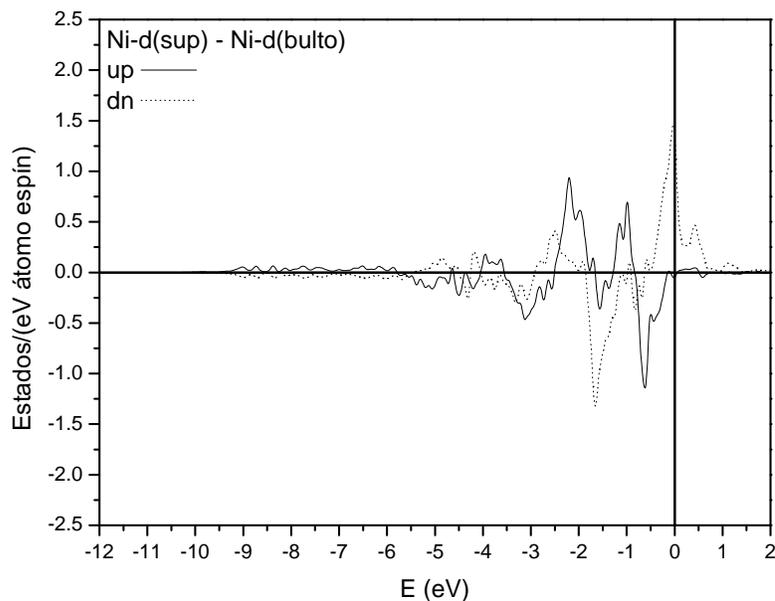


Figura 3.50: Diferencia de DOS parcial d espín arriba y espín abajo entre un átomo superficial y un átomo de bulto de níquel, caso 4.

3.5. Conclusiones parciales

Podemos observar claramente que a medida que la molécula de hidrógeno se acerca a la superficie, la interacción existente entre átomos de hidrógeno comienza a desaparecer hasta hacerse mínima a la distancia de 0.5 \AA , distancia a la que ocurre la quimisorción. También nos hemos dado cuenta que la interacción entre hidrógenos comienza a ser sustituida por interacciones con átomos superficiales. Estas interacciones se encuentran mucho más localizadas energéticamente hablando mientras la molécula se encuentra más alejada de la superficie, como lo muestran la fisorción y el estado de transición. La estabilización, es decir la quimisorción, llega precisamente cuando esta localización no juega un gran papel y por ende podemos observar los estados distribuidos a lo largo de un mayor intervalo energético.

Capítulo 4

Conclusiones y perspectivas

La aplicación del método FPLAPW al estudio de superficies suponía, desde un principio, cierta dificultad debido al nivel de teoría implícito en el mismo y al tiempo de cálculo además de su complejidad como consecuencia inmediata. Es por ello que los resultados obtenidos en este proyecto no sólo conciernen al sistema estudiado en sí, sino también a la aplicación de una metodología particular al estudio de superficies y su interacción con moléculas. Es por ello que a continuación discutiremos acerca de la metodología aplicada, además del sistema de interés en sí.

4.1. Metodología

Con respecto a la reproducción de valores experimentales mediante esta metodología, los resultados en el proyecto se encuentran divididos. Hemos podido obtener buenos resultados con respecto a la superficie de litio, con un valor de energía de formación superficial muy cercano al experimental.

El método FPLAPW nos ha permitido examinar las interacciones existentes entre un átomo de hidrógeno y los átomos superficiales de níquel gracias al cálculo de la densidad de estados. Por lo que esto puede ser repetido en el estudio de moléculas adsorbidas en superficies metálicas.

Es así cuando la utilización de varios métodos de cálculo de estructura de bandas toma importancia. Sabemos que los métodos de cálculo de estructura electrónica basados en pseudopotenciales suelen ser eficientes para optimizar estructuras, pero también sabemos que el método FPLAPW es superior al momento de calcular propiedades electrónicas, además de proveer mayor detalle del sistema, como por ejemplo la densidad de estados.

De esta manera, en las investigaciones a seguir con respecto a la interacción entre superficies metálicas y moléculas, la aplicación posterior de esta metodología a un cálculo mediante pseudopotenciales parece ser el camino ideal a seguir con el fin de obtener resultados exactos energéticamente hablando, además de obtener una descripción detallada del comportamiento fisicoquímico del sistema interactuante. Se espera aplicar a futuro con éxito esta combinación metodológica para el estudio de quimisorción de moléculas orgánicas en superficies de metales de transición con el fin de investigar sus propiedades como semiconductores potenciales.

