

**ESTUDIO DE LA OCUPACIÓN DE HIDRÓGENO
EN LOS INTERMETÁLICOS $RMgNi_4$
(R= Y, La, Ce, Nd) Y SUS HIDRUROS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

Q. OTTO HAHN HERRERA

TUTOR: DR. EMILIO ORGAZ BAQUÉ





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

Presidente Dr Rafael Ángel Barrio Paredes Instituto de Física UNAM

Vocal Dr Carlos Amador Bedolla Facultad de Química UNAM

Vocal Dr Andreas Köster CINVESTAV

Vocal Dr Emilio Orgaz Baqué Facultad de Química UNAM

Secretario Dr José Jesús Carlos Quintanar Sierra Facultad de Ciencias UNAM

Dedicatoria

A mis padres

A mi novia Libia

A mis manitos

A la banda de materiales especialmente a José

A la banda de ciencias León, Ale, Arturo, Sebastián y Reinher

Agradecimientos

Al doctor Emilio Orgaz por estos años de amistad y por ser un buen mentor

Al Posgrado del IIM

A CONACyT y DGAPA por los apoyos económicos A DGSCA por permitirnos el uso de las facilidades de supercómputo

Indice

1	Introducción	7
1.1	El problema de la energía	7
1.2	El hidrógeno como combustible	8
1.2.1	Economía del hidrógeno	8
1.3	Hidrógeno en sólidos	10
1.3.1	Termodinámica de los hidruros	10
1.3.2	Tipos de hidruros	13
1.3.3	Hidruros comerciales	14
1.4	Hidruros de compuestos intermetálicos a base de magnesio	15
2	Fundamento teórico	17
2.1	La estructura de los cristales	17
2.2	La estructura electrónica de un sólido cristalino	18
2.2.1	Teorema de Bloch	18
2.2.2	Teoría de funcionales de la densidad	20
2.2.3	Aproximación de Gradiente Generalizado, GGA	25
2.2.4	Aproximación Local de la densidad con corrección de Hubbard LDA+U	26
2.3	Implementaciones y esquemas para el cálculo de la estructura electrónica	27

2.3.1	El método de pseudopotenciales	27
2.3.2	El método de ondas planas aumentadas (APW)	30
2.3.3	El método de Ondas Planas Aumentadas Linealizadas LAPW .	35
2.3.4	El método de ondas planas aumentadas linealmente con orbitales localizados (LAPW+LO)	37
3	Resultados	41
3.1	Metodología computacional	41
3.2	Los compuestos intermetálicos $RMgNi_4$	43
3.3	Energética de la inserción de hidrógeno en los intermetálicos $RMgNi_4$.	47
3.4	Los hidruros estequiométricos $RMgNi_4H_4$	50
4	Conclusiones	59
5	Apéndice A	61

Capítulo 1

Introducción

1.1 El problema de la energía

La demanda de energía en el mundo crece con el número de habitantes y el aumento de la calidad de vida, especialmente en países grandes y en vías de desarrollo. Las categorías donde la demanda de energía es mayor son el transporte, la calefacción y la industria. Hoy en día 80 % de la energía primaria en el mundo proviene de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural)¹ y las reservas mundiales de petróleo está estimado se agoten en aproximadamente 50 años.¹ Incluso si se encuentran nuevos yacimientos estos serán difíciles de explotar. Adicionalmente, el problema de la contaminación debida a los combustibles fósiles, especialmente en el transporte, se acentúa. En las grandes ciudades el aire contaminado puede llevar a serios problemas de salud. Para evitar o limitar esos problemas es urgente proponer soluciones y los esfuerzos deben dirigirse en todas las direcciones posibles. Aumentar el uso de energías renovables es algo muy importante. Aumentar la eficiencia de las celdas fotovoltaicas, desarrollar nuevos generadores eólicos, usar biomasa como combustible. Sin embargo se estima que la energía renovable puede, en el mejor de los casos aportar el 20 % del consumo

energético mundial.² La energía nuclear también es una alternativa a los combustibles fósiles . En Francia 80% de la energía primaria es provista por las centrales nucleares.³⁻⁵ Se debe llevar a cabo una investigación detallada para encontrar una manera adecuada de generar y transportar energía (un vector energético). La electricidad por ejemplo, se considera una manera conveniente de transportar la energía, pero aunque conveniente presenta varios problemas: no puede ser almacenada fácilmente y por el momento tiene una autonomía limitada en el caso del transporte automotor.²

1.2 El hidrógeno como combustible

Hoy en día se considera al hidrógeno como una alternativa viable a los combustibles fósiles en aplicaciones móviles debido a que tiene la mejor relación entre electrones de valencia y protones, por lo que la ganancia energética por masa es muy alta. Debido a su alto poder energético puede usarse como un combustible reaccionando directamente con el oxígeno del aire produciendo agua. También es prometedor como carburante de celdas de combustible que provean electricidad y calor.² Además, desde hace 50 años se estudia al hidrógeno como fuente de energía en las centrales de fusión nuclear, pero no se han conseguido resultados decisivos en esa área. Sin embargo General Atomic^{3,4} y varios laboratorios nacionales e internacionales^{4,5} alrededor del mundo intentan encontrar una manera de llevar a cabo la fusión de manera controlada y obteniendo una ganancia de energía razonable, para escalar el proceso y tener impacto en la economía.

1.2.1 Economía del hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más abundante sobre la superficie terrestre. La mayor parte se encuentra formando agua y debe ser separado para volverse útil como combustible. La llamada economía del hidrógeno es una propuesta de un cambio de las fuentes de

energía primaria, de combustibles fósiles a fuentes renovables que permitan la utilización de hidrógeno como una fuente secundaria de energía. Esta propuesta debe lidiar con los diferentes "pros" y "contras" del uso de hidrógeno y las tecnologías actuales o accesibles en un corto periodo de tiempo para sus proyecciones.² Los retos que debe vencer una economía basada en la distribución descentralizada de hidrógeno son: que el hidrogeno no se encuentra libre en la superficie terrestre, es un gas molecular a temperatura y presión ambiente, es fácil que forme mezclas explosivas, es energéticamente caro de producir, actualmente su densidad energética es mucho menor a la de los combustibles fósiles como la gasolina ver figura 1.1

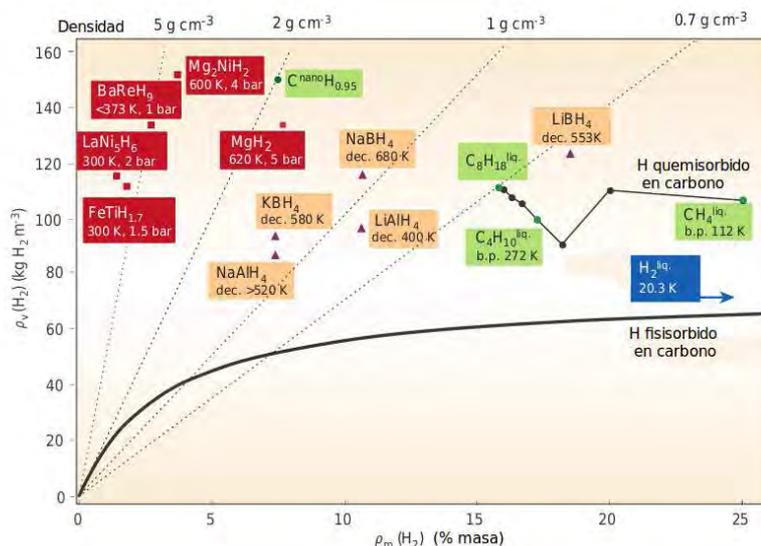


Figura 1.1: gráfica de densidad másica instalada contra densidad volumétrica para ver la densidad energética de varios tipos de contenedores de hidrógeno estudiados o en uso actualmente⁷

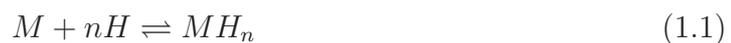
El hidrógeno como vector energético se está estudiando debido a que disminuiría de manera significativa las emisiones de gases de invernadero de los vehículos automotores y otras maquinarias de tamaño pequeño y mediano, tiene una alta densidad energética 286 kJ/mol para la combustión directa, se puede implementar un sistema descentra-

lizado de producción, almacenamiento y distribución.² Para el almacenamiento de hidrógeno convencionalmente se usan tanques de alta presión. Estos llevan de manera habitual hidrógeno presurizado hasta 200 bar. Uno de los problemas presentados por estos tanques es que para almacenar 4 kg de hidrógeno se necesita un volumen de 225 litros. Se han desarrollado recientemente tanques de almacenamiento que resisten presiones de hasta 600 bar y se utilizan regularmente a presiones de 450 bar. Otra manera para almacenar hidrógeno, sería licuarlo. El hidrógeno líquido tiene una densidad de 70.8 kg/m^3 pero tiene una temperatura de condensación de $-252 \text{ }^\circ\text{C}$ esto implica que los sistemas que llevan hidrógeno líquido deben ser sistemas abiertos para evitar peligrosas sobrepresiones, por lo que la transferencia de calor a los recipientes conduce a pérdidas de hidrógeno. La manera más segura encontrada hasta ahora para el almacenamiento de hidrógeno es la formación de hidruros metálicos. En aplicaciones comerciales estos pueden contener un par de atmósferas de hidrógeno presurizado y son la manera más compacta de almacenar hidrógeno teniendo una densidad de hidrógeno mayor que el hidrógeno líquido.²⁻⁵

1.3 Hidrógeno en sólidos

1.3.1 Termodinámica de los hidruros

Algunos metales y aleaciones son capaces de absorber hidrógeno y posteriormente liberarlo de manera reversible.



Los aspectos termodinámicos de la formación de hidruros a partir de hidrógeno gaseoso están descritos por la isoterma de presión-composición. Estas curvas se obtienen

fijando una temperatura y sometiendo el material a una baja presión de hidrógeno, el metal comienza a disolver una pequeña cantidad de hidrógeno en solución sólida formando la fase α (la disociación de la molécula de H_2 en dos átomos de hidrógeno en la superficie del metal, formando una solución sólida). Al aumentar la presión, la concentración de hidrógeno en el metal tiene pequeños incrementos y posteriormente las interacciones locales entre los átomos de hidrógeno se vuelven más importantes hasta que se presenta la nucleación y la formación de la fase β (hidruro estequiométrico). Mientras coexisten la solución sólida y el hidruro las isothermas¹ presentan una meseta. La longitud de esta representa la cantidad de hidrógeno que puede ser almacenado reversiblemente a esa temperatura dados pequeños cambios de presión. Cuando la transición $\alpha \rightarrow \beta$ se completa la presión de hidrógeno aumenta bruscamente con la concentración. La región del diagrama de fases donde las dos fases coexisten termina en el punto crítico T_c sobre el cual la transición $\alpha \rightarrow \beta$ es continua. La presión de equilibrio (posición en la meseta) depende fuertemente de la temperatura y se relaciona con los cambios de entalpía y entropía mediante la relación de Van't Hoff.

$$\Delta G = -RT \ln K = RT \ln \frac{P_{H_2}}{P_0} \quad (1.2)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta \bar{H}}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}}{R} \quad (1.3)$$

Donde G es la energía libre de Gibbs, K es la constante de equilibrio de la reacción 1.1 y P_{H_2} es la presión parcial de hidrógeno del sistema, $\Delta \bar{H}$ es la entalpía molar de la reacción, $\Delta \bar{S}$ es la entropía molar de la reacción.

Los cambios en entalpía relacionados a la formación o disociación del hidruro pueden ser obtenidos experimentalmente de la pendiente de las gráficas de Van't Hoff. Mien-

¹Presión de hidrógeno a una temperatura dada en función de la concentración de hidrógeno en el material

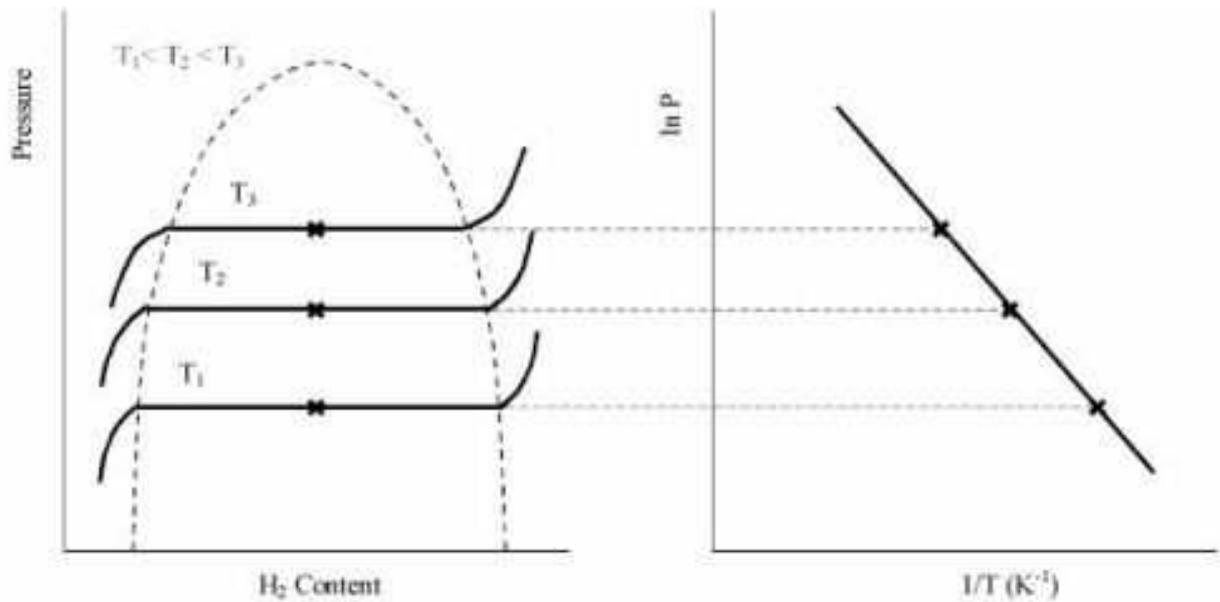


Figura 1.2: Isotherma de absorción de hidrógeno para un compuesto metálico, nótese la existencia de un punto crítico.

tras el término entálpico depende de la estabilidad del enlace metal-hidrógeno, el término entrópico corresponde esencialmente a la transición del hidrógeno molecular al hidrógeno atómico, necesario para la transición de la fase gaseosa a la fase sólida y que es similar para todos los hidruros conocidos. La temperatura de operación para el sistema metal-hidruro está fijada por la presión de equilibrio termodinámico y por la cinética de la reacción total. Para conseguir hidruros metálicos interesantes en el área de almacenamiento de hidrógeno la temperatura y presión de trabajo deben ser del orden de 1-10 bar y 20-100 °C correspondientes a un ΔH entre -15 y -24 kJ/mol . Se prefieren los hidruros ligeros para aplicaciones de almacenamiento móviles debido a que el almacenamiento se da por fórmula unidad de material y eso se traduce en gramos por fórmula¹⁰⁻¹² ver figura 1.1.

1.3.2 Tipos de hidruros

Muchos metales de transición forman hidruros binarios intersticiales cuando son expuestos a hidrógeno. Estos sistemas usualmente son no-estequiométricos con cantidades variables de átomos de hidrógeno dentro de la red. En ingeniería de materiales se presenta el fenómeno de fragilidad por hidrógeno como una consecuencia de la difusión de hidrógeno dentro de las redes de los metales y aleaciones, lo que disminuye su tenacidad y resistencia mecánica. Para los sistemas de almacenamiento de hidrógeno, el fenómeno de fragilidad es benéfico porque aumenta el área superficial en contacto con el hidrógeno, sin embargo no lo estudiaremos en este trabajo.

