



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

HIDRUROS LIGEROS
NANOESTRUCTURADOS: LAS ETAPAS
INICIALES DEL PROCESO DE
NUCLEACIÓN

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO

PRESENTA:

MARIO ERNESTO VAZQUEZ VILLAVICENCIO



MÉXICO D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: RAFAEL MORENO ESPARZA
VOCAL: CARLOS AMADOR BEDOLLA
SECRETARIO: LUIS EMILIO ORGAZ BAQUE
1er. SUPLENTE: FERNANDO COLMENARES LANDIN
2° SUPLENTE: JIMENA SAUCEDO ZUGAZAGOITIA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA, EDIFICIO B AREA DE
POSGRADO FACULTAD DE QUÍMICA.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. LUIS EMILIO ORGAZ BAQUE

SUSTENTANTE :

MARIO ERNESTO VAZQUEZ VILLAVICENCIO

...Para las personas creyentes, Dios está al principio; para los científicos, al final
de todas las reflexiones....
Max Karl Ernst Ludwig Planck

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme dado la oportunidad de usar sus aulas para aprender lo que hasta ahora se de química y por todas las experiencias tanto profesionales como personales que viví.

A mis padres Mario E. Vázquez Meneses y María de la Luz Villavicencio Pérez por haberme apoyado siempre y por ayudarme a encontrar el camino para terminar exitosamente la carrera de Química. A mi familia en general, abuelos que están abuela Toto y abuelo Ernesto y a los que ya no están abuela Gloria y abuelo Luis, también a todos mis tíos, tías, primos y primas, en especial a mi tía Laura ViP que me recibió en su casa los primeros semestres de la carrera. No puedo dejar de mencionar al resto de mi familia más cercana con los que jugué, peleé, construí, lloré, molesté, reí y sigo disfrutando de su compañía y cariño mis hermanos Luis V V y Miguel V V.

Al Dr. Emilio Orgaz Báque por haber aceptado la responsabilidad de ser mi tutor y por haberme guiado a lo largo de todo mi trabajo.

Al jurado, el Dr. Rafael Moreno y el Dr Carlos Amador por haber leído mi tesis y por sus aportaciones a ésta.

Mis amigos pasados y presentes, químicos y no químicos, basquetboleros y no basquetboleros y en especial a Karla Sosa de la cual atesoro su gran amistad.

AA mis nuevos amigos por trasmitirme fortaleza y esperanza, en especial a Fer O. y Benjamín.

Y a la persona con la cual he compartido los últimos 5 años de mi vida, fué y sigue siendo mi primer y mi último pensamiento de cada nuevo día.

Te amo conejita Ana Estrada Gonzalez.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. El hidrógeno como vector energético.	1
1.2. Almacenamiento de hidrógeno.	4
1.3. Hidruros complejos.	7
1.4. Diseño y metas del proyecto.	10
2. Metodología	14
2.1. Teoría de Funcionales de la Densidad	17
2.2. Funcional de la densidad electrónica de espín Zhao Truhlar ($M06-2X$).	24
2.3. Conjunto Base	25
2.4. Propiedades Termoquímicas	25
2.5. Dinámica Molecular Born-Oppenheimer	27
3. Resultados	31
3.1. Reactivos	32
3.2. Interacción $B_2H_6 - LiH$	33
3.3. Aducto	37
3.4. Crecimiento del Aducto	40
4. Conclusiones	47
Bibliografía	49

Capítulo 1

Introducción

La energía es esencial para la existencia y el desarrollo de la humanidad. El consumo excesivo de recursos naturales ha llevado a trazar nuevos objetivos para desarrollar una economía mundial de energía sustentable. Hoy en día la demanda de energía está cubierta por los combustibles fósiles que son una fuente de energía primaria, en forma sólida el carbón, en forma líquida el petróleo y en forma gaseosa el gas natural. Éstos presentan un carácter no renovable ya que su regeneración es extremadamente lenta. El uso de ellos contribuye al deterioro del medio ambiente, debido a que su combustión produce gases asociados al efecto invernadero. Por lo tanto, es necesario desarrollar nuevas fuentes de energía y combustibles alternativos para el transporte, que además sean limpios con el ambiente. Una opción sería la implementación del hidrógeno como vector energético. Un vector energético es aquella sustancia o dispositivo que es capaz de almacenar energía, de tal manera que ésta pueda liberarse posteriormente de forma controlada y el hidrógeno parece ser el candidato perfecto.

1.1. El hidrógeno como vector energético.

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo aunque tiene el tercer lugar de abundancia en la superficie del planeta Tierra. De esta abundancia menos del 1 % está presente como hidrógeno molecular H_2 ; la mayoría se encuentra formando compuestos como agua (H_2O) o algún tipo de hidrocarburo. Para comparar el valor del hidrógeno como vector energético contra la principal fuente de energía, los combustibles fósiles, utilizamos la entalpía de combustión por masa del compuesto como descriptor del valor de energía que aportan dichos com-

puestos. Los combustibles fósiles poseen una entalpía de combustión másica de $47 \text{ MJkg}_{(c.f.)}^{-1}$ mientras que la del hidrógeno es de $142 \text{ MJkg}_{(H)}^{-1}$, una diferencia de un poco más del triple del valor energético por masa de hidrógeno con respecto al valor energético de los combustibles fósiles.

Para realizar la transición hacia una economía energética con base en el hidrógeno se tienen que satisfacer tres grandes retos: producción, conversión y almacenamiento.

1. En cuanto a la producción de hidrógeno, hoy en día alrededor de 95 % del hidrógeno es producido a partir de combustibles fósiles, en especial a partir de gas natural. Existen varios métodos para producir hidrógeno a partir de combustibles fósiles como el reformado con vapor de gas natural, la oxidación parcial de gas natural, la descomposición térmica de gas u otros hidrocarburos líquidos, la gasificación del carbón a partir de la biomasa, entre otros. Ya que el obtener hidrógeno a partir de los métodos mencionados, causa que la economía siga dependiendo de los combustibles fósiles ergo esto funciona como energía no renovable.

Otros métodos que prometen ser vías mucho más atractivas para su producción de hidrógeno son a partir de electricidad (a condición de no generar la electricidad utilizando combustibles fósiles) mediante la electrólisis del agua, reacciones termoquímicas de alta-temperatura, vía fotocatalisis, entre otros.

2. Existen diferentes enfoques para desarrollar tecnologías capaces de transformar la energía química del hidrógeno en otras formas de energía. Por ejemplo; el uso del hidrógeno en un motor de combustión interna, donde el hidrógeno es quemado con el oxígeno del ambiente para transformar la energía química en mecánica a través de energía térmica. La eficiencia del motor de combustión interna está limitada por la eficiencia de Carnot y ésta es alrededor del 25 %. También es posible el uso de celdas de combustible, las cuales son capaces de transformar la energía química en electricidad y calor. Las celdas de combustible pueden ser utilizadas para un motor eléctrico y producir energía mecánica. Este modelo no está limitado por la eficiencia de Carnot como en el caso de un motor de combustión interna, por lo que se pudieran alcanzar eficiencias mucho más altas (hasta 60 %).
3. El tercer reto científico y tecnológico consiste en disponer de una tecnología segura y eficiente de almacenamiento y descarga del hidrógeno. Éste se conoce como el problema de almacenamiento de hidrógeno. En general para

el caso de la industria, el hidrógeno puede ser almacenado a gran escala en depósitos subterráneos o en tanques de alta presión y existen redes de distribución de éste mediante camiones cisterna o redes de tuberías específicas para el hidrógeno[1]. Estas tecnologías siguen presentando problemas de aplicación y eficiencia, por lo que aun no representan una solución al problema de almacenamiento y distribución del hidrógeno. Incluso el problema se hace más evidente para aplicaciones móviles, en donde es necesario un avance decisivo en la tecnología de almacenamiento.

Metas como las impuestas por el Departamento de Energía de Estados Unidos [1], indican que los sistemas de almacenamiento de hidrógeno para vehículos de pasajeros deben poseer una capacidad mínima de almacenamiento del 6% en masa de hidrógeno con respecto a la masa total de éste. Además por medidas de seguridad es necesario que la temperatura para la liberación de hidrógeno sea menor a 100 °C.