4.2. Interacción hidrógeno - níquel superficial

Con respecto a este punto hemos observado la naturaleza de las interacciones que ocurren entre la superficie metálica y la molécula de hidrógeno conforme ésta se acerca a la distancia de quimisorción. Notamos que el corrimiento de los estados s del hidrógeno en un intervalo más amplio de energía, mientras la molécula se acerca a la superficie, permite la separación de la molécula misma en átomos independientes logrando la estabilización energética al interactuar con los estados s y d pertenecientes a los átomos superficiales de níquel. Esta interacción se encuentra, a su vez, distribuida en todo el intervalo energético correspondiente a los estados de valencia. Esta es la situación energética de la quimisorción. La fisorción, en cambio, muestra interacciones entre estados s del hidrógeno con los estados s y d del átomo superficial localizadas alrededor de $-9 eV$, mostrándonos el por que, a pesar de ser un mínimo energético, no se puede comparar con la adsorción química en términos de estabilidad energética.

Bibliografía

- [1] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks Cole, E.U.A., 1976.
- [2] B. Bhatia and D. S. Sholl. *J. Chem. Phys.*, 122:204707, (2005).
- [3] K. Christmann. *Surf. Sci. Rep.*, 9:1, (1988).
- [4] K. Christmann. *Prog. Surf. Sci.*, 48:15, (1995).
- [5] John W. D. Connolly. *Phys. Rev.*, 159:415, (1967).
- [6] S. Cottenier. *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*. (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium), 2002. ISBN 90-807215-1-4 (to be found at http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).
- [7] J. Hafner E. G. Moroni, G. Kresse and J. Furthmüller. *Phys. Rev. B*, 56:15629, (1997).
- [8] A. Eichler F. Mittendorfer and J. Hafner. *Surf. Sci.*, 423:1, (1999).
- [9] D. J. Klinke II and L. J. Broadbelt. *Surf. Sci.*, 429:169, (1999).
- [10] N. M. Harrison K. Doll and V. R. Saunders. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:5007, (1999).
- [11] N. M. Harrison K. Doll and V. R. Saunders. *Surf. Sci.*, 544:103, (2003).

-
- [12] R.Laihia K. Kokko, P.T. Salo and K. Mansikka. *Phys. Rev. B*, 52:1536, (1995).
- [13] R.Laihia K. Kokko, P.T. Salo and K. Mansikka. *Surf. Sci.*, 348:168, (1996).
- [14] Charles Kittel. *Introducción a la Física del Estado Sólido*. Reverté, España, 1995.
- [15] G. Kresse and J. Hafner. *Surf. Sci.*, 459:287, (2000).
- [16] G. Kresse and D. Joubert. *Phys. Rev. B*, 59:1758, (1999).
- [17] Georg Kresse. *Phys. Rev. B*, 62:8295, (2000).
- [18] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC, 2002.
- [19] I. Kylänpää M. Leino and T. T. Rantala. *Surf. Sci.*, 601:1246, (2007).
- [20] P. Sorantin P. Blaha, K. Schwarz and S. B. Trickey. *Comp. Phys. Commun.*, 59:399, (1990).
- [21] J.C. Slater. *Phys. Rev.*, 51:846, (1937).
- [22] L. Bengtsson T. R. Mattsson, G. Wahnström and B. Hammer. *Phys. Rev. B*, 56:2258, (1996).
- [23] M. Aldén. *et al. Phys. Rev. B*, 46:6303, (1992).

Apéndice A

El gas de electrones homogéneo

El *gas de electrones homogéneo* es un sólido imaginario en el cual toda la carga nuclear se encuentra distribuida de manera homogénea a través del espacio. Este material es completamente isotrópico. Como consecuencia, la densidad electrónica es constante a lo largo del sólido:

$$\rho(\vec{r}) \equiv \rho \equiv \frac{N}{V}, \quad (\text{A.1})$$

donde N es el número de electrones en el material y V su volumen. El parámetro ρ es el único necesario para especificar un gas de electrones particular por completo.

Si los electrones no interactúan, se trata entonces del gas de electrones libres, que puede ser resuelto de manera analítica. Para resolver el problema cuando los electrones interactúan, es necesario recurrir a cálculos numéricos de Monte Carlo cuántico para conocer la energía total del sistema. Restando la energía cinética no interactuante y la energía de Hartree a la energía total, obtenemos un valor numérico para la energía de intercambio-correlación ϵ_{xc} . Si esto se realiza para diferentes densidades ρ , la función $\epsilon_{xc}(\rho)$ es obtenida.