- Binarios: Los elementos de los grupos I-A y II-A exceptuando al Be y Mg forman hidruros iónicos. En estos hidruros el enlace entre el metal y el átomo de hidrógeno es iónico y sus propiedades físicas son idénticas a las de las sales. Son sólidos cristalinos blancos o gris claro con altos puntos de fusión que conducen la electricidad estando fundidos y liberan hidrógeno en el ánodo. Tienen densidades mayores a las de los metales de la matriz y liberan hidrógeno en los disolventes próticos. Son reductores fuertes. $PdH_{0.6}$, MgH_2
- Ternarios: Los hidruros de los lantánidos generalmente se agrupan en los hidruros iónicos debido a sus altas entalpías de formación lo que sugiere carácter iónico. Sin embargo estos compuestos se denominan iono-covalentes debido a que generalmente se forman especies no estequiométricas, lo que sugiere que se pueden formar enlaces covalentes y enlaces iónicos dependiendo de la dirección del enlace y la coordinación del hidrógeno. $LaMgNi_4H_4$,

Un ejemplo notable de un hidruro binario intersticial es el hidruro de Paladio que absorbe hasta 900 veces su propio volumen de hidrógeno a temperatura ambiente. Los hidruros intersticiales son prometedores como un medio de almacenamiento de

hidrógeno. Durante los últimos 25 años muchos hidruros intersticiales han sido explorados y utilizados en aplicaciones especiales por su capacidad de absorber y desorber hidrógeno a temperatura ambiente. Estos se basan en compuestos intermetálicos y aleaciones que se presentan como soluciones sólidas. Sin embargo su aplicación es limitada debido a que solo son capaces de almacenar alrededor de 2% en peso de hidrógeno lo que no es suficiente para aplicaciones de vehículos.

1.3.3 Hidruros comerciales

Recientemente se han comercializado en envases especiales hidruros de los tipos AB_5 , AB , AB_2 y A_2B . Las aleaciones tipo AB_5 absorben rápida y reversiblemente hidrógeno a presiones de algunos pocos bar a temperatura ambiente o a temperaturas cercanas a ella. Además resisten repetidos ciclos de absorción desorción sin pérdida de capacidad de almacenamiento. Su punto débil es su bajo porcentaje en peso de hidrógeno almacenado (menos del 15%), lo que hace al receptáculo demasiado pesado.

Tabla 1.1: Hidruros actualmente estudiados o en ciertas aplicaciones comerciales limitadas. $T/1\text{bar } ^\circ C$ es la temperatura de equilibrio de absorción a 1 bar

metal	hidruro	%masa H	T/1bar $^\circ C$
$LaNi_5$	$LaNi_5H_6$	1.37	12
FeTi	$FeTiH_2$	1.89	-8
Mg_2Ni	$MgNiH_4$	3.59	255
Mg	MgH_2	7.6	279

1.4 Hidruros de compuestos intermetálicos a base de magnesio

Las aleaciones basadas en magnesio se han vuelto materiales prometedores en el ámbito del almacenamiento de hidrógeno. El magnesio es barato y es el sexto elemento más abundante sobre la tierra pudiendo contener hasta 7.7% m de hidrógeno.^{13,20} La absorción de hidrógeno en magnesio puro conlleva la transformación de su celda unitaria hexagonal compacta a la del hidruro tetragonal centrada en el cuerpo. La celda unitaria contiene 2 Mg y 4 H. Es interesante notar que la densidad de hidrógeno almacenado en MgH_2 es mayor que la del hidrógeno líquido. Para que un hidruro pueda ser considerado como un material debe cumplir las siguientes características. Estas son:

- una temperatura de desorción baja a 1 bar.
- poca susceptibilidad a la oxidación.
- alta resistencia a repetidos ciclos de carga descarga de hidrógeno.
- una cinética de hidrogenación / deshidrogenación rápida.

En las aleaciones usadas para almacenamiento de hidrógeno el níquel actúa de manera benéfica facilitando la disociación del hidrógeno que llega a la superficie del metal. En el diagrama de fase de las aleaciones de Mg-Ni hay dos compuestos intermetálicos Mg_2Ni y $MgNi_2$. Para almacenamiento de hidrógeno se ha comprobado que el $MgNi_2$ no es efectivo. El compuesto Mg_2Ni forma el hidruro Mg_2NiH_4 . Este compuesto tiene una estructura monoclinica con un complejo de $[Ni^0H_4]^{-4}$ que presenta una estructura tetraédrica distorsionada. Se han estudiado varios sistemas ternarios del tipo $RMgNi_4$, Hanada y Fujii,¹⁵ han estudiado los intermetálicos de este tipo para R=Y, mientras Geibel et al¹⁶ los estudió para R=Ce, Kadir et al¹⁷ estudiaron los compuestos

con R=Ca, La, Ce, Pr, Nd, e Y. Estos compuestos presentan la característica común de tener una estructura cúbica con grupo espacial $F\tilde{4}3m$ y una estructura de fase de Laves tipo C15b ($AuBe_5$).

En este trabajo se investigaron las propiedades electrónicas de estos intermetálicos para poder entender mejor la interacción hidrógeno-matriz. Adicionalmente se calculó la energía asociada a la inserción de hidrógeno en el intermetálico puro así como la remoción de un hidrógeno del hidruro. En las siguientes secciones revisaremos los fundamentos teóricos de la metodología empleada, la metodología computacional en sí, los resultados obtenidos y las conclusiones que extraemos de ellos. Los resultados que se presentan en este trabajo fueron recientemente publicados¹⁸ en el anexo reproducimos la publicación.

Capítulo 2

Fundamento teórico

2.1 La estructura de los cristales

Muchas de las propiedades y aplicaciones de los sólidos dependen del arreglo de sus átomos en el espacio. En los llamados sólidos cristalinos este arreglo puede ser representado por una unidad fundamental que se repite en el espacio llamada celda unitaria. La cual se define como la unidad mas pequeña que presenta la simetría completa del cristal. Esta simetría se puede agrupar en 7 diferentes sistemas cristalinos. Cada sistema cristalino está gobernado por la ausencia o presencia de simetría en la estructura. Para estudiar y entender que son los sistemas cristalinos y como se diferencian debemos entender la diferencia entre los elementos de simetría que poseen y las operaciones de simetría que les podemos aplicar

La forma geométrica de la celda unitaria de un cristal es consecuencia de la presencia de ciertos elementos de simetría. Por ejemplo una celda cúbica se define por tener 4 ejes de rotación de orden 3 los cuales corren a través de las diagonales de la celda y las consecuencias automáticas de este hecho son las condiciones que los lados y los ángulos sean iguales ($a=b=c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

Ya que definimos las estructuras cristalinas tenemos que encontrar una manera de colocar dentro de ellas los átomos, iones o moléculas que los componen y una de las maneras más comunes es representarlas mediante un arreglo de puntos donde cada punto se denomina un nodo y al arreglo de puntos se le conoce como la red. Lo importante de esta representación es que la red es independiente del sólido de estudio y de la localización del origen de la red. La combinación del sistema cristalino y el tipo de red empleada define la red de Bravais de la estructura. Existen 14 diferentes redes de Bravais.

2.2 La estructura electrónica de un sólido cristalino

Para resolver el problema de la estructura electrónica de un sólido cristalino debemos comprender que el arreglo de sus átomos en el espacio, es decir su estructura cristalina es la que fundamentalmente define sus propiedades, mecánicas, ópticas, electrónicas y de transporte. Esto se debe a que en el esquema de la mecánica cuántica la función de onda de un sistema cristalino, depende en su forma de la simetría del sistema. El estudio de las fases condensadas como los sólidos donde se involucran grupos de átomos del orden del número de Avogadro (6.023×10^{23}) que de hecho puede considerarse que hay un número infinito de ellos. En los sólidos cristalinos la celda unitaria se repite *ad infinitum* en 3 direcciones en el espacio. Como es imposible un estudio de un número infinito de partículas debemos emplear el teorema de Bloch. El cual conecta las propiedades de los electrones en la celda unitaria con los de un sistema periódico infinito.

2.2.1 Teorema de Bloch

Se puede pensar en un metal, como un mar de electrones en el cual están inmersos los núcleos positivos. Los electrones más externos de este "mar" se puede decir que

están libres de viajar por el metal. Debido a que los iones en un cristal perfecto están arreglados en una red regular periódica, consideramos el problema de un electrón en un potencial periódico $U(\vec{r})$ con la periodicidad de la red de Bravais subyacente.

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \quad (2.1)$$

para todos los vectores \vec{R} de la red de Bravais.

En principio el problema de los electrones en un metal es un problema de muchos cuerpos que debe ser resuelto cuánticamente. El Hamiltoniano completo del sólido contiene términos monoeléctricos que describen las interacciones electrón-núcleo y los términos de interacción electrón-electrón. Entonces, la ecuación de Schrödinger de un electrón dentro de un potencial periódico es:

$$\hat{H}\Psi = \left(\frac{-1}{2}\nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

Estos electrones son electrones independientes que siguen un potencial periódico y se denominan electrones de Bloch. Estos electrones tienen estados estacionarios con propiedades interesantes que surgen como consecuencia de la periodicidad del potencial. El teorema de Bloch enuncia que:

Los estados propios del Hamiltoniano monoeléctrico $H = \frac{-1}{2}\nabla^2 + U(\vec{r})$ donde $U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$ para toda \vec{R} en una red de Bravais pueden escogerse de manera tal que tengan la forma de ondas planas multiplicadas por una función $f_{\vec{k}}(\vec{r})$ con la periodicidad de dicha red.

Dicha función tiene la forma:

$$\Psi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} f_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.3)$$

Para cada vector \vec{R} de la red de Bravais se define un operador de traslación $\hat{T}_{\vec{R}}$ que cuando opera en cualquier función $f(\vec{r})$ traslada el argumento por \vec{R}

$$\hat{T}_{\vec{R}}f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.4)$$

Ya que el Hamiltoniano es periódico tenemos:

$$\hat{T}_{\vec{R}}\hat{H}\Psi(\vec{r}) = \hat{H}(\vec{r} + \vec{R})\Psi(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.5)$$

$$= \hat{H}(\vec{r})\Psi(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.6)$$

$$= \hat{H}\hat{T}_{\vec{R}}\Psi(\vec{r}) \quad (2.7)$$

como la ecuación 2.7 se cumple para cualquier función Ψ tenemos la identidad:

$$\hat{T}_{\vec{R}}\hat{H} = \hat{H}\hat{T}_{\vec{R}} \quad (2.8)$$

Esto asevera que el operador traslación y el Hamiltoniano forman un conjunto de operadores que conmutan. Por uno de los teoremas fundamentales de la mecánica cuántica se sigue que los eigenestados de \hat{H} pueden ser elegidos de manera que sean simultáneamente eigenestados de $\hat{T}_{\vec{R}}$.

Las implicaciones de este teorema son, que podemos hacer un cálculo de la energía en la primera zona de Brillouin y gracias a las propiedades de traslación de la función de onda estamos efectivamente representando al sistema completo.

2.2.2 Teoría de funcionales de la densidad

Veremos como han evolucionado los estudios de la teoría de funcionales de la densidad desde su propuesta por L.H. Thomas y Enrico Fermi, los cuales descubrieron que para

reducir el número de variables de la ecuación de onda de muchos cuerpos, las cuales ascienden a $3n$ más las n variables de spin tomando en cuenta solo los electrones, se podía utilizar la densidad electrónica la cual reduce el espacio fase a 3 coordenadas espaciales y dos de spin.

El primer tratamiento del problema consiste en obtener una expresión para la energía total del sistema, donde las diferentes contribuciones fueran las del gas de electrones homogéneo. Ellos tomaron en cuenta las contribuciones de la energía cinética, del intercambio, de la correlación y un potencial positivo externo dado por los núcleos atómicos. La expresión para esta energía total se expresa como:

$$E_T = E_K + E_X + E_C + V_{ext} \quad (2.9)$$

Lo que hicieron después fue expresar la energía del sistema como un funcional de la densidad electrónica.

$$E_\alpha(\rho) = \int F(\rho[\vec{r}])d\vec{r} \quad (2.10)$$

Una cualidad de la densidad es que en cualquier posición de un átomo $\rho(\vec{r})$ exhibe un valor máximo finito, debido a la carga positiva del núcleo. Sin embargo en estas posiciones el gradiente de la densidad presenta una discontinuidad que resulta en una cúspide, la cual es consecuencia de la singularidad $\frac{-Z_a}{r_{ia}}$ del Hamiltoniano cuando r_{ia} tiende a cero. Las diferentes contribuciones energéticas que ellos tomaron en cuenta fueron el potencial externo V_{ext} , la energía cinética E_k , el intercambio y la correlación E_x y E_c respectivamente. El problema de su método es que en muy pocos casos la densidad electrónica homogénea del gas de electrones se puede usar como una aproximación a una densidad inhomogénea como la encontrada en una molécula; el tipo de sistemas para los cuales el modelo de Thomas-Fermi parece funcionar mejor es el de los metales

alcalinos ligeros.

La teoría de funcionales de la densidad moderna comenzó en 1964 gracias al trabajo de Hohenberg y Kohn, que formularon y probaron un teorema que puso los cimientos matemáticos para las ideas de Thomas y Fermi. El teorema se divide en dos partes.

1. El potencial externo se determina unívocamente por la densidad electrónica, además de una constante aditiva trivial. Si $\rho(\vec{r})$ determina unívocamente al potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$, también determina la función de onda del estado base Ψ , que se obtendría de resolver la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos
2. Sea $\tilde{\rho}(\vec{r})$ una densidad no negativa normalizada a N electrones. Se define la energía variacional E_v , la cual es un funcional de la densidad debido al teorema 1, de la siguiente manera:

$$E_v(\tilde{\rho}(\vec{r})) = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.11)$$

con

$$F[\tilde{\rho}] = \langle \Psi[\tilde{\rho}] | \hat{T} + \hat{E}_{ee} | \Psi[\tilde{\rho}] \rangle \quad (2.12)$$

Aquí $\Psi[\tilde{\rho}]$ es el estado base de un potencial que tiene a $\tilde{\rho}$ como su densidad de estado base, tal que $E_0 = E_v[\tilde{\rho}]$ y se verifica que $E_0 < E_v[\tilde{\rho}]$ para cualquier $\tilde{\rho} \neq \rho$ y entonces E_0 es la energía de estado base.