Un automóvil promedio quema 24 kg de gasolina para recorrer una distancia de 400 km. Esta misma distancia se podría recorrer utilizando 8 kg de hidrógeno en un automovil común con un motor de combustión interna y 4 kg de hidrógeno con un motor eléctrico que utilice celdas de combustible. El volumen necesario para almacenar 4 kg de hidrógeno en un vehículo de pasajeros varía enormemente dependiendo del material que se utilice, como se observa comparativamente en la figura (1.1).

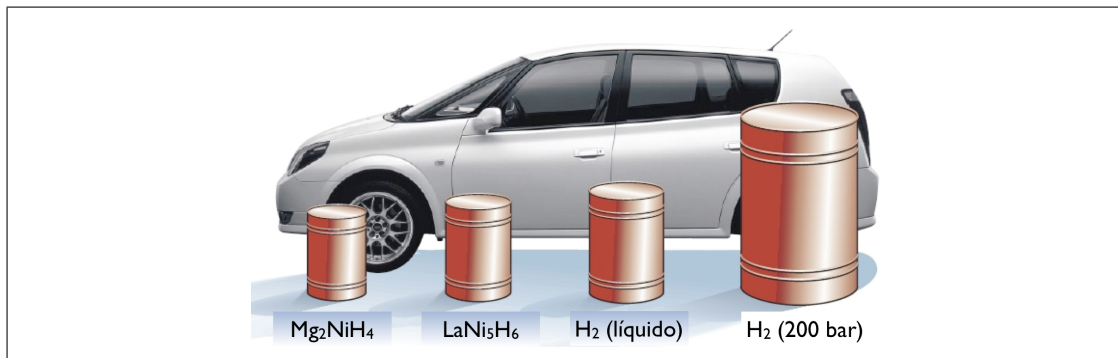


Figura 1.1: Volumen de 4 kg de hidrógeno compactado de diferentes maneras respecto al tamaño relativo de un automóvil [2].

1.2. Almacenamiento de hidrógeno.

Existen muchos métodos para el almacenamiento de hidrógeno, los cuales están unificados en dos grandes grupos:

- 1) Almacenamiento físico de H_2 .
- 2) Almacenamiento químico de H_2 en forma de nuevos materiales.

1. Almacenamiento físico de H_2

Existen tanques de alta-presión de 35MPa y 70MPa que ya están mundialmente certificados de acuerdo a la ISO 11439 [4] en Europa y por la NGV-2 [5] en EE. UU. Para mejorar el desempeño de los tanques de alta presión es posible almacenar el hidrógeno en fase líquida, y por lo tanto en condiciones criogénicas aumenta la capacidad volumétrica de almacenamiento de 0.030 kg dm^{-3} a 0.070 kg dm^{-3} . Sin embargo, este aumento en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno es altamente costoso y el uso de aislantes provoca que la capacidad gravimétrica y volumétrica del sistema disminuya. Estas condiciones hacen que el almacenamiento criogénico no sea práctico en comparación con los tanques de alta-presión.

2. Almacenamiento químico de H_2 en forma de nuevos materiales

La tecnología para el almacenamiento de hidrógeno en forma de nuevos materiales está basada en tres mecanismos de inserción de H_2 :

- Absorción; el hidrógeno se introduce directamente en el seno del material. Como ejemplo en sólidos cristalinos es posible la incorporación de hidrógeno atómico en los sitios intersticiales del sólido.
- Adsorción; se efectúa en la superficie del material y dependiendo de la fuerza de interacción se subdivide en fisorción y quimisorción.
- Descomposición térmica; el hidrógeno es liberado mediante una reacción de descomposición química del sistema que lo almacena causada por calor.

En la figura (1.2) se muestran diferentes sistemas para almacenar hidrógeno. Uno quisiera como primer requisito para un sistema de almacenamiento de hidrógeno que sus capacidades lo pusieran lo más a la derecha y lo más arriba de la gráfica que fuera posible.

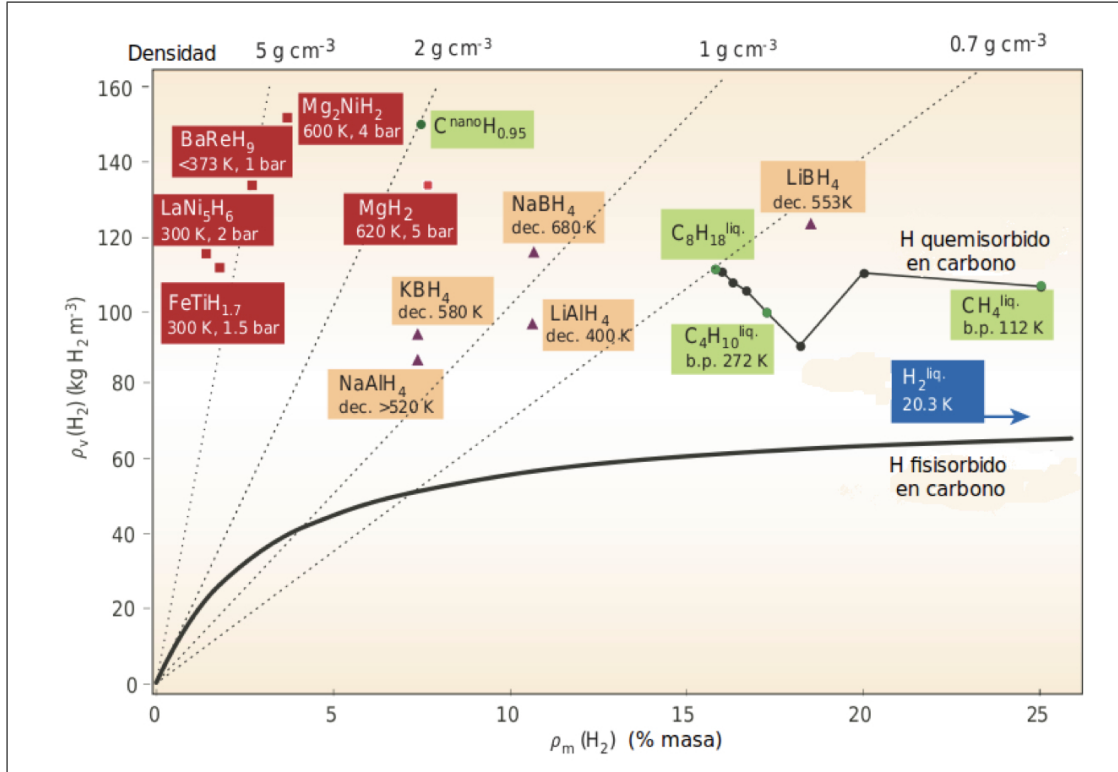


Figura 1.2: Hidrógeno almacenado por masa y por volumen[3]. Comparación de hidruros metálicos, nanotubos de carbono, gasolina y otros hidrocarburos.

Dentro del grupo de almacenamiento de hidrógeno en materiales se pueden definir dos subgrupos de acuerdo a sus características principales:

El primer subgrupo está basado en compuestos cuya estructura principal está constituida por átomos de carbono. Incluye materiales como nanotubos de carbono, aerogel, nanofibras, redes organometálicas, polímeros conductores y clatratos. Los materiales o compuestos más representativos de este primer subgrupo son los hidrocarburos y los nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono poseen capacidades gravimétricas de entre 3-10% y no poseen el carácter covalente tan grande que muestran los hidrocarburos en el enlace *H*-elementos del sistema.

El segundo subgrupo, es el de los hidruros; donde algunos metales, elementos, compuestos intermetálicos, aleaciones, etc. absorben hidrógeno y forman hidruros. Hay dos clases principales de hidruros: hidruros metálicos y los hidruros complejos. Este carácter se asigna arbitrariamente reconociendo a

los hidruros metálicos como compuestos con tendencia a formar enlaces del tipo metálico y a los hidruros complejos en donde los enlaces tienen mayores influencias de carácter iónico o covalente.