En el teorema de Hohenberg y Kohn, la densidad electrónica determina el potencial externo. Sin embargo, también se requiere que la densidad corresponda a alguna función de onda antisimétrica del estado base. Aunque esto es una condición necesaria para la densidad verdadera ρ , puede no ser ese el caso para otras densidades de prueba $\tilde{\rho}$, lo que puede llevar a densidades espurias si no se hace con cuidado. Al estudiar

las interacciones electrón-electrón U_{ee} , se ve que es una buena estrategia el separar la contribución electrostática clásica de las contribuciones de intercambio y correlación. Esta estrategia es útil porque divide la generalmente poco conocida energía electrón-electrón en pedazos de importancia decreciente desde el punto de vista energético: coulombicas o de Hartree, intercambio y correlación. Mas importante aún, el término de Hartree que es la contribución mayor es la energía electrostática clásica, que se conoce exactamente, la segunda mayor, el intercambio también es bien conocido y, en principio puede ser calculado exactamente como en la teoría de Hartree-Fock, en la práctica por motivos computacionales este término es aproximado. Así eventualmente toda nuestra ignorancia sobre el problema de muchos cuerpos se transfiere al término menor que es la correlación. Tratar la correlación es la dificultad mas grande, este es un campo de la investigación abierto y bastante activo. Para tomar en cuenta esto y además retomar en cierta medida la estructura electrónica de los átomos y resolver el hecho de que la teoría de Thomas-Fermi no describe estados ligados Kohn y Sham desarrollaron un método que surge de la observación de que un sistema de electrones no interactuantes se describe exactamente por una función de onda antisimétrica del tipo determinante de Slater, hecha de orbitales monoeléctronicos . Como en la teoría de Hartree-Fock, para esta función de onda la energía cinética puede ser obtenida en términos de los orbitales monoeléctronicos. En ese caso la matriz de densidad del estado base $\rho_1(\vec{r}, \vec{r}')$ está dada por:

$$\rho_1(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{i=1}^{\infty} f_i \varphi_i(\vec{r}) \varphi_i^*(\vec{r}') \quad (2.13)$$

Donde $\varphi_i(\vec{r})$ son los orbitales monoeléctronicos y f_i son los números de ocupación correspondientes a esos orbitales Entonces, la expresión exacta para la energía cinética de los electrones no interactuantes es:

$$T = \frac{-\hbar}{2m} \sum_{i=1}^{\infty} f_i \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.14)$$

La idea de Kohn y Sham era que, si uno puede encontrar un sistema de electrones no interactuantes que produce la misma densidad electrónica que el sistema interactuante, entonces la energía cinética del sistema no interactuante puede ser descrita exactamente por la ecuación anterior. Por supuesto, esta no es la energía cinética exacta del sistema interactuante, la fracción restante es debida al hecho de que la verdadera función de onda multipartícula no es un determinante de Slater. Entonces hay una contribución de correlación a la energía cinética que no es tomada en cuenta que debe ser incluida en el término de la energía de correlación. Este término se conoce como correlación dinámica. En general las energías de intercambio y correlación se agrupan en una energía de intercambio-correlación ya que ambas promueven los mismos efectos, que es que los electrones se alejen lo mas posible unos de otros, ya sea de manera electrostática o por el principio de exclusión. Esta energía de intercambio-correlación se representa como la suma de las energías de intercambio, (la cual en principio es exacta desde la teora de Hartree-Fock) y las energías de correlación, la estática y la dinámica. La correlación dinámica ya vimos que proviene de usar una función de onda de un solo determinante y puede representarse como una perturbación del sistema que nos lleva desde un sistema de referencia no interactuante, hasta nuestro sistema totalmente interactuante mediante la variación de un parámetro, (formalmente esto se conoce como la conexión adiabática); para el otro término de correlación se tienen diferentes aproximaciones que dependen de como tratemos a la densidad ya sea de manera local o general.

2.2.3 Aproximación de Gradiente Generalizado, GGA

En la aproximación de densidad local, vimos que la densidad no es un fenómeno local, y el método falla estrepitosamente al intentarlo para describir las densidades poco homogéneas debidas a moléculas. Uno de los primeros intentos de tomar en cuenta la no-localidad es considerar una expansión en gradientes bajo la cual se puede tomar en cuenta mayor parte de este carácter no-local. Al realizar las expansiones en gradientes se debe decidir hasta que punto se corta la serie de derivadas utilizadas, los cálculos de prueba realizados indican que una expansión a cuarto orden es razonablemente buena en términos de detalle/costo computacional. Los métodos que utilizan el gradiente no respetan ciertas condiciones y por lo tanto en su primera implementación producía resultados mucho peores que los de LDA. La razón de esta falla es que el agujero de intercambio y correlación asociado con el funcional ha perdido muchas de las propiedades que hacían al hoyo de LDA físicamente significativo. La calidad de estos funcionales aumenta cuando las condiciones que hacen válidos los hoyos se fuerzan de manera explícita. Por ejemplo si hay partes en los hoyos que violen el requerimiento de ser negativos en todas partes, simplemente se fijan en cero, de manera que para tener el comportamiento correcto se truncan los hoyos de intercambio y correlación y han sido el caballo de batalla de la teoría de funcionales de la densidad y pueden ser descritos genéricamente como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla_{\rho_\alpha}, \nabla_{\rho_\beta}) d\vec{r} \quad (2.15)$$

Se han generado varias sugerencias para la dependencia explícita del integrando f en las densidades y los gradientes, incluyendo factores semiempíricos que contienen parámetros que están calibrados contra valores de referencia en lugar de ser derivados de primeros principios. En la práctica E_{xc}^{GGA} usualmente se separa en las contribuciones

de intercambio y correlación.

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (2.16)$$

La parte del intercambio, en general se desarrolla como un desarrollo en gradientes, el primer término de la expansión en general es el término LDA y el siguiente es un término el cual depende del gradiente de la densidad y de la densidad misma conocido como gradiente de la densidad reducida s que presenta la siguiente forma:

$$s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})} \quad (2.17)$$

Donde s debe verse como un parámetro de inhomogeneidad local el cual toma valores grandes no sólo para densidades grandes, también para valores de densidad pequeños como las colas exponenciales alejadas del núcleo. Entonces se puede expresar el funcional de intercambio GGA como el intercambio LDA y una función de s .

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \sum \int F(s)\rho^{4/3}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.18)$$

2.2.4 Aproximación Local de la densidad con corrección de Hubbard LDA+U

En esta aproximación que es una mejora a los métodos de la DFT se agrega un término de Hubbard que se utiliza para tratar la correlación electrónica, la cual es muy importante describir adecuadamente en sistemas como los metales de transición y sus compuestos. Especialmente los lantánidos que presentan estados muy localizados. La corrección LDA+U fué desarrollada por Anisimov et al⁴³ con la finalidad de refinar el potencial LDA incluyendo un potencial dependiente de la ocupación del orbital con

el objeto de tratar la interacción coulombica entre los electrones d o f . Los sistemas altamente correlacionados son donde la aproximación LDA tiene las mayores fallas al reproducir ciertas características como la estructura de bandas y la energía de estado base. El término fuertemente correlacionado, se usa para describir condiciones en las cuales la repulsión coulombica restringe fuertemente el movimiento de los electrones. Se conoce que los orbitales f son electrones localizados por la fuerte correlación que existe entre ellos. En el método LDA+U tenemos una variable básica mas , la matriz de ocupación de los orbitales localizados \tilde{n}^σ , siendo dicha variable independiente de la posición. El funcional de la energía total es por lo tanto dependiente de la densidad electrónica y de la matriz de ocupación.

$$E^{LDA+U}[\rho^\sigma, \tilde{n}^\sigma] = E^{LDA} + E^U - E^{DC} \quad (2.19)$$

Donde E^U representa la polarización del orbital, correspondiente a la interacción de Coulomb en los métodos de campo medio y E^{DC} es un término que corrige la autointeracción.

2.3 Implementaciones y esquemas para el cálculo de la estructura electrónica

2.3.1 El método de pseudopotenciales

En el estudio de la estructura electrónica de los metales, podemos suponer como se dijo anteriormente que tenemos electrones independientes que se encuentran bajo la influencia de un potencial periódico. Los electrones que se comportan de esta manera en los átomos metálicos son los electrones de valencia, los electrones que se encuentran

mas cerca del núcleo, en estados que se denominan de "core" (o carozo) se comportan como si se encontraran en un átomo libre, sin verse afectados por lo que ocurre en los niveles de valencia. Gracias a este hecho podemos separar efectivamente los estados de "core" de los estados de valencia y al mismo tiempo tener un potencial mas suave para los electrones en los estados de valencia. Para encontrar como es la forma de este pseudopotencial primero tenemos que resolver la ecuación de Schrödinger para los electrones de core y los electrones de valencia. Cualquier función propia $\Psi_{\vec{k}}^n$ de un hamiltoniano periódico puede ser expresada en el conjunto base de ondas planas mediante un conjunto infinito de coeficientes $c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$:

$$\Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (2.20)$$

Entonces una función base para $\Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ es:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} = |\vec{K}\rangle = e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (2.21)$$

donde 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 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:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{max}^2}{2m_e} \quad (2.22)$$

Los elementos pertenecientes a la matriz del hamiltoniano efectivo de una sola partícula son calculados en el conjunto base de ondas planas y la matriz resultante es diagonalizada.⁴⁷ 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 (2.20).

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 (2.20) 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,^{47, 48} 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 (CUANTOS?) para representar correctamente la primera zona de Brillouin.

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 $10^8 \times 10^8$, lo que requiere gran capacidad de cómputo.⁴⁷ 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.

2.3.2 El método de ondas planas aumentadas (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 aumentadas* (augmented plane wave, APW), propuesto por J.C. Slater en 1932, 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.

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 ψ_k^n está definida como:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_\ell^\alpha(r', E) Y_m^\ell(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.23)$$

En (2.23) \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 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

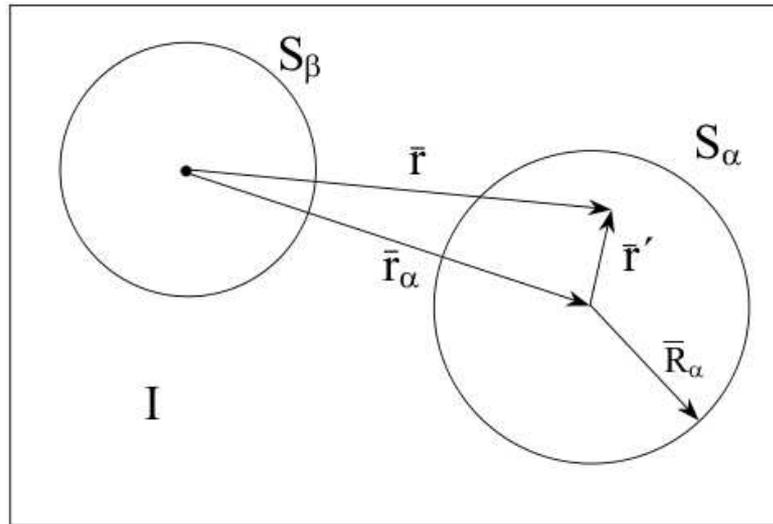


Figura 2.1: Representación de la esfera de muffin tin y el espacio intersticial.⁴⁷

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 en la periferia de este radio 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 (no hay energías restringidas). 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 :

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}+\vec{K}\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}+\vec{K}\cdot\vec{r}_\alpha} \sum_{\ell,m} i^\ell j_\ell(|\vec{k}+\vec{K}||\vec{r}'|) Y_m^{\ell*}(\vec{k}+\vec{K}) Y_m^\ell(\hat{r}'), \quad (2.24)$$

en donde j_ℓ es la función de Bessel de orden ℓ . Haciendo que (2.24) sea igual a la parte ℓm de la ecuación (2.23) en la frontera de la esfera donde $\vec{r}' = \vec{R}_\alpha$, conlleva a:

$$A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} = \frac{4\pi i^\ell e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_\ell^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_\ell(|\vec{k}+\vec{K}|R_\alpha) Y_m^{\ell*}(\vec{k}+\vec{K}). \quad (2.25)$$

La ecuación (2.25) 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 (2.24), 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:

$$R_\alpha K_{max} = \ell_{max} \quad (2.26)$$

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 (2.23) 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 (2.23) 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.

2.3.3 El método de Ondas Planas Aumentadas Linealizadas LAPW

El problema con el método APW era que la función $u_{\ell}^{\alpha}(r', E)$ tenía que ser construída 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 :

$$u_{\ell}^{\alpha}(r', \epsilon_{\vec{k}}^n) = u_{\ell}^{\alpha}(r', E_0) + (E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n) \underbrace{\left. \frac{\partial u_{\ell}^{\alpha}(r', E)}{\partial E} \right|_{E=E_0}}_{\dot{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_0)} + O(E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n)^2. \quad (2.27)$$

La definición del método LAPW se forma sustituyendo los dos primeros términos de la expansión (2.27) 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 ($E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n$), la cual es desconocida.

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} \left(A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_0) + B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_0) \right) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.28)$$

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 (2.24) 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 (2.28) no es la definición final de LAPW. Si se quisiera describir un estado propio $\psi_{\vec{k}}^n$ 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 (2.27) 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,

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} \left(A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1, \ell}^{\alpha}) + B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1, \ell}^{\alpha}) \right) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (2.29)$$

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.

2.3.4 El método de ondas planas aumentadas linealmente con orbitales localizados (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:

$$\phi_{\alpha,LO}^{\ell m}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ \left(A_{\ell m}^{\alpha,LO} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) + B_{\ell m}^{\alpha,LO} \dot{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) + \right. & (2.30) \\ \left. C_{\ell m}^{\alpha,LO} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{2,\ell}^{\alpha}) \right) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases}$$

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.

Capítulo 3

Resultados

3.1 Metodología computacional

La estructura electrónica de los cuatro compuestos intermetálicos bajo investigación ha sido calculada usando un método de dos pasos. Primero se hace una optimización total de la geometría usando un método de pseudopotenciales. Estos cálculos se llevaron a cabo usando el programa VASP^{38,39} y después se llevó a cabo un cálculo a nivel LAPW de todos los electrones para obtener las bandas de energía y las densidades de estados con la implementación de la paquetería Wien2K.⁴⁶ Este es un acercamiento que ha resultado exitoso en diferentes trabajos anteriores²⁵⁻²⁷. Las optimizaciones de geometría de las estructuras cristalinas fueron obtenidas mediante el método de ondas planas proyectadas aumentadas (PAW). Se emplearon pseudopotenciales PAW y la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para el potencial de intercambio y correlación. En el caso de los compuestos de Ce y Nd, se introdujo un esquema de corrección GGA+U para los electrones 4f de las tierras raras fijando $U_{eff} = U - J = 5\text{eV}$. Todas las estructuras cristalinas fueron convergidas a fuerzas locales menores a 10^2 eV/Å. Para calcular la energía de los sitios de hidrógeno, se construyeron superceldas y se insertan y remueven

átomos de hidrógeno de la estructura del hidruro intermetálico. Cálculos ab initio de la estructura electrónica de los compuestos intermetálicos R_2MgNi_4 (R=Y,La, Ce, Nd) y los hidruros correspondientes $R_2MgNi_4H_4$ fueron ejecutados mediante un método de todos los electrones con el potencial completo usando el método LAPW. El radio de muffin tin fue fijado en 2.20, 1.80, 2.0 y 1.0 a.u. para los átomos R, Ni, Mg y H respectivamente. El parámetro RK_{max} que controla la expansión en ondas planas, fue seleccionado de manera tal que se obtuvieran eigenvalores de hasta 10^2 eV, ($RK_{max}=7$). Fue empleada la GGA (PBE) para el funcional de intercambio y correlación. Las correcciones de autointeracción fueron introducidas en los compuestos conteniendo orbitales 4-f de Ce y Nd. Como en los cálculos PAW U_{eff} se fijó en 5eV. La densidad de estados total y parcial fué calculada mediante integración por tetraedros de las bandas de energía obtenidas con el método LAPW.