Algunos de los hidruros metálicos de mayor interés debido a sus propiedades de almacenamiento de hidrógeno son:

Tipo	metal	hidruro	estructura
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	fase Haucke, hexagonal
AB ₂	ZrV ₂ , ZrMn ₂ , TiMn ₂	ZrV ₂ H _x 0.5 ≥ x ≤ 5.5	fase Laves, hexagonal o cúbico
AB ₃	CeNi ₃ , YFe ₃	CeNi ₃ H ₄	Hexagonal
A ₂ B ₇	Y ₂ Ni ₇ , Th ₂ Fe ₇	Y ₂ Ni ₇ H ₃	Hexagonal
A ₆ B ₂₃	Ho ₆ Fe ₂₃	Ho ₆ Fe ₂₃ H ₁₂	Cúbico
AB	TiFe	TiFeH ₂	Cúbico
A ₂ B	Mg ₂ Ni, Ti ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	Cúbico

En el cuadro anterior, aunque éste no muestra todos los posibles ejemplos, el elemento A por lo general es una tierra rara o un metal alcalinotérreo que forma hidruros estables y el elemento B es un metal de transición que forma hidruros inestables. El metal de transición, en estos compuestos intermetálicos, ayuda como catalizador para la disociación del hidrógeno.

Algunos de estos hidruros absorben y desorben hidrógeno en condiciones de temperatura ambiente y presiones cercanas a la atmosférica. Sin embargo todos tienen metales de transición lo cual limita la densidad gravimétrica del sistema a menos de 3 % como se han resaltado con un recuadro rojo en la figura (1.2). Existen hidruros metálicos con densidades gravimétricas mayores al 3 % como el MgH₂ y Mg₂NiH₂ aunque éstos poseen problemas de cinéticas lentas asociadas a la liberación de hidrógeno y temperaturas de descarga mayores a 250 °C

Los hidruros complejos, generalmente formados por elementos de los Grupos I, II y III, son otra variedad de complejos metal-hidrógeno. Se destacan por mostrar las mayores densidades volumétricas de hidrógeno, como en Al(BH₄)₃ (no se muestra en la figura 1.2), y la más alta densidad gravimétrica a temperatura ambiente en el complejo LiBH₄ (18 %). Los hidruros complejos se observan en la figura (1.2) con un recuadro color ocre.

El problema principal de estos hidruros es que sus cinéticas de liberación de hidrógeno son muy lentas. A diferencia de los hidruros metálicos, el proceso de

liberación se efectúa por medio de reacciones secuenciales de descomposición y requieren condiciones específicas para cada una de éstas.

1.3. Hidruros complejos.

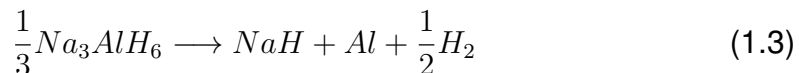
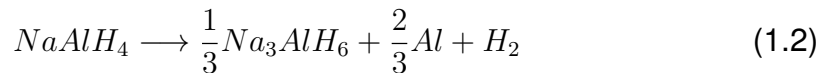
Los hidruros ligeros son probablemente los candidatos más seguros que tenemos para el almacenamiento de hidrógeno, a condición de que la fuerza de la interacción hidrógeno con los elementos del sistema pueda ser adecuadamente ajustada. A continuación se presenta un breve resumen de estos hidruros ligeros:

El hidruro de aluminio AlH_3 , es un hidruro complejo, que pudiera ser utilizado para almacenar hidrógeno. Éste fue sintetizado por primera vez por medio de la reacción entre hidruro de litio y cloruro de aluminio, formando cloruro de litio y el hidruro de aluminio. La descomposición del $\alpha - AlH_3$ produce hidrógeno y aluminio, además se ha reportado [6] que el hidruro de aluminio libera alrededor de 10 % en peso de hidrógeno a una temperatura por debajo de 100 °C. Aunque la reacción de rehidrogenación requiere de presiones de 2.5 GPa. La cinética de descomposición para la liberación de hidrógeno es muy lenta, ya que ésta depende de la nucleación y crecimiento de partículas de aluminio.

Los alúmino hidruros término referido a la familia de compuestos de hidrógeno y aluminio. El más conocido de éstos es el hidruro de sodio y aluminio ($NaAlH_4$), en estudios como el de Bogdanovic et al. [2] se busca la reversibilidad de este tipo de compuestos. El $NaAlH_4$ fue sintetizado por primera vez en 1950 por Finholt et al. La síntesis se realizaba directamente con hidruro de sodio en presencia de aluminio en una mezcla de disolventes [7]. Esta reacción fue llevada a cabo en ausencia de disolventes por Dymova et. al. [8] en 1974 y requiere de una temperatura de 275 °C con una presión mayor a 175 atm.



Se ha demostrado que la termodisociación de los alúmino hidruros, en especial la del $NaAlH_4$, sucede en dos pasos; de acuerdo a las propuestas de dos autores, como Ashby y Kobetz [49, 50].

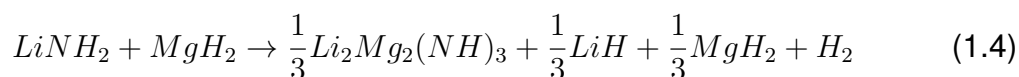


Se ha encontrado que para estas reacciones se requiere de condiciones de presión de 1 atm y temperaturas de 30 °C y 100 °C respectivamente. Sin embargo la cinética de ambas reacciones es sumamente lenta. Ashby y Kobetz [49] han reportado que es posible mejorar la cinética de reacción al incrementar las condiciones de temperatura hasta 250 °C.

Existe un posible tercer paso de la reacción, ya que el producto hidruro de sodio pudiera disociarse también para obtener el hidrógeno restante (contenido en la molécula de NaH). Esta reacción de disociación solamente ocurre a temperaturas mayores a 450 °C, lo que la hace muy poco práctica para aplicaciones de transporte.

Las amidas e imidas también son de gran importancia en el grupo de hidruros complejos, debido a su alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno y bajas temperaturas de operación. Aunque se caracterizan por tener cinéticas muy lentas de absorción lo que las limita de su uso práctico. Fueron Gay Lussac y Titherley, quienes en 1894 proponen el primer método para la síntesis de estos compuestos. Un ejemplo es la síntesis de $LiNH_2$ a partir de Li_3N en presencia de hidrógeno [9]. Debido a su entalpía tan alta, las aplicaciones reversibles de este compuesto son prácticamente nulas.

El uso de sistemas bimetálicos para la formación de amidas e imidas, como $Li - Mg - N - H$, ha mejorado las propiedades de almacenamiento de hidrógeno de estos sistemas [10] para su uso en aplicaciones de vehículos ligeros. La entalpía de reacción para estos sistemas bimetálicos disminuye significativamente, haciendo posibles las aplicaciones reversibles de los compuestos para almacenar hidrógeno. Existen diferentes estudios de las relaciones estequiométricas para el sistema bimetálico de $Li - Mg$, como muestran los autores Luo [11] y Orimo et. al. [12] en varios artículos de revistas científicas. Grupos como los de Osborn et al. [13] han encontrado experimentalmente la presencia de un nuevo producto $Li_2Mg_2(NH)_3$ al llevarse a cabo la descomposición térmica de $LiNH_2 - MgH_2$. Con esto han logrado proponer reacciones de deshidrogenación para este tipo de sistemas.



Al analizar la termodinámica de este sistema, se muestra que éste desorbe 6.1 % en peso de hidrógeno mediante una reacción endotérmica. Actualmente este tipo de compuestos requiere de presiones de 30 atm y temperaturas de 200 °C para poder desorber un 4.5 % en peso de hidrógeno.

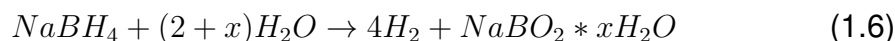
Los amino boranos son otra clase de compuestos. El hidrógeno en estos compuestos se encuentra en la forma de amoníaco NH_3BH_3 . Tienen una capacidad de almacenar hasta 19.6% en peso de hidrógeno. Su síntesis fue reportada por Shore y Parry [51] en 1955 a partir de borohidruro de litio y cloruro de amonio, en un medio de disolventes.