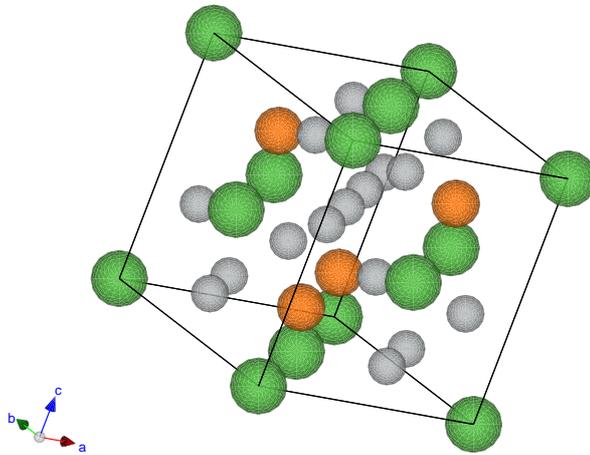


Figura 3.1: Estructura tipo de los intermetálicos $RMgNi_4$, la estructura mostrada es la del $LaMgNi_4$ con celda FCC y grupo espacial F3mm Las esferas verdes corresponden a átomos de La, las grises a Mg y las naranjas a Ni

3.2 Los compuestos intermetálicos $RMgNi_4$

La estructura de estos compuestos fué determinada mediante el método PAW y un funcional GGA tal y como está implementado en el paquete de software VASP.⁴⁶ Se optimizó la geometría de todos los sistemas liberando tanto el volumen de la celda, como las posiciones atómicas. Posteriormente se optimizó la estructura electrónica total usando un esquema LAPW + GGA para R=Y y La y LAPW + GGA+U para Ce y Nd con $U_{eff} = U - J = 5$ eV. Todas las estructuras cristalinas fueron convergidas a fuerzas locales menores a 10^{-2} eV/Å. Las bandas de energía fueron calculadas en un conjunto de puntos k especiales dentro de la primera zona de Brillouin. El muestreo fue hecho por la técnica de Monkhorst-Pack⁴⁹ seleccionando hasta una malla de 3X3X2 para todos los intermetálicos y sus hidruros. Los radios de muffin tin fueron fijados en 2.20, 1.80, 2.0, y 1.0 a.u. para los átomos de R, Mg, Ni y H respectivamente. Se usaron correcciones de autointeracción al funcional GGA para Ce y Nd. La densidad de estados tanto total como parcial fué calculada por integración de tetraedros de las bandas de energía obtenidas por el método de LAPW.

Estos compuestos $RMgNi_4$ pertenecen al grupo espacial cúbico centrado en la cara $F\bar{4}3m$ con estructura tipo $MgCu_4Sn$ (ver 3.1). Se ha reportado en la literatura que estos compuestos exhiben cierto grado de desorden substitucional CITAR. En este trabajo nosotros consideramos la estructura como la del cristal totalmente ordenado, aunque revisamos los intercambios substitucionales.

Los parámetros de red calculados mediante el esquema PAW y las posiciones atómicas dentro de la celda concuerdan perfectamente con las encontradas experimentalmente. En la tabla 3.2 se resumen estos resultados como una muestra de la consistencia de la metodología empleada. Los cálculos LAPW confirman el carácter metálico de estos compuestos. Las gráficas de la densidad total de estados se muestran a continua-

Tabla 3.1: *Detalles estructurales de los intermetálicos $RMgNi_4$ ($R=Y, La, Ce$ y Nd). Parámetros de red (en Angstrom); Parámetro de red experimental a_{exp} tomado de Wang et al²³, a_{PAW} calculada, Δa , error relativo.*

	a_{exp}	a_{PAW}	$\Delta a\%$
Y	7.0104	7.0077	-0.04
La	7.1559	7.1428	-0.18
Ce	7.0040	7.0344	0.43
Nd	7.0836	7.1428	-0.04

ción ?? y la posición de los estados 4f se indica donde es pertinente. La DOS exhibe prácticamente la misma estructura para los casos diamagnéticos ($R=Y, La$). Es importante notar que los estados 4f de La aparecen a 3.5 eV sobre la energía de Fermi. Los intermetálicos derivados de Y y La muestran una DOS al nivel de Fermi de 4.47 y 5.73 edos/eV celda respectivamente siendo la contribución mas importante a estos estados la contribución d del níquel. Los casos de Ce y Nd obviamente exhiben diferencias debidas a la naturaleza particular de la tierra rara. En el compuesto basado en Ce, se encuentra una pequeña DOS a la energía de Fermi (0.13 edos/EV celda) y un momento magnético 0. La banda d del Ni está completamente llena indicando una configuración d^{10} y la banda 4f del Ce esta vacía y aparece a 0.85 eV sobre el nivel de Fermi. Geibel et al¹⁶ sugieren que $CeMgNi_4$ parece ser un compuesto de valencia intermedia. Sus medidas de susceptibilidad magnética no siguen la ley de Curie-Weiss y el comportamiento de este compuesto es similar al de otros compuestos basados en Ce.

En el caso de Nd se encontró una DOS a la energía de Fermi de 40.6/34.3 edos/eV spin celda parecida a la calculada para los compuestos de La e Y. La banda d del Ni se encuentra casi llena, siendo la principal contribución a la energía de Fermi. En este compuesto se observa una contribución de la banda 4f del Nd a 3 eV por debajo de la energía de Fermi. Los estados desocupados aparecen en la banda de conducción a 2 y 3.5 eV sobre la E_F . El momento magnético alcanza los $2.9 \mu_B$ y se localiza sobre el

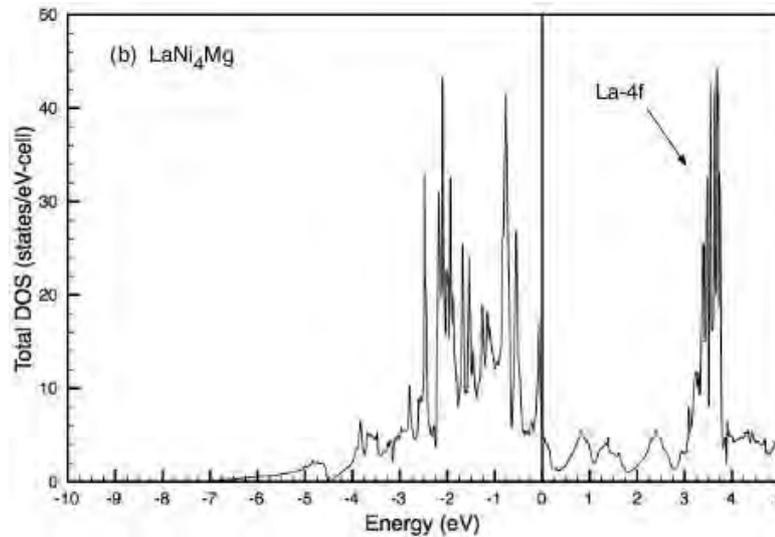


Figura 3.2: Densidad de estados total para $LaMgNi_4$ (estados/eV celda). El cero se encuentra en el nivel de Fermi, las bandas f se indican donde es necesario.

átomo de Neodimio. Este valor calculado es comparable al obtenido para el catión libre Nd^{3+} y con el del compuesto $NdAl_2$ que presenta fase de Laves y es de $3.22 \mu_B$. Es interesante notar que no se encontró polarización de spin en los átomos de Ni. En los compuestos de Ce y Nd se encuentra un volumen de celda pequeño comparado con los otros lantánidos. Estas anomalías sugieren un estado de oxidación alto, lo que resulta en un catión pequeño. La entalpía de formación del intermetálico de Ce es claramente menor que la del resto de los intermetálicos siendo -230.84 , -187.94 , -51.45 y -193.24 kJ/mol para $R=Y, La, Ce$ y Nd respectivamente. Lo que podemos saber de la densidad de estados es que los compuestos de Y, La y Nd presentan un estado de oxidación $3+$ y el Ce presenta un estado de oxidación $4+$. Hemos hecho cálculos al nivel PAW/GGA para algunos de los $RMgNi_4$ ($R=Y, La, Nd$) con desorden substitucional. Este desorden ha sido caracterizado, o al menos mencionado en la literatura. Se consideró un intercambio de $Mg - Ni$ ²⁰ en celdas teniendo las estequiometrías $R_4Mg_4Ni_{16}$ y $R_{32}Mg_{32}Ni_{128}$. La diferencia de energías entre el sistema periódico y el que presenta el desorden indica que el intercambio substitucional no se encuentra favorecido energéticamente. Para

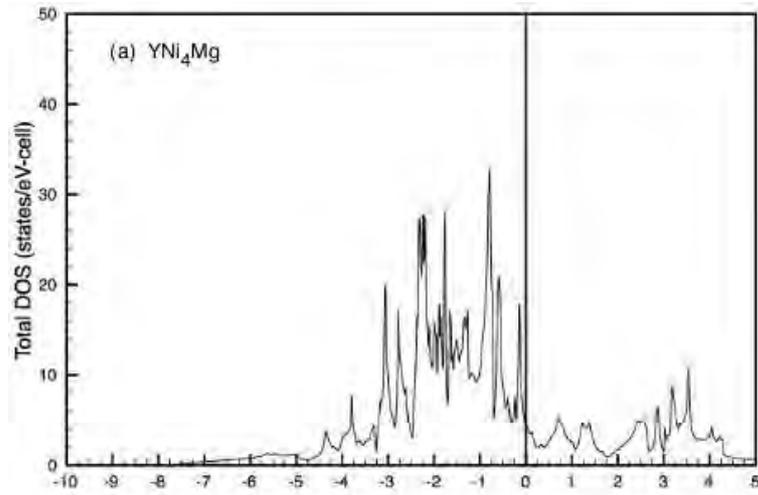


Figura 3.3: Densidad de estado total para $YMgNi_4$ (estados/eV celda) El cero se encuentra en el nivel de Fermi, las bandas f se indican donde es necesario.

la celda pequeña (En el material van a ocurrir muchos intercambios) La diferencia de energía obtenida va de 0.34a 0.36 $eV/RMgNi_4$. Mientras que para la celda grande (donde los defectos se encuentran mas diluidos) la diferencia de energías es positiva y es similar para los 3 compuestos siendo 0.05 $eV/RMgNi_4$. Esta baja concentración de defectos parece ser el caso general. Para el compuesto $NdMgNi_4$ Gueneé et al²⁰ encontraron tras hacer una refinación por el método de Rietveld de sus datos de difracción de polvos por radiación de sincrotrón que el intercambio entre Mg y Ni es de solo 0.088 átomos / $NdMgNi_4$. Nuestros cálculos para el caso de baja concentración de defectos corresponden a 0.031 átomos/ $eVRMgNi_4$. Ya que ambos números son de orden de magnitud similar, podemos sugerir que el estimado de energía positiva para el intercambio substitucional, debe ser compensado por un aumento en el término de la entropía configuracional.

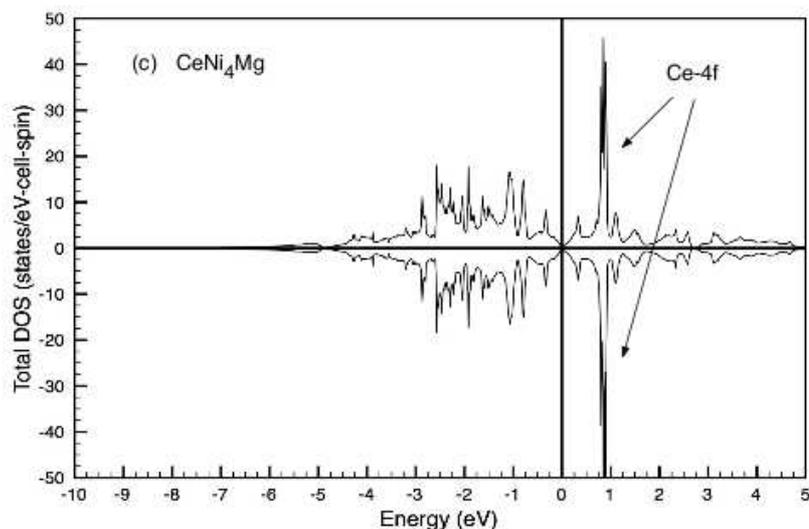


Figura 3.4: Densidad de estado total para $CeMgNi_4$ (estados/eV celda). El cero se encuentra en el nivel de Fermi, las bandas f se indican donde es necesario.

3.3 Energética de la inserción de hidrógeno en los intermetálicos $RMgNi_4$

Se identificaron 3 sitios con tamaños cercanos al criterio de Westlake (radio del sitio mayor a 0.4\AA). Los sitios identificados se resumen en la tabla 3.3. Si la ocupación de todos estos sitios fuera completa, eso implica una estequiometría de $6H/RMgNi_4$ que es mayor que la capacidad máxima de almacenamiento observada experimentalmente para estos compuestos. Los sitios 4b y 16e presentan distancias sitio-sitio menores a 2.1\AA , el límite de distancia H-H propuesto por Westlake. Esto implica que estos sitios exhiben un bloqueo mutuo, sin importar la estabilización energética que se pudiera obtener al ocupar algún sitio en particular. Este efecto también tiene una contribución en la primera etapa de la formación del hidruro (la formación de la solución sólida)³¹⁻³⁴ en la cual disminuye la entropía configuracional, la cual contribuye fuertemente a la energía libre. El criterio de la distancia mínima propuesto por Westlake fue creado a partir

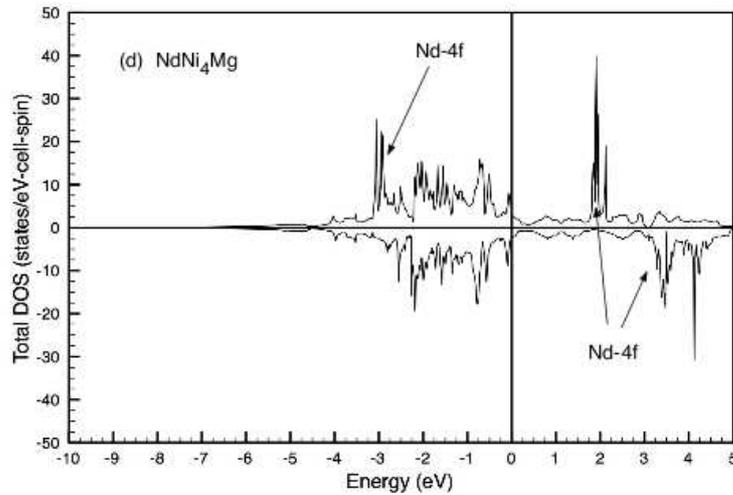


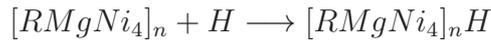
Figura 3.5: Densidad de estado total para $NdMgNi_4$ (estados/eV celda). El cero se encuentra en el nivel de Fermi, las bandas f se indican donde es necesario.

Tabla 3.2: Sitios intersticiales identificados en los intermetálicos $RMgNi_4$. Se denota la posición del sitio en la notación de Wyckoff, la posición, el radio del sitio (en Å), la coordinación local, y la razón de distancias d_{HNi}/d_{HMg}

sitio de Wyckoff	posición	radio	Coordinación	d_{HNi}/d_{HMg}
4b	$\frac{1}{2}, x, x$	0.38	Ni4	1.63
4d	$\frac{3}{4}, x, x$	0.42	Ni4	1.67
16e	0.387, x, x	0.33	Ni_3Mg	1.69 / 2.11

de consideraciones geométricas hechas sobre cristales altamente simétricos. En años recientes se ha demostrado experimentalmente³⁵ e investigado de manera teórica^{36,37} que la violación del criterio de distancia mínima ocurre en hidruros con sitios ocupados por hidrógeno que tienen simetría y número de coordinación bajo. Esta familia de hidruros de tierras raras muestra distancias Ni-H cortas indicando interacciones fuertes y los átomos de hidrógeno muestran una polarización de carga considerable debida a la baja simetría y a su coordinación local. En el caso presente el H ocupa los sitios en los hidruros que se indican en la tabla 3.3 estos sitios muestran alta simetría y coordinaciones que previenen que haya distancias H-metal demasiado cortas. Nosotros

investigamos los aspectos energéticos de la inserción de hidrógeno en estos sistemas así como los detalles de la modificación de la estructura electrónica en las etapas tempranas de la hidrogenación. Para calcular la energía de inserción de hidrógeno ε_H en estos compuestos se tomaron como ejemplos los compuestos $YMgNi_4$ y $LaMgNi_4$. La energía de inserción de H corresponde a la reacción general:



donde n está dado por el tamaño de la supercelda considerada. En nuestros cálculos ocupamos una supercelda de 2x2x2 haciendo n=32. Esta elección genera distancias H-H suficientemente grandes para permitir calcular la situación en la cual se inserta un sólo hidrógeno en el material. Después de una optimización completa de la celda con el método PAW/GGA procedimos a calcular la estructura electrónica total mediante un esquema LAPW/GGA. En la figura 3.6 mostramos la DOS parcial de los sitios de hidrógeno para los tres huecos probables en $YMgNi_4$. Los resultados obtenidos para lantano son muy similares. Es interesante notar que la distancia Ni-H (tabla ii) correlaciona bien con la posición del pico de la DOS del sitio de H. Estos resultados son consistentes con las ε_H obtenidas que son -0.13, -0.61, y -0.55 eV/H para los sitios H_{4b} , H_{4d} y H_{16e} respectivamente. Es interesante notar también que uno de los sitios tetracoordinados a Niquel (el 4b) muestra una estabilización muy por encima de los otros sitios tetracoordinados Ni_4 y Ni_3Mg . El sitio 4b parece que tiene distancias Ni-H demasiado cortas que impiden la relajación de la red necesaria para acomodar al átomo de Hidrógeno. Esto vuelve a este sitio menos favorecido energéticamente. La ocupación favorecida por la energía de los sitios 4d y 16e debería indicar una cota superior para la distancia Ni-H. Sin embargo, estos sitios deben exhibir un bloqueo estructural mutuo por ocupación.

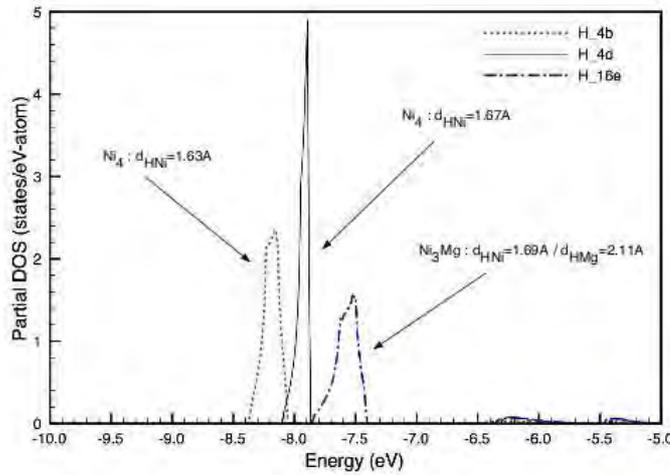


Figura 3.6: Densidades de estados parciales (estados/eV átomo) en $[YMgNi_4]_nH$ $n=32$ la posición de los hidrógenos se indica según la tabla 3.3 el origen de la energía esta en el nivel de Fermi

3.4 Los hidruros estequiométricos $RMgNi_4H_4$

La optimización de geometría de los hidruros estequiométricos totalmente ordenados $RMgNi_4H_4$ fue obtenida mediante el esquema PAW/GGA. Encontramos una excelente correlación entre nuestros resultados y los datos experimentales disponibles; en particular para el caso del $NdMgNi_4H_4$ ($a=5.0767, b=5.4743, c=7.3792$) experimental y ($a=5.054252, b=5.509252, c=7.347594$) calculado. Las estructuras electrónicas totales también fueron calculadas.

La DOS total y parcial para $YMgNi_4H_4$ es mostrada en las figuras ???. La DOS total presenta la estructura esperada para un hidruro metálico complejo. Al final de la escala de energía, se observan los estados de enlace de Ni-d,H-s, consistentes con las contribuciones graficadas en las figuras ??. En particular es interesante notar que los estados H-s están localizados en el rango de energía de la DOS parcial de hidrógeno diluido en la matriz intermetálica (ver 3.3) Las contribuciones a la DOs provenientes de Y y

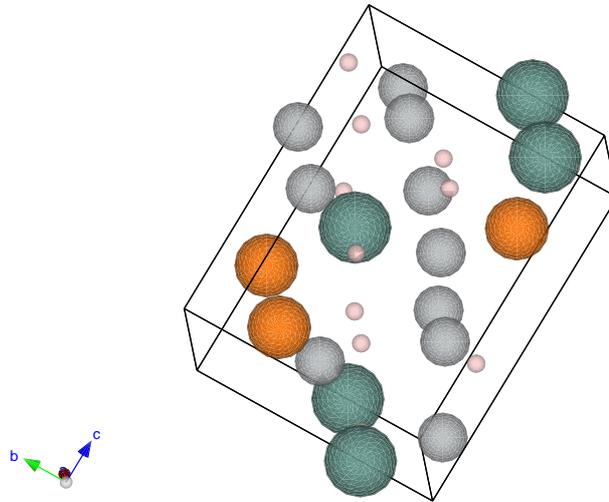


Figura 3.7: Estructura cristalina de los hidruros estequiométricos $RMgNi_4H_4$ Como ejemplo se muestra la estructura de $YMgNi_4H_4$. Los Hidrógenos se muestran en rosa, el Magnesio en gris el Níquel en naranja y el Itrio en verde

Mg son pequeñas como se espera de elementos electrodonadores. Estas características de la DOS de $YMgNi_4H_4$ se encuentran presentes en los hidruros de La, Ce y Nd. Las DOS totales de estos compuestos se muestran en la figura(?? donde podemos observar los detalles específicos debidos a la posición de la banda R-4f. En todos los hidruros investigados se ha encontrado un comportamiento metálico con una DOS a la energía de Fermi comparable a la del intermetálico de origen. Como en estos compuestos, las contribuciones principales a la DOS al nivel de Fermi provienen de los estados Ni-d. Los compuestos de La e Y se encuentra que son diamagnéticos con una DOS al nivel de Fermi de 7.64 y 7.91 edos/eV celda, respectivamente. Las contribuciones Ni-d son similares para los 3 átomos de Níquel no equivalentes siendo cercanas a 0.95 edos/ev atomo. En los casos de Ce y Nd , Los valores de la DOS total y y la DOS parcial para los estados Ni-d son similares a los encontrados en los compuestos de La y Ce. Los hidruros de Ce y Nd son magnéticos con una magnetización local de 0.94 y 2.93 μ_B por Ce y Nd respectivamente. La aparición de un momento magnético del Ce-4f en el

Tabla 3.3: Detalles estructurales de los sitios de hidrógeno en el hidruro $NdMgNi_4H_4$

Tipo de hidrógeno	sitio de Wyckoff	posición	Coordination
H1	4b	0.746,0.509,0.754	Ni_2MgNd_2
H2	2a	0,0.716,0.513	Ni_2MgNd_2
H3	2a	0,0.946,0.825	Ni_3Nd

hidruro contrasta con el comportamiento diamagnético observado en el intermetálico correspondiente.

Todos estos hidruros presentan una reducción de simetría exhibiendo un grupo espacial ortorrómbico $Pnm2_1$. Como consecuencia la simetría local de los sitios atómicos ocupados por hidrógeno es menor comparada con la de los sitios intersticiales identificados en la matriz intermetálica. Hemos calculado la energía de formación de vacancias de hidrógeno (ε_v) para cada uno de los tres sitios ocupados por hidrógeno (H_1 -4b, H_2 -2a, y H_3 -2a ver 3.4. La energía de formación de vacancias fue calculada a partir de la reacción:



El valor de n depende nuevamente del tamaño de la supercelda (n=32). Hemos encontrado que ε_v alcanza los valores de 0.82, 0.73 y 0.85 eV/H para las sitios (H_1 -4b, H_2 -2a, y H_3 -2a en el compuesto $NdMgNi_4H_4$. Estos números son similares para los demás hidruros. Es interesante notar que el refinamiento de la difracción de neutrones en $Nd_4MgH_{3.6}$ un compuesto ligeramente subestequiométrico indica que la ocupación para los tres sitios de hidrógeno es esencialmente la misma 0.92 0.89 y 0.90 para los sitios H_1 , H_2 y H_3 respectivamente. Esta razón de ocupación experimental indica que los tres sitios se comportan de manera similar cuando se extrae hidrógeno al sistema. Esto se relaciona con nuestros resultados para la energía de formación de vacancias ε_v ya que obtenemos energías de formación de vacancias muy similares entre si. El cálculo

de la entalpía de formación de los hidruros $RMgNi_4$ resulta en -298.18, -284.38, -94.39 y -276.29 kJ/mol para R=Y, La, Ce y Nd respectivamente. Como se encontró para los intermetálicos, la entalpía de formación del hidruro es inusualmente baja para el compuesto de Ce comparado con los compuestos de las otras tierras raras. Esto es consistente con el hecho de que el $CeMgNi_4$ se descompone en $CeH_{2.5}$ y otros sub-productos bajo hidrogenación. La baja entalpía de formación del hidruro permite que otras reacciones simultáneas ocurran.

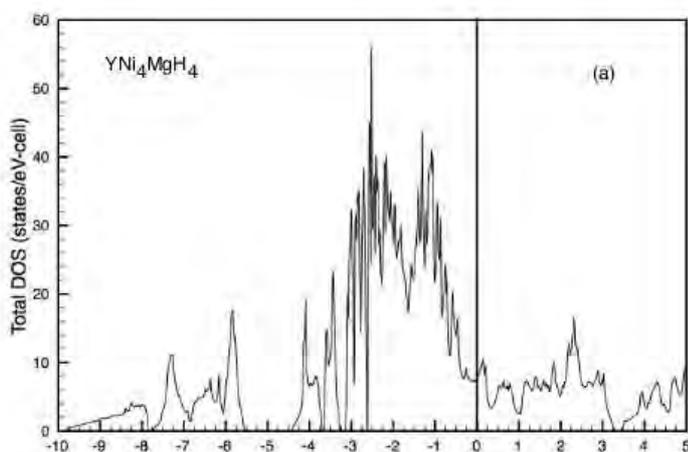


Figura 3.8: Densidad total de estados (estados/eV celda) para $YMgNi_4H_4$. El origen de la energía está fijado al nivel de Fermi.

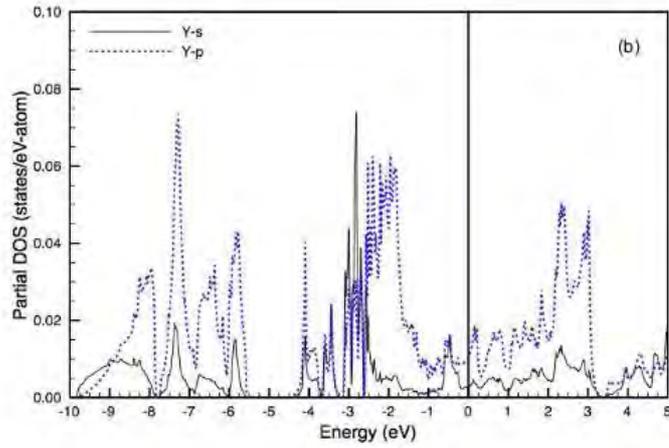


Figura 3.9: Densidad proyectada en los sitios (estados/eV átomo) para $YMgNi_4H_4$ pDOS para Y-s e Y-p. El origen de la energía esta fijado al nivel de Fermi.

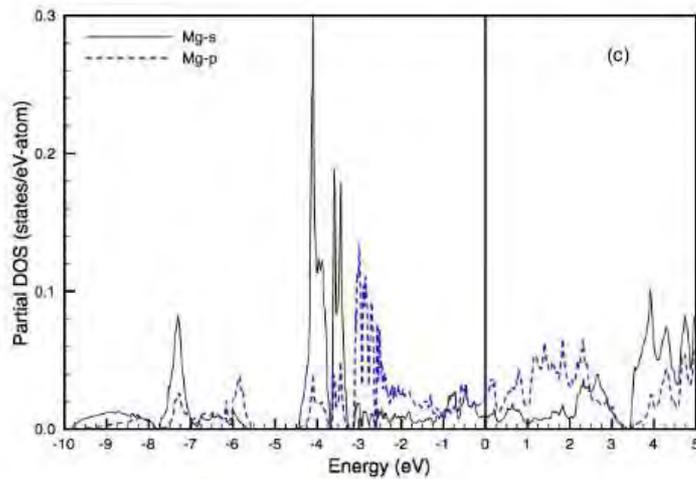


Figura 3.10: Densidad proyectada en los sitios (estados/eV átomo) para $YMgNi_4H_4$ pDOS Mg-s El origen de la energía esta fijado al nivel de Fermi.

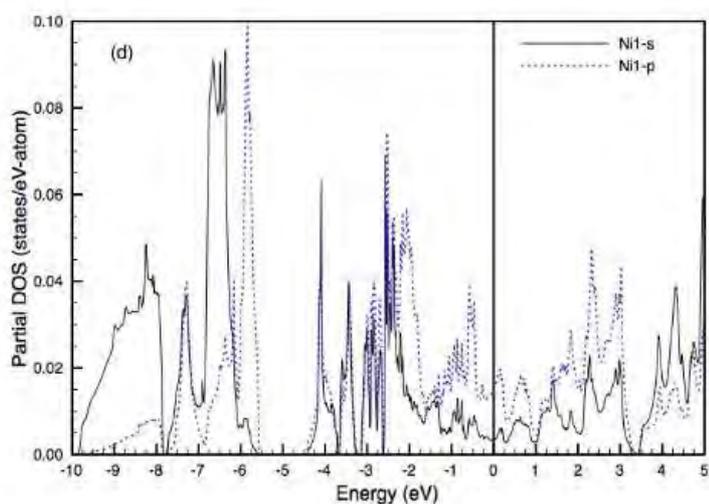


Figura 3.11: Densidad proyectada en los sitios (estados/eV átomo) para $YMgNi_4H_4$ pDOS Ni-s y Ni-p. El origen de la energía esta fijado al nivel de Fermi.

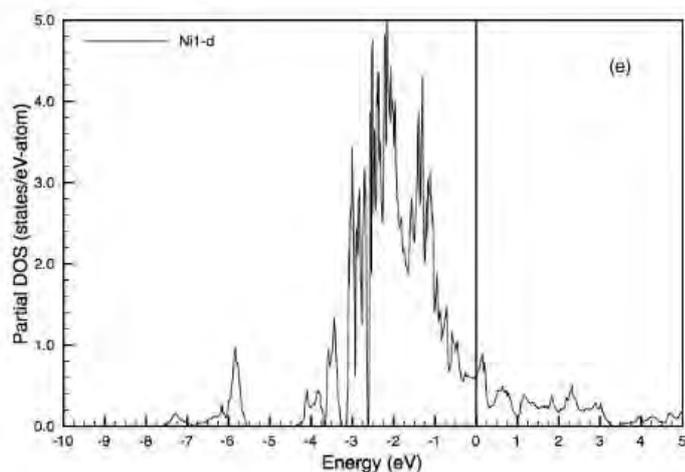


Figura 3.12: Densidad proyectada en los sitios (estados/eV átomo) para $YMgNi_4H_4$ pDOS Ni-d. El origen de la energía esta fijado al nivel de Fermi.