Existen dos formas de deshidrogenación de los amino boranos, la hidrólisis y la termólisis. En cuanto a la deshidrogenación térmica de estos compuestos ocurre en tres etapas la primera a 110 °C, la segunda a 150 °C y la tercera a 500 °C, todas con cinéticas de reacción muy lentas. Existen diversos estudios para mejorar la cinética de reacción mediante el uso de catalizadores; como nanofases de nitruro de boro [14] que además reduce las temperaturas de reacción.

Los borohidruros son otra clase de hidruros complejos en los cuales el hidrógeno está enlazado a los átomos centrales en el anión complejo $[BH_4]$. Estos compuestos han sido considerados de gran interés debido a su gran capacidad gravimétrica y volumétrica de hidrógeno. Existen diversos borohidruros de interés como $NaBH_4$, $LiBH_4$, $Mg(BH_4)_2$, $Ca(BH_4)_2$, entre otros.

El borohidruro de sodio tiene una capacidad de 10.8% en relación al peso del sistema y éste reacciona con agua para liberar el hidrógeno via la reacción:



. Esta reacción posee una cinética lenta y algunos grupos de investigación como los de Mao et al. [15] han propuesto el uso de catalizadores de TiF_3 en este tipo sistemas ($NaBH_4 - MgH_2$). Estas implementaciones mejoran la cinética de disociación, reduciendo la temperatura de reacción a 100 °C y haciendo posible la rehidrogenación a 600 °C con una presión de 4000 atm por un período de 12 horas.

Otro borohidruro de especial interés es el borohidruro de litio $LiBH_4$. Éste posee la mayor relación entre masa de hidrógeno con respecto al peso del sistema de almacenamiento, para el grupo de hidruros complejos, que es de hasta un $\approx 18.0\%$. Posee una cinética muy pobre de liberación de hidrógeno y una temperatura de descomposición muy alta (672.15 K)[16, 17]. Schleiser y Brown fueron los primeros que sintetizaron al borohidruro de litio, a partir de etil-litio y diborano en un medio de disolventes.

La descomposición térmica de este compuesto procede en etapas y no de manera directa. Estudios como los de Züttel han tratado de explicar los mecanismos

complejos de la descomposición del $LiBH_4$ [18].

Otro problema con este compuesto es que no es completamente reversible para un equilibrio de hidrogenación-deshidrogenación. Su reversibilidad parcial depende de sus ciclos de deshidrogenación y rehidrogenación. A una temperatura de 300°C el $LiBH_4$ comienza a descomponerse y termina perdiendo hasta 12% en peso a una temperatura de 500°C , del cual solamente puede reabsorber un 7% de hidrógeno en peso a 500°C y una presión de 70 atm [19].

Al estudiar al compuesto de borohidruro de litio recién deshidrogenado [20], por medio de RMN, se identificó la presencia de especies como $Li[B_{12}H_{12}]^{-2}$, las cuales poseen una estabilidad muy grande. La presencia de cluso-boranos y trazas de diborano en la descomposición térmica, pudiera indicar las limitantes que producen una cinética lenta de deshidrogenación y solo una reversibilidad parcial en el proceso de deshidrogenación-rehidrogenación.

1.4. Diseño y metas del proyecto.

Una posible estrategia, para poder modificar la interacción entre el hidrógeno y los demás elementos que conforman un sistema específico, es el de diseñar materiales nanoestructurados. Este tipo de materiales nanoestructurados en especial de hidruros ligeros, han sido considerados teóricamente [3] y experimentalmente [16]. Como se mencionó anteriormente la idea principal es la modificación de la interacción entre el hidrógeno y los elementos del sistema, ya que el problema de este tipo de hidruros ligeros es que exhiben una covalencia relativamente grande entre los elementos del sistema y el hidrógeno. Ésto causa cinéticas lentas y altas temperaturas para la descomposición del material y liberación de hidrógeno, como producto de la descomposición.

Vaajeston et al. [22] propuso producir nanopartículas de esta clase de hidruros ligeros esperando un debilitamiento de la interacción hidrógeno con los demás elementos en un sistema $Li - B - H$. En este proyecto propuesto por Vaajeston se obtienen diferentes nanopartículas manteniendo una estequiometría fija, justificada por la estequiometría del sistema macroscópico $LiBH_4$ (sólido). Al calcular las fuerzas de interacción hidrógeno-sistema, se observa que existen diferentes ambientes químicos y que los hidrógenos presentes en la superficie del sistema muestran una disminución en la fuerza de enlace. La existencia de diferentes am-

bientes químicos y la posibilidad de crear nanopartículas con áreas superficiales relativamente grandes, hace que el diseño de nanopartículas sea una línea de investigación atractiva para lograr mejores materiales para el almacenamiento de hidrógeno.

Otros estudios, como como los de Yildirim y Gvenc[23], han mostrado que no hay razón para mantener la misma estequiometría del bulto para el estudio de nanopartículas. En sus estudios han investigado la formación de fragmentos moleculares de $Li - B - H$, mediante la construcción de agregados químicos variando el número de átomos.

También los estudios de Ohba y colaboradores [24] han demostrado la gran variedad de posibles hidruros de $Li - B - H$. Ésta puede ser fundamentada en el número tan grande de compuestos intermetálicos de $Li - B$; tal y como aparecen en su complejo diagrama de fases[25]. Estos tipos de estudios llevan a deducir que no existen argumentos químicos sólidos, los cuales obliguen a que las únicas estructuras estables para nanopartículas debieran cumplir con algún tipo de estequiometría predeterminada.

Los agregados moleculares de este tipo de borohidruros, parecen estar conectados por medio de hidrógenos puenteados entre las estructuras derivadas de boranos[23]. A medida que el medio se enriquezca de átomos de boro, éstos mismo serán los átomos que formen los puentes que conecten las estructuras derivadas creando una mayor estabilidad para la estructura principal. Estas observaciones en cuanto a la estructura de borohidruros, contribuyen a la existencia de hidrógenos del tipo superficial que muy posiblemente exhiban un diferente comportamiento químico y energético, comparado al de los hidrógenos de referencia en sistemas de bulto[22, 26]. El hecho de que existan diferentes ambientes de hidrógeno en una estructura es de gran importancia ya que se busca una técnica que manipule la interacción de hidrógeno y los elementos del sistema, en especial para el debilitamiento de esta interacción.

En este trabajo hemos hecho una investigación teórica; que consiste en buscar por medio de cálculos de estructura electrónica, cúmulos estables de sistemas de Li-B-H sin una estequiometría predeterminada. Para ésto se utilizaron como referencia estudios recientes como los de Friedrichs et al.[27], en donde se sintetiza $LiBH_4$ a partir de hacer reaccionar hidruro de litio sólido con diborano (gaseoso) en un medio libre de disolvente. El grupo de Friedrichs monitoreó el avance de reacción a diferentes temperaturas en un ensamble adecuado para el estudio in-situ por medio de difracción de neutrones.

Otros trabajos como los de Wang Haiping [28] explican la síntesis de borohidruro de litio utilizando deposición con laser pulsado también en condiciones de ausencia de disolventes. Lo que significaría que tecnológicamente y experimentalmente fuese viable el llevar una síntesis predicha mediante cálculos de simulación molecular.

Utilizando estas referencias se ideó una simulación que modelara las primeras etapas en la formación de agregados de $Li - B - H$ en fase gas y libre de disolventes. Para esto más adelante se justificará el uso de los reactivos iniciales diborano (B_2H_6), e hidruro de litio (LiH). Ambos compuestos pueden satisfacer las condiciones de éste modelo propuesto, ya que el LiH es un hidruro metálico con una energía de sublimación relativamente pequeña, ($160kJmol^{-1}$) con respecto a los hidruros de metales de transición y el diborano es un gas a temperatura y presión ambiente.