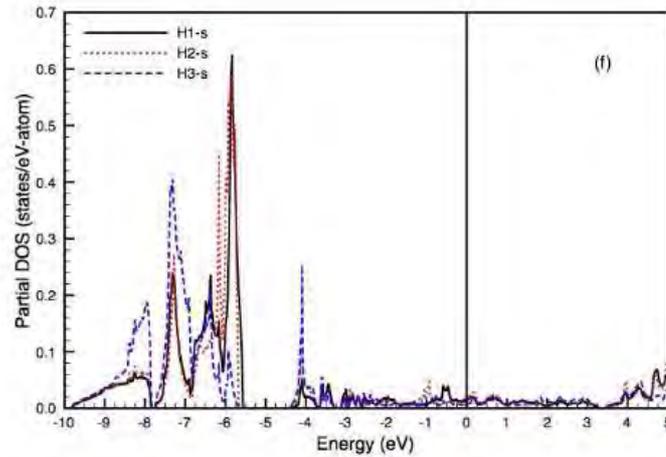


Figura 3.13: Densidad proyectada en los sitios (estados/eV átomo) para $YMgNi_4H_4$ pDOS para los sitios de hidrógeno H_1 , H_2 , y H_3 . El origen de la energía está fijado al nivel de Fermi.

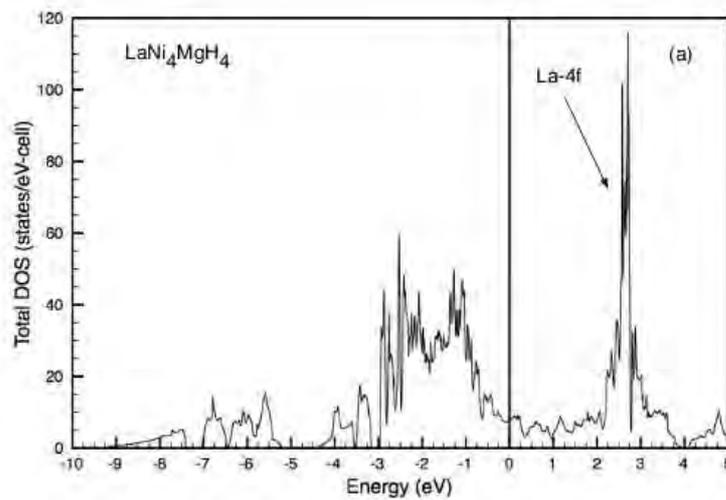


Figura 3.14: Densidad total de estados para $LaMgNi_4H_4$ (estados/eV átomo). Se indica la posición de los estados 4f. El origen de la energía se fijó al nivel de Fermi.

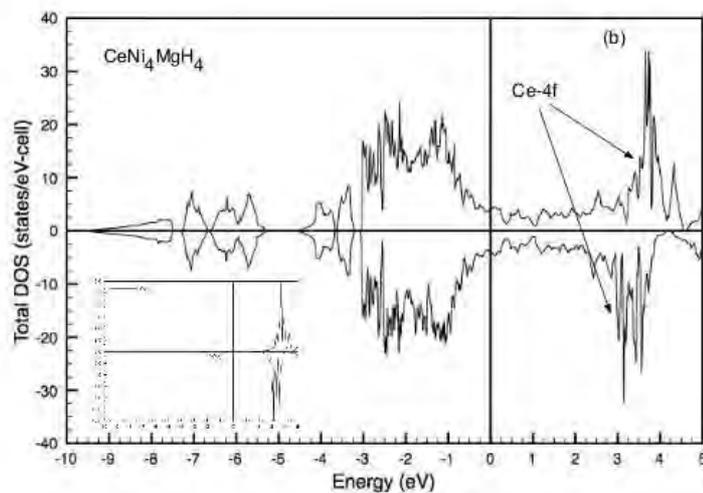


Figura 3.15: Densidad total de estados para $CeMgNi_4H_4$ (edos/eV celda espin). Se indica la posición de los estados 4f los insertos muestran la pDOS de las contribuciones R-4f. El origen de la energía se fijó al nivel de Fermi.

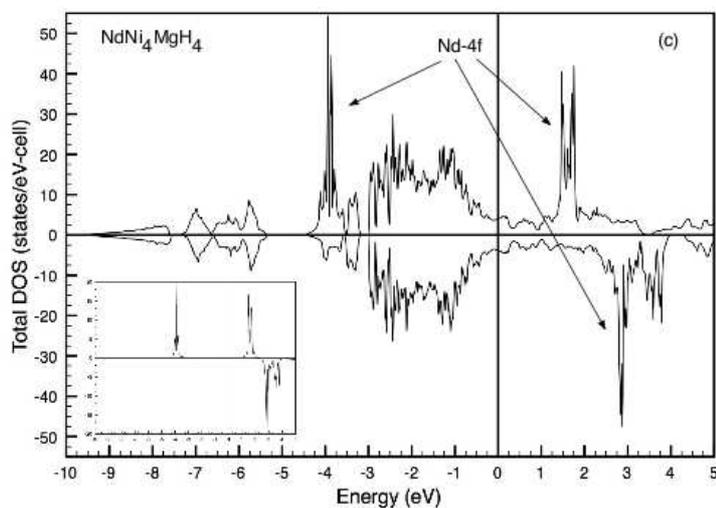


Figura 3.16: Densidad total de estados para $NdMgNi_4H_4$ (edos/eV celda espin). Se indica la posición de los estados 4f los insertos muestran la pDOS de las contribuciones R-4f. El origen de la energía se fijó al nivel de Fermi.

Capítulo 4

Conclusiones

A continuación de manera sumaria presentamos nuestras conclusiones mas importantes:

- En los intermetálicos de tipo $RMgNi_4$ podemos observar que todos tienen la misma estructura cristalina y básicamente la misma estructura electrónica.
- A partir del cálculo del momento magnético, la estructura parcial de bandas y la energía de formación del intermetálico $CeMgNi_4$ podemos suponer que los compuestos de la serie tienen numero de oxidación formal 3+ mientras el compuesto basado en Ce tiene un numero de oxidación 4+.
- Los intermetálicos presentan un comportamiento metálico. Con estados ocupados al nivel de Fermi estos estados son en su mayor parte provenientes de los niveles Ni-3d y de los niveles 4f para Ce y Nd.
- La inserción de hidrógeno en un régimen de baja concentración indica que hay tres sitios disponibles, de los cuales los mas favorables energéticamente 4b y 16e exhiben un efecto de bloqueo mutuo, mientras que el sitio 4d es desfavorable en energía debido a que los átomos de Niquel que rodean al sitio no permiten que se establezca la estructura para incluir al hidrógeno.

- En los hidruros estequiométricos, la pérdida de simetría de la celda y el aumento de volumen vuelve a todos los sitios energéticamente equivalentes.

Se puede concluir que esta familia de compuestos tiene una alta energía de absorción y desorción de hidrógeno, exceptuando al compuesto de Ce, esto en sí los hace poco prometedores para aplicaciones de interés tecnológico en almacenamiento de hidrógeno. Otras aplicaciones en las que han sido estudiados es en la fabricación de celdas electroquímicas debido al hecho de que las aleaciones presentan comportamientos metálicos y presentan una buena resistencia a ciclos de carga descarga en el laboratorio.

Capítulo 5

Apéndice A

Hydrogen occupancy in the RNi_4Mg ($R = Y, La, Ce,$ and Nd) intermetallic compounds and hydrides

Otto Hahn-Herrera,¹ Andrea Aburto,² and Emilio Orgaz¹

¹*Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México, Distrito Federal, México*

²*Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México, Distrito Federal, México*

(Received 21 May 2009; published 16 October 2009)

We have investigated the effect of hydrogen on the electronic structure of the RNi_4Mg ($R = Y, La, Ce, Pr,$ and Nd) intermetallics. By means of a two-step approach, the projected plane-wave and linearized plane-waves methods, we studied the hydrogen-insertion energetics on the intermetallic matrix and the H-vacancy formation in the hydride compound. We found that particular interstitial sites in the intermetallics are suitable to allocate hydrogen and form a solid solution. The effect of these interstitials on the electronic structure is discussed. In the other hand, the hydrogen-occupied sites in the hydride are found to be energetically equivalent.

DOI: 10.1103/PhysRevB.80.165118

PACS number(s): 71.20.Lp, 71.20.Eh, 81.05.Je

I. INTRODUCTION

Hydrogen in intermetallic compounds has retained an enormous interest in the last decades owing to their use in hydrogen storage and batteries as well as other potential applications. The RNi_4Mg ($R = Y, La, Ce, Pr,$ and Nd) intermetallic series belong to the $SnMgCu_4$ ($AuBe_4$ -type) structure. This kind of solids exhibits a $F43m$ space group, closely related to the Laves $C15$ structure. This family of intermetallic compounds interacts with hydrogen and forms highly stoichiometric hydrides having moderate equilibrium hydrogen partial pressures at room temperature making them suitable for hydrogen storage. Besides this potential ability to match application requirements, the hydrogen behavior in the low as well as high H content regime is of a fundamental interest since these compounds exhibit (1) anisotropic lattice modifications and (2) a phase transformation as the H content increases. The hydriding properties of these compounds have been shown by Aono *et al.*¹ in the YNi_4Mg system. Kadir *et al.*² investigated systematically the structural properties of ANi_4Mg ($A = Ca, La, Ce, Pr, Nd,$ and Y). They concluded that all the listed compounds crystallize in the above mentioned structure exhibiting intermetallic distances consistent with a metallic bonding. Hanada *et al.*³ call the attention to the hydriding properties of the Ca and Y compounds. They state that while the YNi_4Mg does not exhibit substitutional disorder, the $CaNi_4Mg$ does. The substitutional disorder seems to improve the maximum-hydrogen stoichiometry of the resulting hydrides. Guénée *et al.*⁴ have successfully synthesized the $NdNi_4Mg$ intermetallic compound and the corresponding hydride. They rise up the question of possible phase segregation during the alloy preparation, in particular, for $LaNi_4Mg$. However, they precisely determine the site occupancy for hydrogen in the $NdNi_4MgH_{1.6}$ which belongs to the orthorhombic $Pmn2_1$ space group. Wang *et al.*⁵ claim a single-phase preparation of the full series RNi_4Mg ($R = La, Ce, Pr, Nd,$ and Y) by considering an excess of 5% of Mg over the stoichiometric starting metal blend. This is explained by the high volatility (low melting point) of Mg respect to the other metals in the formula. However, the pos-

sibility of segregation still remains open to investigation. In a recent research, Roquefere *et al.*^{6,7} found that the $CeNi_4Mg$ intermetallic decomposes under hydrogenation producing the more stable $CeH_{2.5}$ hydride.

We investigated the electronic properties of these compounds in order to provide a better understanding of the H-host interaction. In addition, we compute the energy associated to hydrogen insertion in the hydrogen-free intermetallic as well as the hydrogen withdraw from the hydride. In the following section we summarize the methodological choices then we describe our findings in the different H-content regions and finally we summarize our results and conclusions.

II. METHODOLOGY

The electronic structure of the four intermetallic compounds under investigation has been computed using a two-step approach. First, a full geometry optimization using a pseudopotential scheme and then carrying out an all-electron linear-augmented plane-waves (LAPW) computation of the energy bands and density of states. This is a successful approach that has been already employed in our most recent work in this area.⁸⁻¹⁰ Geometry optimizations of the crystal structures were obtained by means of the projected-augmented plane-wave method (PAW).¹¹ We employed PAW pseudopotentials and the generalized gradient approximation (GGA) to the exchange and correlation potential.¹² In the case of Ce and Nd compounds, we introduced a GGA + U correction¹³⁻¹⁵ for the rare-earth $4f$ electrons fixing $U_{eff} = U - J = 5$ eV. All the crystal structures were converged to local forces below 10^{-2} eV/Å. Energy bands have been computed on a set of special k -points within the Brillouin zone. The sampling has been done by the Monkhorst-Pack¹⁶ technique selecting up to a $3 \times 3 \times 2$ grid for the intermetallics and hydrides and $1 \times 1 \times 1$ grid for the large supercells (Γ -point computation). To compute the H-energy site, we construct supercells and insert/remove an H atom from the structure of the intermetallic/hydride. Details of these computations will be described in the following section. *Ab initio* calculations of the electronic structure of the intermetallic

TABLE I. Structural details of RNi_3Mg ($R=Y, La, Ce,$ and Nd) intermetallics. Lattice parameters (in Å); Experimental a_{exp} taken from Wang *et al.* (Ref. 5) computed a_{PAW} , Δa , and relative error.

	a_{exp}	a_{PAW}	Δa (%)
Y	7.0104	7.0077	-0.04
La	7.1559	7.1428	-0.18
Ce	7.0040	7.0344	0.43
Nd	7.0836	7.1428	-0.04

compounds R_2MgNi_4 and the corresponding hydrides RNi_3MgH_4 ($R=Y, La, Ce,$ and Nd) were carried out by means of the all-electron full potential LAPW method.¹⁷ The muffin-tin radii were set to 2.20, 1.80, 2.0, and 1.0 a.u. for the $R, Ni, Mg,$ and H atoms, respectively. The RK_{max} parameter, which controls the plane-wave expansion, was selected in order to obtain converged eigenvalues up to 10^{-3} eV, ($RK_{max}=7$). The sampling of the irreducible wedge of Brillouin zone included up to 120 k points for intermetallics and hydrides and this has been reduced to around 40 k points for large supercells. We employed the GGA to the exchange and correlation density functional.¹² Self-interaction corrections were introduced in the compounds containing Ce and Nd. As in the PAW computations U_{eff} was set to 5 eV. Total density

of states (DOS) and partial density of states (PDOS) were computed by tetrahedra integration of the energy bands obtained with the LAPW method.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Intermetallic compounds

The intermetallic compounds RNi_3Mg ($R=Y, La, Ce,$ and Nd) belongs to the face-centered-cubic $F\bar{4}3m$ space group of the $MgCu_3Sn$ -type structure. Aside the well-determined structure it is important to mention that these compounds exhibit different degrees of substitutional disorder as it has been indicated in the Introduction. Nevertheless, we have approximated the real structure of these compounds to the fully ordered crystals. We come back to this substitutional disorder below. The PAW-computed lattice parameters as well as the symmetry unconstrained coordinates of the atoms in the unit cell exhibit an excellent agreement with those found experimentally. In Table I we summarize these results as a consistency test for our methodology. LAPW computations confirm the metallic character of these intermetallics. The total DOS plots for these compounds are sketched in Fig. 1, where the position of the $4f$ states are indicated when applies. The DOS exhibits essentially the same structure for the diamagnetic cases $R=Y$ and La . It stands up the $La-4f$ states appearing 3.5 eV above the Fermi energy, $Y(La)-$