Para realizar esta simulación molecular también se probaron diferentes métodos. Utilizando como referencia métodos ab initio con fundamentos teóricos sólidos, para las primeras etapas del proyecto. A medida que se avanzaba el proyecto se decidió por utilizar el funcional M06-2X, ya que las estructuras y energías calculadas daban los mejores resultados.

Al escoger el conjunto base para realizar los cálculos electrónicos se probó una base grande del conjunto 6-311G con funciones polarizadas y difusas. Se buscaron las primeras estructuras para la formación de pequeños sistemas $Li - B - H$ y una vez encontradas las primeras estructuras de mínima energía se cambio a una base más pequeña, la base DZV, también con funciones difusas y polarizadas. Resultó que los cálculos de energía electrónica y geometrías optimizadas con las dos bases tuvieron las mismas tendencias y llegaron al mismo resultado, por lo que se optó por utilizar la base DZV.

En la búsqueda de nano-sistemas $Li - B - H$ se efectuarán calculos de estructuras de mínima energía mediante optimizaciones de estructuras electrónicas. La estabilidad de las estructuras encontradas se analizarán mediante descriptores de propiedades termoquímicas, entalpías y energías libres de reacción. También se evaluará la estabilidad de las estructuras obtenidas mediante una dinámica molecular Born-Oppenheimer a una temperatura fija de 300K.

En el proyecto se encontró que de acuerdo a los precursores y descriptores de estabilidad utilizados, existía una única primera etapa en la formación de estos

sistemas $Li - B - H$. Se decidió continuar a una segunda etapa utilizando los mismos criterios y se obtuvo que para ésta podrían existir dos situaciones. Éstas se pueden discutir de acuerdo a la lógica del ambiente químico en la reacción y también con base en los descriptores de estabilidad previamente seleccionados.

Esperamos que con este trabajo ayudemos al entendimiento de la interacción entre el hidrógeno y los elementos que conforman al material en el cual está almacenado químicamente. Ésto mediante el modelado teórico de las primeras etapas de un proceso de formación de nanocúmulos de borohidruro de litio.

Capítulo 2

Metodología

En este capítulo se revisarán, en forma de resumen, los fundamentos teóricos que justificarán la selección de los métodos utilizados en este proyecto. Dichos métodos se utilizarán bajo el código de GAMESS [29] para el cálculo de estructuras, propiedades electrónicas, termoquímicas y dinámicas moleculares Born Oppenheimer a temperatura ambiente (300K). El marco de referencia para los métodos utilizados en este proyecto está basado en la mecánica cuántica.

La mecánica cuántica se desarrolla a principios del siglo XX. En esta teoría se postula la idea de que para describir un sistema físico existe una función de estado o función de onda la cual contiene toda la información acerca de dicho sistema físico. Los observables (variables dinámicas las cuales pueden ser medidas) de dicho sistema físico están representados por un operador lineal hermitiano actuando sobre la función de onda.

Al aplicar el operador hamiltoniano sobre una función de onda que represente a un sistema físico (átomos, moléculas, etc) se obtiene una ecuación de valores propios, conocida como la ecuación de Schrödinger, cuyo observable es la energía total del sistema. Para esta etapa de la discusión utilizaremos la forma de la ecuación independiente del tiempo.

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\mu\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\mu\}) \quad (2.1)$$

//

La función de onda depende de las posiciones de los n-electrones y M-núcleos y es necesario poder definir éstas. Una manera de definir las posiciones es mediante un sistema de referencia en un marco de coordenadas determinadas por el

experimento desde un punto fijo. La posición de cada electrón está dada mediante un vector \vec{r}_i con respecto a un origen fijo y la posición de cada núcleo como un vector \vec{R}_μ con respecto al mismo origen previamente definido, como se observa en la siguiente figura:

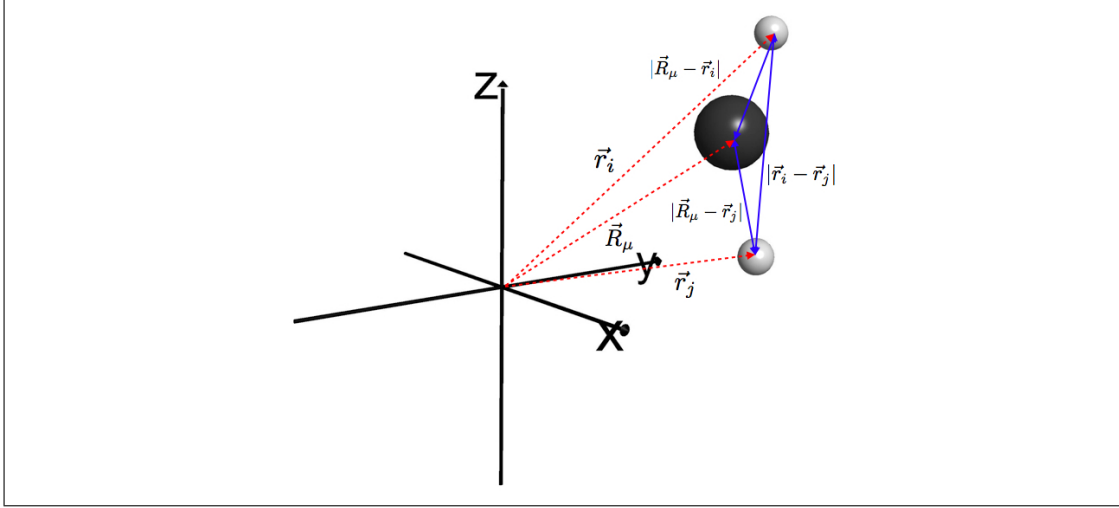


Figura 2.1: Sistema de referencia para definir posiciones del sistema físico en estudio

En la ecuación (2.1) el operador hamiltoniano \hat{H} para n -electrones y M -núcleos tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{\mu=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=\mu+1}^M \frac{Z_{\mu} Z_{\nu} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\nu}|} \\ & + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{\mu=1}^M \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\mu} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\mu} - \vec{r}_i|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Al observar al operador \hat{H} , éste se puede separar en la parte electrónica

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{\mu=1}^M \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\mu} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\mu} - \vec{r}_i|} \quad (2.3)$$

y en la parte que depende de los núcleos:

$$- \sum_{\mu=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_{\mu}^2 + \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=\mu+1}^M \frac{Z_{\mu} Z_{\nu} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\nu}|} \quad (2.4)$$

Utilizando la aproximación Born-Oppenheimer, que se basa en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones y por tanto más lentos que los electrones, se congelan los núcleos en el sistema para remover el operador de energía cinética nuclear y que la energía de repulsión nuclear V_{Nuc} sea una constante.

$$V_{Nuc} = + \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=\mu+1}^M \frac{Z_{\mu}Z_{\nu}e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\nu}|} \quad (2.5)$$

Al substituir en la ecuación (2.2)

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{\mu=1}^M \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\mu}e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{R}_{\mu} - \vec{r}_i|} + V_{Nuc} \quad (2.6)$$

La parte que corresponde al operador hamiltoniano electrónico \hat{H}_{el} también se puede separar en la parte mono electrónica y la parte correspondiente a la de pares de electrones. La parte mono electrónica quedaría de esta manera

$$\hat{H}_{core} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^M \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\mu}e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{R}_{\mu} - \vec{r}_i|} \quad (2.7)$$

Entonces el operador hamiltoniano molecular \hat{H}_{molec} tendría la forma:

$$\hat{H}_{molec} = \hat{H}_{core} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V_{Nuc} \quad (2.8)$$

Con lo que obtenemos una ecuación de valores propios independiente del tiempo y núcleos congelados.

$$\boxed{\hat{H}_{molec} \Psi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_{\mu}\}) = E \Psi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_{\mu}\})} \quad (2.9)$$

No existe solución exacta para esta ecuación de valores propios en un sistema multielectrónico, por lo que es necesario utilizar métodos de aproximación. Uno de estos métodos es el método variacional, en el cual se escoge una función matemática arbitraria ϕ (función variacional de prueba) y al evaluar el valor esperado se obtiene:

$$\int \frac{\phi^* \hat{H}_{molec} \phi}{\phi^* \phi} \geq E_1 \quad (2.10)$$

para después minimizar los parámetros de la función variacional de prueba ϕ .

Uno de los tipos de cálculos variacionales más comunes y mayormente usados es el método SCF o de campo autoconsistente (self consistent field, por sus siglas en inglés). El procedimiento general para resolver las ecuaciones de un método SCF es el hacer que los orbitales generados sean autoconsistentes con el campo de potencial que éstos generan.

El método Hartree-Fock (Self-Consistent Field, SCF) [30], es un método basado en aproximar a la función de onda como una combinación lineal de funciones de onda monoeléctricas. Una vez construida esta función de onda, reducir las ecuaciones diferenciales acopladas y no lineales para obtener los orbitales moleculares, utilizando el método variacional, y así obtener orbitales espaciales ϕ_i en forma de determinantes de funciones de onda de muchos electrones.

2.1. Teoría de Funcionales de la Densidad

Anteriormente nos enfocamos a resolver el problema de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, no relativista y en ausencia de fuerzas externas utilizando la función de onda como la variable fundamental:

$$\hat{H}\Psi_i(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_\mu\}) = E_i\Psi_i(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_\mu\}) \quad (2.11)$$

La Teoría de los Funcionales de la Densidad [33, 34] es una formulación alternativa de la mecánica cuántica, utilizada de igual forma para resolver la ecuación de Schrödinger y poder determinar la estructura electrónica y derivar propiedades fisicoquímicas, entre otras cosas. A diferencia de enfocarse en la función de onda para resolver la ecuación, esta teoría utiliza a la densidad electrónica, o probabilidad de la densidad electrónica, como la variable fundamental. La densidad electrónica $\rho(\vec{r})$; está definida como la integral múltiple sobre las coordenadas de espín de todos los electrones y sobre todas las variables espaciales excepto de uno.

$$\rho(\vec{r}) = n \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_n \quad (2.12)$$

La densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ es una función siempre positiva, depende de tres variables espaciales, desaparece hacia el infinito y que integra para el total del número de electrones en un sistema dado. A diferencia de la función de onda $\Psi(\vec{r})$, la

densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ es un observable que se puede medir experimentalmente. A partir del concepto de densidad electrónica $\rho(\vec{r})$, se puede definir el concepto de densidad de pares; que es la probabilidad de encontrar dos electrones con espines σ_1 y σ_2 simultáneamente, dentro de dos elementos de volumen, mientras que los otros $n-2$ electrones se encuentran arbitrariamente en cualquier posición y con cualquier espín.

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n(n-1) \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_n \quad (2.13)$$

Este concepto es de gran importancia dado que contiene toda la información correspondiente a la correlación electrónica. También dado que es una probabilidad es una función siempre positiva, simétrica en sus coordenadas y normalizada al total de electrones de los indistintos pares electrónicos. Dado que los electrones son fermiones y además son partículas cargadas, las cuales interactúan con fuerzas de tipo coulombicas, poseen propiedades específicas que influyen en la densidad de pares.

La densidad de pares debe describir una función de onda antisimétrica, esto se consigue con el concepto de una matriz de densidad reducida para dos electrones llamada γ_2 . Ésto da como resultado que la probabilidad de encontrar dos electrones con el mismo espín en el mismo lugar sea exactamente cero y que electrones con el mismo espín no se mueven independientemente (exista correlación entre ellos). Este efecto se llama correlación de intercambio (de Fermi).

La propiedad debida a que los electrones son partículas con carga se manifiesta como una energía de repulsión expresada por el término matemático de $\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$. El efecto de correlación debido a esta repulsión es llamado correlación coulombica.

Para expresar la influencia que tienen sobre la densidad de pares la correlación de Fermi y la coulombica, se puede separar a ésta de la siguiente manera:

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)[1 + f(\vec{r}_1; \vec{r}_2)] \quad (2.14)$$

Donde $f()$ es un factor de correlación, además dado que está normalizado para un incorrecto número de pares, aparece una autointeracción que no tiene significado físico. La corrección a esta auto interacción se consigue con el concepto de el agujero de intercambio y correlación. Ésta es una función que ayuda a entender como, la correlación de intercambio y electrónica, afectan a la distribución electrónica en un sistema dado (átomo, molécula).

$$h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho(\vec{r}_1)} - \rho(\vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_2)f(\vec{r}_1; \vec{r}_2) \quad (2.15)$$

$$\boxed{\int h_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1} \quad (2.16)$$

La teoría de funcionales de la densidad como la conocemos actualmente se fundamenta y se da a conocer en el artículo Inhomogeneous Electron Gas [33], de P. Hohenberg y W. Kohn, en el cual desarrollan una teoría para un cálculo electrónico del estado basal. En el plantean la existencia de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ y un principio variacional, por medio de dos teoremas.

El primero es la prueba de su existencia, éste dice el potencial externo $V_{ex}(\vec{r})$ es, dentro de una constante, un funcional único de $\rho(\vec{r})$; dado que $V_{ex}(\vec{r})$ fija a \hat{H} entonces el problema para el estado basal de muchas partículas también es un funcional único de $\rho(\vec{r})$. Donde se concluye que no puede haber dos potenciales externos diferentes que produzcan una misma densidad electrónica para el estado basal. Entonces la energía del estado basal, es un funcional de la densidad electrónica del estado basal, por lo que debe de estar compuesto por estos términos

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{e,e}[\rho_0] + E_{N,e}[\rho_0] \quad (2.17)$$

Dado que en esta expresión los términos correspondientes, a la energía cinética electrónica y la repulsión electrón-electrón son universales, se pueden agrupar en un solo funcional llamado Funcional de Hohenberg-Kohn. Si se conociera el funcional de Hohenberg- Kohn se podría encontrar la energía exacta del estado basal de cualquier sistema.

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{e,e}[\rho_0] \quad (2.18)$$

El segundo teorema establece un principio variacional; $F_{HK}[\rho_0]$ brinda la menor energía si y solo si se aplica sobre la verdadera densidad para el estado basal ρ_0 .

$$E_0 \leq E[\rho'] = T[\rho'] + E_{e,e}[\rho'] + E_{N,e}[\rho'] \quad (2.19)$$

Donde ρ' constituye una densidad de prueba, por lo que para cualquier densidad de prueba ρ' , que satisfaga las condiciones necesarias a la frontera, la energía obtenida del funcional F_{HK} representara un límite superior al del la energía del estado basal E_0 . Este principio variacional aplica solamente para el funcional $F_{HK}[\rho]$ que actualmente no se conoce.

Ahora el siguiente paso para poder encontrar la energía de un sistema dado, se utiliza un método aproximado conocido como el método de Kohn y Sham.

Éste utiliza un sistema de referencia no interactuante, para obtener la energía del estado basal de un sistema (átomos o moléculas) y se puede escribir como:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow n} \left(F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{n,e} d\vec{r} \right) \quad (2.20)$$

Cuya densidad electrónica es igual a

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^n \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (2.21)$$

donde φ son orbitales de espín que representan al sistema de referencia. Para diferenciarlos de métodos como Hartree Fock, estos orbitales de espín se conocen como orbitales Kohn-Sham (KS). Los orbitales KS se escogen de tal manera que la ecuación (2.21) sea igual a la densidad real del sistema que se desea describir.

Para armar este sistema se utilizará un operador Hamiltoniano \hat{H}_s que no contiene ninguna interacción electrón-electrón.

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n V_s(\vec{r}_i) \quad (2.22)$$

y para obtener la energía cinética del sistema, se puede calcular a partir de

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \varphi | \nabla^2 | \varphi \rangle \quad (2.23)$$

Aunque esta energía cinética no es igual al del sistema real en la que existen correlación entre electrones. Es necesario considerar la diferencia entre T y T_s y así modificar al funcional universal $F[\rho_0]$ de tal forma que:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.24)$$

En donde $J[\rho]$ corresponde a un operador de interacción coulombica clásica cuya forma es:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.25)$$

y E_{xc} o energía de intercambio y correlación en donde se definen las contribuciones no-clásicas y tiene la forma de:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{e,e}[\rho] - J[\rho]) = T_c[\rho] - E_{nc}[\rho] \quad (2.26)$$

Donde la parte residual de la energía cinética T_c , es simplemente añadida a las contribuciones electrostáticas no clásicas.