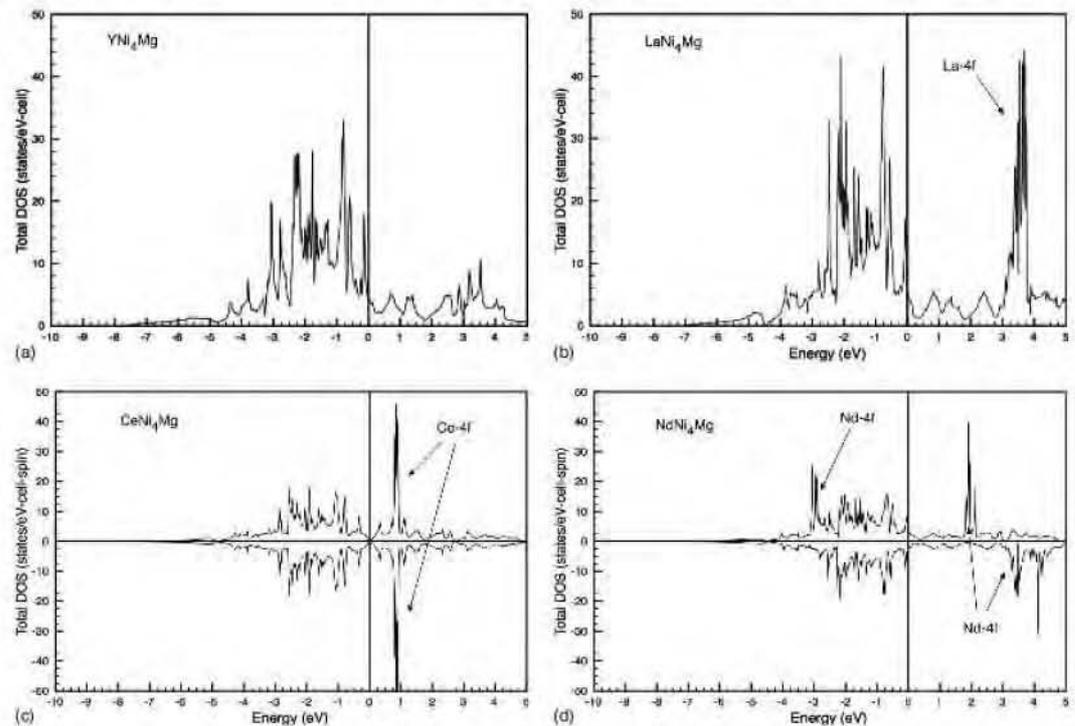


FIG. 1. Total density of states (states/eV cell) for RNi_3Mg (a) $R=Y$, (b) $R=La$, (c) $R=Ce$, and (d) $R=Nd$. The position of the $4f$ bands are indicated when applies. The energy origin is set to the Fermi level.

TABLE II. Identified interstitial sites in the RNi_4Mg intermetallics. Site in the Wyckoff notation, position (in relative coordinates), radius (in Å) of the interstitial site, local coordination, and metal-hydrogen distances (in Å) d_{HNi}/d_{HMg} .

Wyckoff sites	Position	Radius	Coordination	d_{HNi}/d_{HMg}
4b	$\frac{1}{2}, x, x$	0.38	Ni ₄	1.63
4d	$\frac{1}{2}, x, x$	0.42	Ni ₄	1.67
16e	0.387, x, x	0.33	Ni ₃ Mg	1.69/2.11

derived intermetallic shows a DOS at Fermi level of 4.47 (5.73) states/eV cell, where the most important contribution arises from the Ni-*d* states.

The Ce and Nd cases obviously exhibit differences owing to the nature of the rare earth. In the Ce-based compound, we found a small DOS at the Fermi energy (0.13 states/eV cell) and a zero magnetic moment for the compound. The Ni-*d* band is completely filled indicating a d^{10} configuration. The Ce-*4f* band is empty and appears at 0.85 eV above the Fermi level. We found this compound no magnetic. Geibel *et al.*¹⁸ claim that CeNi₄Mg seems to be an intermediate-valence compound. Their magnetic-susceptibility measurements on this compound do not follow the Curie-Weiss law and is similar to other Ce-based compounds exhibiting a probable heavy-fermion behavior. In the Nd case we found a DOS at the Fermi energy (40.6/34.3 states/eV spin cell) similar to that computed for the Y and La compounds. The Ni-*d* band is almost filled being the major contribution at the Fermi energy. In this compound we observe a contribution of the Nd-*4f* states appearing in the valence band around 3 eV below the Fermi energy. The remaining unoccupied states spread in the conduction band, centered at 2 and 3.5 eV. The magnetic moment attain $2.9\mu_B$ and is localized in the Nd atom. This computed value is comparable with that obtained for the Nd³⁺ free cation and the magnetic moment on Nd in the NdAl₃ Laves-phase compound¹⁹ being $3.22\mu_B$. It is interesting to note that we didn't observe any spin polarization in the Ni atoms.

It is interesting to note that the Ce and Pr compounds exhibit small volume cells respect to the other lanthanides. These anomalies could indicate a high oxidation state (small cation size) for these elements in RNi_4Mg . The computation of the formation enthalpy for the intermetallic compounds clearly indicates the lower stability of the Ce compound respect to the other considered compounds. We found -230.84 , -187.94 , -51.45 , and -193.24 kJ/mol for $R=Y, La, Ce,$ and Nd in RNi_4Mg , respectively.

We have carried out geometry optimizations (PAW approach) for some disordered RNi_4Mg ($R=Y, La,$ and Nd) systems. For these compounds this substitutional disorder has been characterized or at least mentioned in literature. We considered a single Mg-Ni₂₀ exchange in cells having the $R_3Ni_{16}Mg_4$ and $R_{32}Ni_{128}Mg_{32}$ stoichiometries. The energy difference between a single La-Ni exchange and the fully ordered system indicates that the substitutional disorder is not energetically favored. For the small cell (large exchange ratio) the obtained energy difference ranges from 0.34 to 0.36 eV/ RNi_4Mg while in the small exchange ratio

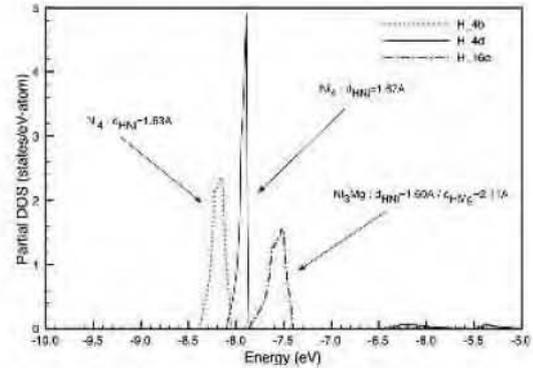


FIG. 2. (Color online) Partial density of states (states/eV atom) at the hydrogen occupied interstitial site in $[YNi_4Mg]_nH$ ($n=32$) system. The hydrogen position is identified by the Wyckoff symbol in accordance to Table II. The energy origin is set to the Fermi level.

(large cell) this energy difference remains positive and is also similar for the three compounds being 0.05 eV/ RNi_4Mg . This low-exchange concentration seems to be the general case. For NdNi₄Mg, Guéneau *et al.*⁴ found after Rietveld refinement of their accurate synchrotron powder-diffraction data that the exchange between Mg and Ni is just 0.088 atoms/NdNi₄Mg. Our computations, for the small exchange concentration case, corresponds to 0.031 atoms/NdNi₄Mg. Since both figures are of the same order of magnitude, we can assert that our positive-energy estimate for substitutional exchange can only be compensated by the configurational entropy term.

B. The energetics of hydrogen insertion

In such kind of crystals it is possible to identify interstitial sites suitable to hydrogen insertion. We identified three of them having sizes close to the Westlake criteria,²¹ (radius of the site larger than 0.4 Å). The identified interstitial sites are summarized in Table II. It is interesting to note that the full occupancy of these sites implies an overall H stoichiometry of 6 H/ RNi_4Mg which is larger than the experimentally found maximal H content capacity for these compounds. A detailed look of the site-site distances indicates that the 4b and 16e exhibit distances shorter than 2.1 Å, the H-H distance limit criteria established by Westlake.²¹ This means that these sites should exhibit mutual blocking, regardless the energetic stabilization that a single H atom should exhibit when occupy a particular site. This effect also has a contribution in the early stage of the hydride formation—solid solution phase—diminishing the configurational entropy which strongly contributes to the solid solution-formation free energy.^{22–25} The minimal H-H distance criteria is commonly followed by the majority of the intermetallic hydrides. It is important to note that the geometrical considerations developed by Westlake has been carried out in highly symmetric crystals. In recent years it has been shown experimentally²⁶ and investigated theoretically^{27,28} that the

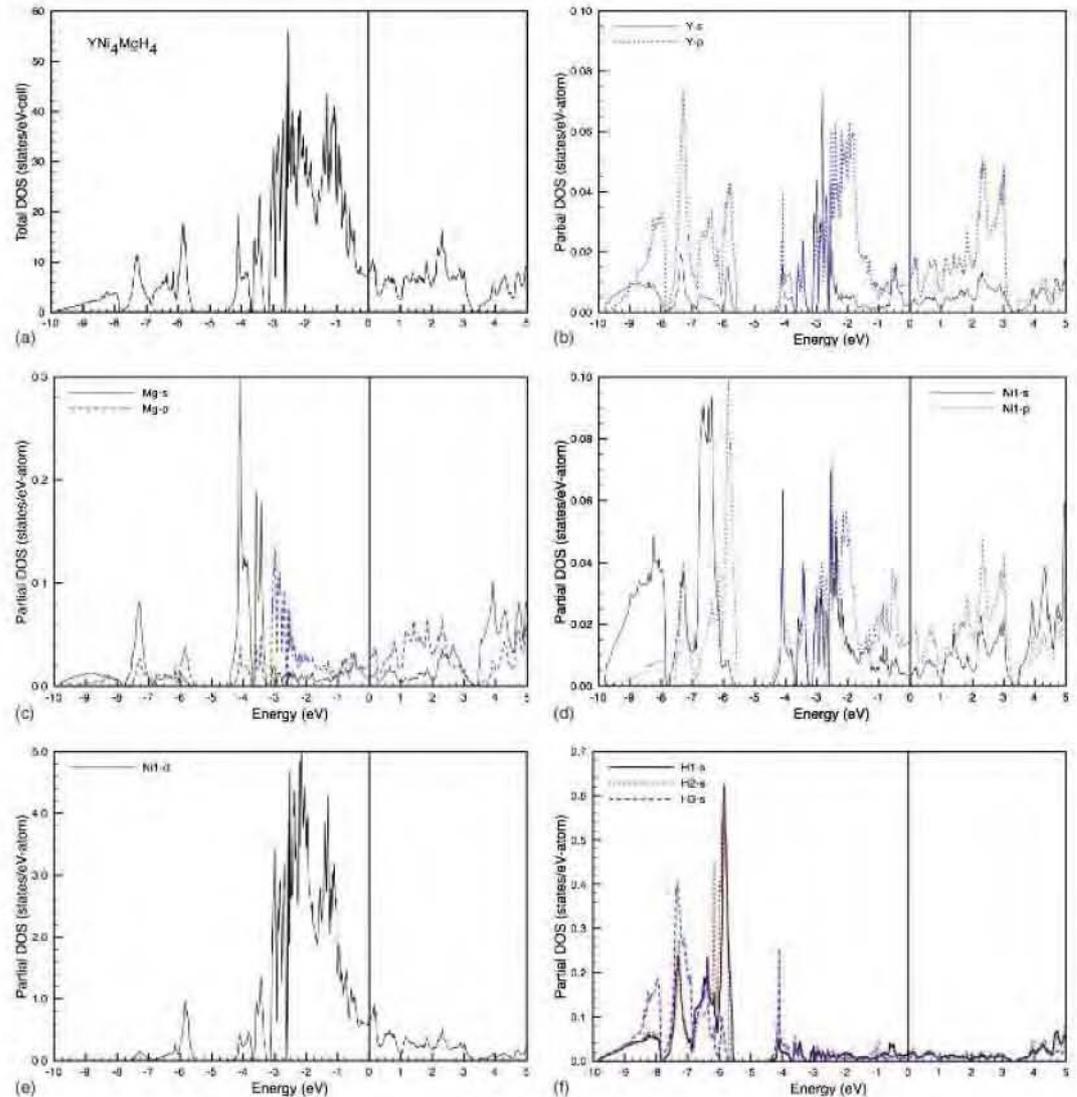


FIG. 3. (Color online) Total density of states (states/eV cell) and site-projected density of states (states/eV atom) for YNi_4MgH_4 . (a) Total DOS, (b) partial DOS for Y- s and Y- p contributions. (c) Partial DOS for Mg atom, (d) Ni atom (s and p contributions), (e) Ni- d contribution, and (f) hydrogen sites (H_1 , H_2 , and H_3). The energy origin is set to the Fermi level.

violation of the minimal H-H distance criteria occurs in hydrides having low-symmetry and low-coordinated hydrogen sites. This family of rare-earth hydrides exhibits short Ni-H distances indicating strong interactions and the H atoms show a sizeable density-charge polarization due to the low symmetry and local coordination. In the present case, H occupy sites in the RNi_4Mg hydrides as indicated in Table II. These sites show high symmetry and coordination which prevent too short H-metal distances.

Thus, we investigated the energetic aspects of the hydrogen insertion in these systems as well as the details of the electronic-structure modifications in the early stages of hydrogenation. In order to compute the H-insertion energy (ϵ_{H}) in these compounds, we took as examples the cases of H in the above mentioned interstitial sites of YNi_4Mg and LaNi_4Mg systems. The H-insertion energy corresponds to the general reaction $[\text{RNi}_4\text{Mg}]_n + \text{H} \rightarrow [\text{RNi}_4\text{Mg}]_n\text{H}$ where n is set by the size of the considered supercell. In these compu-

tation we used a $2 \times 2 \times 2$ supercell, making $n=32$. This choice makes large enough H-H distances in order to compute the single H-insertion situation. After a full-geometry optimization of the corresponding supercells (PAW approach) we proceeded to compute the all-electron electronic structure (LAPW approach). In Fig. 2 we show the partial DOS at the H site for the occupation of the three interstitials found sites in YNi_4Mg . The results obtained for La compound are similar. It is interesting to note that the nickel-hydrogen distance (Table II) correlates well with the position of the peak of the H-site DOS.

These results are consistent with the obtained ϵ_H being -0.13 , -0.61 , and -0.55 eV/H for the H_{4b} , H_{4d} , and H_{16e} hydrogen insertion. It is also interesting to note that one of the Ni fourfold coordinated sites ($4b$) exhibits a stabilization energy well above to those of the also fourfold coordinated Ni_4 and Ni_3Mg sites. The H_{4b} site seems to exhibit too short Ni-H distances avoiding the necessary relaxation to accommodate the H atom. This makes this site less energetically favored. The energetically preferred occupancy of the $4d$ and $16e$ sites should indicate a Ni-H distance threshold. However, these sites should exhibit mutual structural blocking for occupation.