La energía de intercambio y correlación es eigenvalor del funcional que contiene todo aquello que es desconocido: como los efectos no clásicos de correcciones de autointeracción, intercambio y correlación entre otras. La expresión final de la energía total del sistema se escribe como:

$$E_{Tot} = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \quad (2.27)$$

Por último se deben encontrar las condiciones que deben de tener los orbitales de espín Kohn-Sham (φ_i) para minimizar las expresiones de energía dentro de las usuales condiciones de ortonormalidad, de las cuales resultan las siguientes N-ecuaciones

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + V_{xc} - \sum_{\mu}^M \sum_i^n \frac{Z_{\mu}}{|\vec{R}_{\mu} - \vec{r}_i|} \right] \right) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (2.28)$$

i es el número de electrones y ϵ_i son las energías de cada orbital Kohn y Sham. El primer término corresponde a la energía cinética del sistema no interactuante, el segundo es la interacción coulombica clásica, V_{xc} es el potencial de intercambio y correlación, y el último término corresponde a la interacción de atracción coulombica electrón-núcleo.

A partir de estas ecuaciones se pueden obtener, de forma iterativa, los orbitales de KS, que dan la densidad y las energías buscadas. El término de V_{xc} requiere de comentarios adicionales, ya que este potencial, debido a la energía de intercambio y correlación, no se sabe como debería de ser expresado o la forma explícita de éste. Simplemente V_{xc} es definido como un funcional derivado de E_{xc} con respecto a $[\rho]$

$$V_{xc} \equiv \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} \quad (2.29)$$

La fuente principal de error en la teoría de funcionales de la densidad proviene de la forma explícita en que se construye el funcional desconocido de la energía de intercambio y correlación. La calidad de las aproximaciones de los funcionales de la densidad radica, en la aproximación que se escoja para darle forma a E_{xc} . Por lo que la búsqueda, para encontrar al funcional E_{xc} , ha llevado a diversas aproximaciones durante los años después del nacimiento de TFD. A diferencia de los métodos convencionales para mejorar a las técnicas que usan a la función de onda como variable fundamental, no hay ningún esquema o sistema para

la búsqueda de mejores aproximaciones del funcional de intercambio y correlación.

La historia de estos se puede ver como escalones, los cuales al subir un escalón se acercan hacia mejores aproximaciones al funcional E_{xc} , aunque no haya una metodología sistematizada real para buscar optimizaciones de los funcionales para E_{xc} .

Empezamos con La Aproximación Local de la Densidad (LDA siglas en inglés),

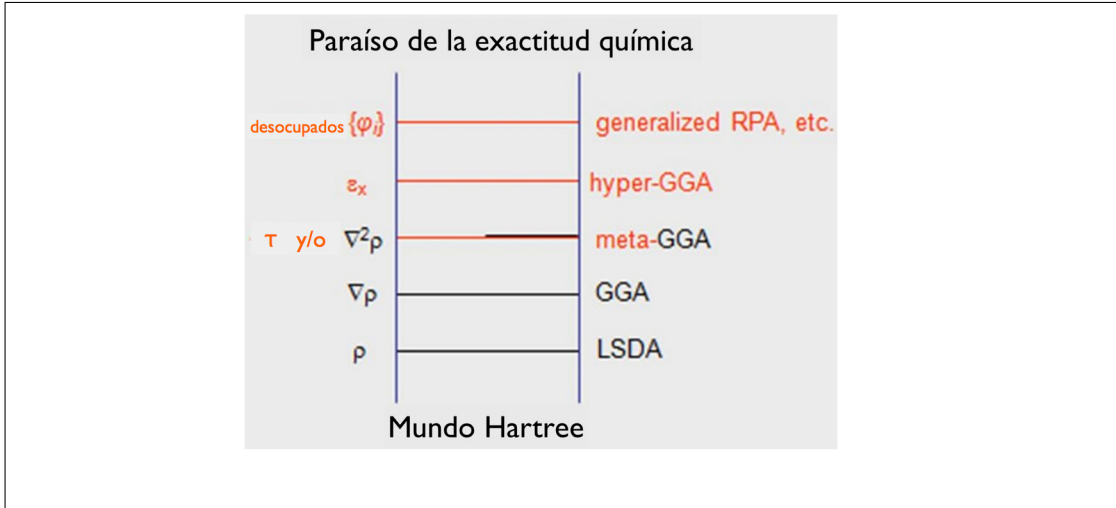


Figura 2.2: Escalera de Jacob, representación de la jerarquía de los funcionales para obtener la contribución de intercambio y correlación electrónica [32]

estos funcionales construyen la densidad a partir del modelo de un gas homogéneo de electrones. Ya que un gas uniforme de electrones es el único sistema el cual se conoce la forma, de los funcionales para la energía de intercambio y correlación, exacta o con una exactitud muy grande. Centrado en este modelo, E_{xc} se puede escribir de la siguiente forma

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.30)$$

En ésta aproximación ϵ_{xc} , se puede separar en la contribución que depende del intercambio ϵ_x , y cuya forma explícita es

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (2.31)$$

la contribución que depende de la correlación ϵ_c , no tiene forma explícita.

Subiendo un escalón encontramos a la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA siglas en inglés), en el cual se agrega una corrección debida al cambio de

la densidad con respecto de la posición. El paso lógico fue no usar solamente la información de la $\rho(\vec{r})$ sino también de su gradiente $\nabla\rho(\vec{r})$, para tener en cuenta a la no homogeneidad de un electrón real. Por lo que se interpreta a LDA como el primer término de una expansión en series de Taylor de la densidad uniforme y se llega a la aproximación por expansión de gradientes (GEA siglas en inglés).

$$E_{xc}^{AEG}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{xc}^{\sigma, \sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla \rho_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}} \frac{\nabla \rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{2/3}} d\vec{r} + \dots \quad (2.32)$$

La razón por la que GEA no funciona es que el hoyo de intercambio y correlación asociado al funcional en la ecuación (2.32), pierde muchas propiedades que había ganado con LDA. Al forzar a los funcionales a cumplir con las reglas de suma se corrigen los problemas de GEA y se llega a GGA. Las reglas de suma son; que el hoyo de intercambio $h_x(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$ debe integrar a uno y el hoyo de correlación $h_c(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$ debe integrar a cero. Este tipo de funcionales generalmente se escriben de la siguiente forma

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (2.33)$$

De igual manera esta energía se puede dividir, como en LDA, en las partes correspondientes al intercambio y la correlación. El desarrollo de estos funcionales ha sido muy grande, en algunos se tienen otras consideraciones o parámetros empíricos incorporados a éstos. Por ejemplo; al combinar algún tipo de funcional de intercambio con otro de correlación para realizar un cálculo, es lo que se conoce como funcionales híbridos. En estos funcionales híbridos se combinan las energías de intercambio y correlación aproximados de uno o varios funcionales. Además se ajustan las contribuciones de cada una por medio de parámetros empíricos.

Subiendo otro escalón corresponde a los funcionales meta-GGA, en los cuales se agrega una corrección de la energía cinética de los orbitales KS y también pudiera ser el caso de que la corrección sea directamente al Laplaciano de la densidad.

En el cuarto escalón encontramos a los funcionales híper-GGA, para los cuales se agrega la energía exacta de intercambio definida por el método Hartree-Fock.

El ultimo o quinto escalón es para la aproximación de la fase aleatoria (RPA siglas en inglés). En la cual son agregados todos los orbitales KS, tanto los ocupados

como los virtuales. Ésto se logra construyendo estados excitados de un sistema, como una superposición de las excitaciones partícula hoyo. Se mantiene la energía exacta de intercambio y se redefine la energía de correlación al evaluar parte de ésta de manera exacta.