C. Hydride compounds

The geometry optimization of the ordered full-stoichiometric hydrides RNi_4MgH_4 have been obtained at PAW theory level. We found an excellent agreement with the available experimental data; in particular, for the $NdNi_4MgH_4$ case. The all-electron electronic structures have also been computed. The total as well as partial DOS for YNi_4MgH_4 are plotted in Fig. 3. The total DOS exhibits the expected structure for a complex metal hydride. At the bottom of the energy scale, it can be observed the Ni- $d_{x^2-y^2}$ /H- s bonding states, consistent with the partial DOS contributions plotted in Figs. 3(d)-3(f). In particular, it is interesting to note that the H- s states are located in the energy range of the PDOS of diluted hydrogen in the intermetallic matrix (Fig. 2). The contributions to the DOS arising from Y and Mg are small as expected for electron-donor elements. This general features of the electronic structure of YNi_4MgH_4 are also present in the La-, Ce-, and Nd-based hydrides. The total DOS for these compounds are plotted in Fig. 4, where we observe the specific details owing to the position of the R- $4f$ band. In all the hydrides investigated, we found a metallic behavior with a Fermi energy DOS comparable to that of the parent intermetallic. As in the intermetallic parent compounds, the main contributions to the DOS at the Fermi level arise from the Ni- d states. The Y and La compounds are found diamagnetic with a DOS at Fermi level of 7.64 and 7.91 states/eV cell, respectively. The Ni- d contributions are similar for the three nonequivalent Ni atoms being close to 9.5 states/eV atom. In the Ce and Nd cases, the values of the total DOS and Ni- d PDOS at the Fermi energy are similar to those found for Y and La. Ce- and Nd-derived hydrides appear to be magnetic with a local magnetization of 0.94 and $2.93\mu_B$ per Ce and Nd, respectively. The positions of the $4f$ bands are indicated in the Fig. 4. The appearance of a Ce- $4f$ magnetic moment in the hydride contrasts with the diamag-

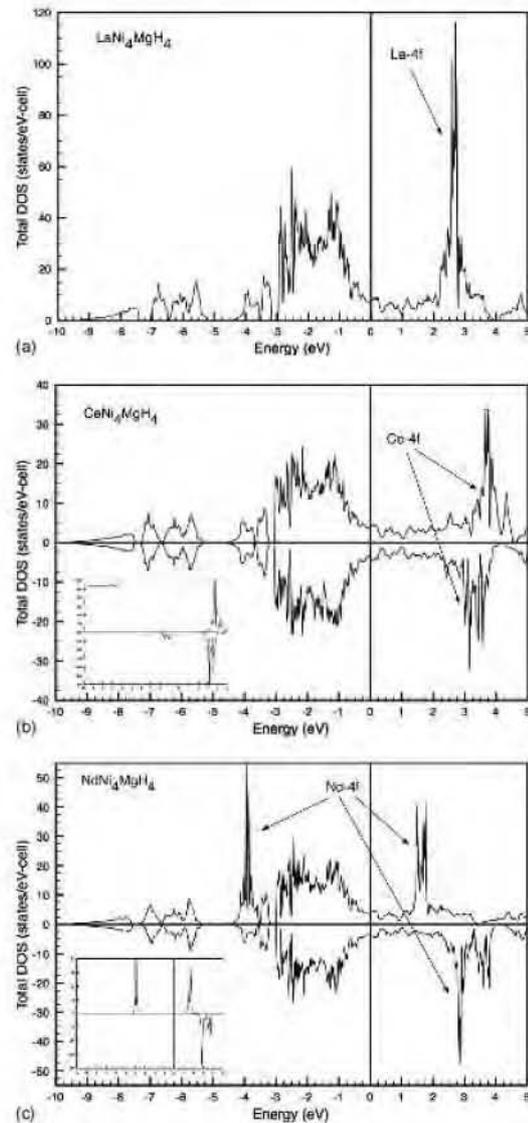


FIG. 4. Total density of states for (a) $LaNi_4MgH_4$ (in states/eV cell), (b) $CeNi_4MgH_4$, and (c) $NdNi_4MgH_4$ (in states/eV cell spin). The position of the rare-earth $4f$ states are indicated. The insets show the partial DOS for the rare-earth $4f$ contributions. The energy origin is set to the Fermi level.

netic behavior observed in the corresponding intermetallic.

These hydrides exhibit a reduction in symmetry exhibiting a $Pnm2_1$ orthorhombic space group. As a consequence, the local symmetry of the H-atomic sites is lower when compared to the interstitial sites identified in the intermetallic matrix. We computed the H-vacancy-formation energy (ϵ_v) for each of the three occupied H sites (H_{1-4b} , H_{2-2a} , and

TABLE III. Structural details of the H sites in NdNi₄MgH₄ hydrides.

H type	Wyckoff sites	Position	Coordination
H1	4b	0.746, 0.509, 0.754	Ni ₂ MgNd ₂
H2	2a	0, 0.716, 0.513	Ni ₂ MgNd ₂
H3	2a	0, 0.946, 0.825	Ni ₃ Nd

H₃-2a, see Table III.²⁰). The H-vacancy formation energy was computed after the reaction $[RNi_4MgH_4]_n - [[RNi_4Mg]H_{4-(1/n)}]_n + H$. The n value depends again on the size of the supercell ($n=32$). We found that ϵ_v attains the high values 0.82, 0.73, and 0.85 eV/H for the H₁-4b, H₂-2a, and H₃-2a in NdNi₄MgH₄ hydride. These figures are similar for all the RNi₄MgH₄ hydrides. It is interesting to note that the refinement of the neutron-powder diffraction on Nd₄MgH_{3.96}, a slightly substoichiometric hydride, indicates that the occupancy of the three H sites is essentially the same: 0.92, 0.89, and 0.90 for H₁, H₂, and H₃, respectively. This experimental occupancy ratio indicates that the three H sites behave in a similar way when hydrogen is withdrawn. This is in line with our findings for the H-vacancy formation energy cost since we obtain very similar values for the three sites.

The computation of the formation enthalpy for the RNi₄MgH₄ hydrides yield -298.18, -284.38, -94.39, and -276.29 kJ/mol for R=Y, La, Ce, and Nd, respectively. As we found for the intermetallic, the hydride formation enthalpy for the Ce compound is anomalously small compared to the other rare earths. This is consistent with the recent

work of Roquefere *et al.*^{6,7} since CeNi₄Mg decomposes into CeH_{2.5} and other subproducts under hydrogenation. The small hydride-formation enthalpy allows other parasitic reactions to take place.

IV. CONCLUSIONS

We have investigated the electronic structure of a series of intermetallic compounds known for their ability to absorb hydrogen up to high concentrations and precipitate a hydride phase. The reference intermetallics are found, as expected, of metallic behavior. The computation of the electronic structure and energetics of hydrogen inclusion in selected interstitial sites, indicates that clear differences for preferred occupation exist. We found that, besides the blocking-site effect (geometrical effect) between the H_{4d} and H_{16c} interstitial sites, these are energetically preferred respect to H_{4b}. These results are consistent with details of the H density of states band as well as the obtained equilibrium metal-H distances. In the hydride phase, we have found that the experimentally three determined H-sites exhibit similar H-vacancy energies. This indicates that the symmetry reduction respect to the original intermetallic favors the site relaxation, making all the H atoms energetically equivalent.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support was provided by DGAPA-UNAM under Grant No. IN100809. We want to acknowledge DGSCA-UNAM for granting us access to their supercomputing facility.

- ¹K. Aono, S. Orimo, and H. Fujii, *J. Alloys Compd.* **309**, L1 (2000).
- ²K. Kadir, D. Noréus, and I. Yamashita, *J. Alloys Compd.* **345**, 140 (2002).
- ³N. Hanada, S. Orimo, and H. Fujii, *J. Alloys Compd.* **356-357**, 429 (2003).
- ⁴L. Guéneau, V. Favre-Nicolin, and K. Yvon, *J. Alloys Compd.* **348**, 129 (2003).
- ⁵Z. M. Wang, Ch. Ni, H. Zhou, and Q. Yao, *Mater. Charact.* **59**, 422 (2008).
- ⁶J.-L. Bobet, P. Lesportes, J.-G. Roquefere, B. Chevalier, K. Asano, K. Sakaki, and E. Akiba, *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 2422 (2007).
- ⁷J.-G. Roquefere, S. F. Matar, J. Huot, and J.-L. Bobet, *Solid State Sci.* (to be published).
- ⁸E. Orgaz and A. Aburto, *J. Chem. Phys.* **125**, 144708 (2006).
- ⁹E. Orgaz, *Phys. Rev. B* **76**, 153105 (2007).
- ¹⁰E. Orgaz and A. Aburto, *J. Phys. Chem. C* **112**, 15586 (2008).
- ¹¹G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993); G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996); P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994); G. Kresse and D. Joubert, *ibid.* **59**, 1758 (1999).
- ¹²J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- ¹³V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- ¹⁴C. Loschen, J. Carrasco, K. M. Neyman, and F. Illas, *Phys. Rev.*

B **75**, 035115 (2007).

- ¹⁵N. J. Mosey and E. A. Carter, *Phys. Rev. B* **76**, 155123 (2007).
- ¹⁶H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- ¹⁷P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Technische Universität Wien, Austria, 2001).
- ¹⁸C. Geibel, U. Klinger, M. Weiden, B. Buschinger, and F. Steglich, *Physica B (Amsterdam)* **237-238**, 202 (1997).
- ¹⁹E. Orgaz, *J. Alloys Compd.* **322**, 45 (2001).
- ²⁰We follow the atomic-site notation of Guéneau *et al.* (Ref. 4).
- ²¹D. G. Westlake, *J. Less Common Met.* **91**, 275 (1983).
- ²²R. Speiser and J. W. Sretnak, *Trans. Am. Soc. Met.* **47**, 493 (1955).
- ²³G. Pfeiffer and H. Wipf, *J. Phys. F: Met. Phys.* **6**, 167 (1976).
- ²⁴G. Boureau, O. J. Kleppa, and P. Dantzer, *J. Chem. Phys.* **64**, 5247 (1976).
- ²⁵A. Ledovskikh, D. Danilov, W. J. J. Rey, and P. H. L. Notten, *Phys. Rev. B* **73**, 014106 (2006).
- ²⁶V. A. Yartys, R. V. Denys, B. C. Hauback, H. Fjellvag, I. I. Bulyk, A. B. Ryabov, and Ya. M. Kalychak, *J. Alloys Compd.* **330-332**, 132 (2002).
- ²⁷P. Ravindran, P. Vajeeston, R. Vidya, A. Kjekshus, and H. Fjellvag, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 106403 (2002).
- ²⁸P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvag, and V. A. Yartys, *Phys. Rev. B* **67**, 014101 (2003).

Bibliografía

- [1] Basic Research needs for hydrogen economy, Report of the basic energy sciences workshop on hydrogen production, storage and use mayo 2003, 2da reimpresión 2004
- [2] W.G. Colella, M.Z. Jacobson, D.M. Golden, Journal of Power Sources, 150, 4 (2005) 150-181
- [3] L. Soler, J. Macans, M. Muoz, J. Casado. Journal of Power Sources 169 (2007) 144-149
- [4] M. I. Hoffert et al., Nature 395, 891 (1998)
- [5] J. A. Turner, Science 285, 687 (1999)
- [6] R. Castañeda Rivera Estudio mecanico cuantico de hidruros ternarios de interes tecnologico Tesis de licenciatura Facultad de quimica UNAM México 2005
- [7] Slapbach L., Zuttel A., Nature, 414, 353 (2001)
- [8] Greenwood, N. N., Earnshaw, A. (1997). Chemistry of the Elements (2nd Edn.), Oxford:Butterworth-Heinemann.
- [9] Grochala, Wojciech; Peter P. Edwards Chemical Reviews 104 (3) 1283 1316.
- [10] A.Maddalena et al. International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 2097

- [11] J. F. Stampfer Jr. C.E. Holley Jr., J.F. Suttle, Journal of the American Chemical Society 82 (1960) 3504
- [12] www.dim.unipd.it/materiali/idrogeno/english/idruri.htm
- [13] Aono K., Orimo S., Fujii H., Journal of Alloys and Compounds 309 (2000) L1-L4
- [14] Kitano Y., Yamada K., Miyamoto M., Orimo S., Fujii H., Aono K., Tanabe E. Journal of alloys and compounds 330-332 (2002) 292-295
- [15] Hanada N., Orimo S., Fujii H. Journal of Alloys and Compounds 356-357 (2003) 429-432
- [16] C. Geibel, U. Klinger, M. Weiden, B. Buschinger and F. Steglich, Physica B, 237 (1997).
- [17] Kadir K., Noréus D., Yamashita I. Journal of Alloys and Compounds 345 (2002) 140-143
- [18] Hahn-Herrera O., Aburto A., Orgaz E. Phys. Rev. B 80, 165118 2009
- [19] West A.R. Basic Solid State Chemistry John Wiley and Sons 1988
- [20] Guénée L., Favre-Nicolin V., Yvon K. Journal of Alloys and Compounds 348 (2003) 129-137
- [21] Wang Z.M., Zhou H. Y., Cheng G., Gu Z.F., Yu. A.B. Journal of Alloys and Compounds 384 (2004) 279-282
- [22] Wang Z.M., Zhou H. Y., Cheng G., Gu Z.F., Yu. A.B. Journal of Alloys and Compounds 377 (2004) L7-L9
- [23] Z.M. Wang, Ch. Ni, H. Zhou, Q. Yao, Materials Characterization, 59, 422 (2008)

-
- [24] Wang Z. M., Zhou H., Zou R. P., Yao Q. Journal of Alloys and Compounds 429 (2007) 260-263
- [25] E. Orgaz and A. Aburto, J. Chem. Phys. 125, 144708 (2006)
- [26] E. Orgaz, Phys. Rev. B 76, 153105 (2007)
- [27] E. Orgaz and A. Aburto, J. Phys. Chem. C , 112, 15586 (2008)
- [28] Xu X., Zhou H. Y., Zou R. P., Zhang S. L., Wang Z.M. Journal of Alloys and Compounds 396 (2005) 247-250
- [29] E. Orgaz, Journal of Alloys and Compounds 322, 45 (2001)
- [30] D.G. Westlake, J. Less-Common Metals, 91, 275 (1983)
- [31] R. Speiser and J.W. Spretnak, Transactions of the ASM, 47, 493 (1955)
- [32] G. Pfeiffer and H. Wipf, J. Phys. F: Metal Physics, 6, 167 (1976)
- [33] G. Boureau, O. J. Kleppa, and P. Dantzer, J. Chem Phys. 64, 5247 (1976)
- [34] A. Ledovskikh, D. Danilov, W. J. J. Rey, and P. H. L. Notten, Phys. Rev. B 73, 014106 (2006).
- [35] V.A. Yartys, R.V. Denys, B.C. Hauback, H. Fjellvag, I.I. Bulyk, A.B. Ryabov, Ya. M. Kalychak, J. Alloys Compd. 330-332, 132 (2002)
- [36] P. Ravindran, P. Vajeeston, R. Vidya, A. Kjekshus and H. Fjellvag, Phys. Rev. Lett. 89, 106403 (2002)
- [37] P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvag and V.A. Yartys, Phys. Rev. B, 67, 014101 (2003)

- [38] G. Kresse, J. Hafner Phys. Rev. B 47, R6726 (1993).
- [39] G. Kresse, J. Furthmuller, Comput. Mater Sci. 6, 15 (1996).
- [40] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953 (1994).
- [41] G. Kresse, J. Joubert, *ibid.* 59, 1758 (1999).
- [42] Perdew J.P.; Burke S.; M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996).
- [43] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein, J. Phys.: Condens. Matter 9, 767 (1997)
- [44] C. Loschen, J. Carrasco, K. M. Neyman, and F. Illas, Phys. Rev. B 75, 035115 (2007)
- [45] N. J. Mosey and E. A. Carter, Phys. Rev. B 76, 155123 (2007)
- [46] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Technische Universitt Wien, Austria, 2001). ISBN 3-9501031-1-2
- [47] Cottenier, S. Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction 2002, ed. Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium
- [48] Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D. Solid State Physics Brooks Cole 1976 E.U.A.
- [49] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 1976.