2.2. Funcional de la densidad electrónica de espín Zhao Truhlar ($M06 - 2X$).

El funcional cuyos autores Yan Zhao y Donald G. Truhlar o $M06 - 2X$ [36], se basó en corregir los problemas más importantes de uno de los funcionales más utilizados, el B3LYP. El funcional de la densidad B3LYP, como características generales, funciona mucho mejor en el grupo principal de elementos químicos, sistemáticamente subestima las barreras energéticas de reacción y es impreciso para describir las energías de correlación de mediano alcance. Por lo que se creó un conjunto de funcionales, llamado conjunto de clase M06. Esta clase de funcionales toma en cuenta la densidad electrónica de espín, los gradientes de la densidad de espín, la energía cinética de la densidad de espín y el uso de funcionales híbridos. También utiliza energía de intercambio Hartree Fock. Estos funcionales entran en la categoría de funcionales híbridos meta-GGA.

En especial el M06-2X es un metafuncional híbrido el cual no tiene un buen desempeño con metales de transición pero tiene un excelente desempeño para elementos del grupo principal. Su construcción contiene las siguientes especificaciones:

- Sigue el límite para el gas uniforme de electrones.
- Está libre de auto interacciones de un solo electrón.
- Está limitado a tener el doble de energía de intercambio Hartree Fock, que de energía local de intercambio DFT.

Este funcional fue utilizado en el trabajo y aunque posee parametrizaciones semi empíricas, éste describe excelentemente la química del grupo principal de elementos.

2.3. Conjunto Base

La base utilizada para los átomos de boro, hidrógeno y litio fueron DZV con bases difusas y polarizadas. La siglas DZV [42] se refieren al conjunto de bases, en los cuales tienen dos conjuntos mínimos de CGTF (función contraída tipo Gaussiana, siglas en inglés) para cada orbital atómico de valencia y solo un CGTF para cada orbital atómico de core.

Para añadir la polarización a los orbitales moleculares en el conjunto base, se agregan funciones de base tipo CGTF's en donde sus números cuánticos l sean mayor que el máximo número cuántico l de la capa de valencia del átomo en su estado basal. Al añadir funciones de polarización se consigue que la forma de los orbitales atómicos (OA) varíen, esto crea un cambio o transferencia de densidad electrónica alejada del núcleo, para describir mejor las regiones de enlace en una molécula.

Para añadir funciones tipo difuso, se utilizan Gaussianas con exponentes muy chicos que permitan que la que la función decaiga de manera lenta a medida que se separe del núcleo. Usualmente son de tipo s o p , y se utilizan para describir aniones o enlaces débiles, como enlaces de tipo puentes de hidrógeno. No se tomaron en cuenta efectos relativistas en las bases que se utilizaron para el trabajo efectuado.

2.4. Propiedades Termoquímicas

De la parte del cálculo de propiedades termoquímicas nos interesa los cálculos de entalpía y energía libre de Gibbs, ya que son herramientas muy útiles para poder describir la reactividad química del sistema en estudio. La obtención de estas cantidades a partir de cálculos de estructura electrónica puede ser una forma efectiva de encontrar predicciones precisas de los valores experimentales. Aunque estas predicciones deben de realizarse teniendo en cuenta las aproximaciones utilizadas para obtener estos cálculos.

Para esto se hace uso de la termodinámica estadística. Utilizando el modelo de gas ideal y asumiendo que los sistemas a estudiar se encuentran en fase gas, se construye una función de partición q . Ésta contiene toda la información necesaria para describir las propiedades termodinámicas de un sistema. El sistema de gas

ideal implica partículas no interactuantes, por lo que definimos a la función de partición molecular de la siguiente manera:

$$q(V, T) = q_{tras} q_{rot} q_{vib} q_e \quad (2.34)$$

donde se ve que la función de partición depende de la parte traslacional, rotacional, vibracional, y electrónica.

La parte de q_{tras} , utiliza el modelo de la partícula en una caja de potencial infinito.

$$q_{tras} = \left(\frac{2\pi m K_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{K_B T}{P} \quad (2.35)$$

donde m es la masa molecular, K_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura (298.15K), P es la presión (1 atm) y h es la constante de Planck.

La parte de q_{rot} , para un sistema no lineal, se utiliza el modelo de rotor rígido

$$q_{rot} = \left(\frac{8\pi^2 I_A T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 I_B T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 I_C T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \quad (2.36)$$

donde I_A , I_B e I_C son los valores de los momentos de inercia principales correspondientes a cada uno de los ejes de rotación y σ es el número de simetría.

En cuanto a q_{vib} , se utiliza el modelo del oscilador armónico

$$q_{vib} = \prod_{j=1}^{\alpha} \frac{\exp\left(\frac{-h\nu_j}{2TK_B}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-h\nu_j}{2TK_B}\right)} \quad (2.37)$$

donde α es el número de modos vibracionales de la molécula, $3N-6$ donde N es el número de átomos, y los ν_j corresponden a los modos vibracionales de cada modo.

Y para construir q_e , se asume que todas las moléculas se encuentran en su estado basal y los estados excitados no son térmicamente accesibles $q_e = \omega_0$, donde ω_0 es la degeneración del estado basal, en GAMESS [29] $q_e = 1$.

Para un sistema de gas ideal es posible conocer la energía interna relativa al valor de la energía a 0 K, a través de la siguiente expresión

$$E = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (2.38)$$

y para obtener la E_{tot} (energía interna total), a la energía interna relativa se le debe sumar la E_{0K} , la cual involucra al cálculo de la energía electrónica y a su

corrección de energía vibracional de punto cero.

Ya que nos interesa los cálculos de entalpía y más aun de energía libre de Gibbs, para utilizarlos como parámetros descriptivos de la estabilidad química de los sistemas a estudiar.

El δH_{298K} , el cual es el calor involucrado en la reacción y para obtener este cambio de calor necesitamos hacer mención a la entalpía que se expresa como:

$$H = U + PV \quad (2.39)$$

Entonces δH_{298K} es expresado como:

$$\delta H^{298K} = \sum \delta H_{\text{productos}}^{298K} - \sum \delta (E_0 + H_{\text{corr}})_{\text{reactivos}}^{298K} \quad (2.40)$$

$$\delta H^{298K} = \sum \delta (E_0 + H_{\text{corr}})_{\text{productos}}^{298K} - \sum \delta (E_0 + H_{\text{corr}})_{\text{reactivos}}^{298K} \quad (2.41)$$

En esta ecuación E_0 es la energía electrónica y la corrección de energía vibracional de punto cero. H_{corr} es la corrección térmica de la entalpía y la suma de estas corresponde al calor transferido. Si el valor δH_{298K} es positivo, la reacción es endotérmica y si el valor de δH_{298K} es negativo, la reacción es exotérmica.

El cálculo de δG_{298K} , sirve como un criterio termodinámico de espontaneidad de una reacción. Si el valor de δG_{298K} es negativo, esto indicara que la reacción procederá de manera espontánea. La energía libre de Gibbs se expresa de la siguiente forma

$$G = H - TS \quad (2.42)$$

y para su cálculo se utiliza la siguiente expresión

$$\delta G^{298K} = \sum \delta G_{\text{productos}}^{298K} - \sum \delta (E_0 + G_{\text{corr}})_{\text{reactivos}}^{298K} \quad (2.43)$$

$$\delta G^{298K} = \sum \delta (E_0 + G_{\text{corr}})_{\text{productos}}^{298K} - \sum \delta (E_0 + G_{\text{corr}})_{\text{reactivos}}^{298K} \quad (2.44)$$

de igual manera en que se explicó para el cálculo de la entalpía, con la excepción que se utiliza una corrección térmica de energía libre de Gibbs.

2.5. Dinámica Molecular Born-Oppenheimer

Una simulación de dinámica molecular [39, 40] (DM) es una técnica para calcular el equilibrio y propiedades de transporte de un sistema de muchos cuerpos.

Cuando se trata de una DM clásica se resuelven las ecuaciones de movimiento de Newton para el sistema seleccionado hasta que las propiedades del sistema no cambian más con respecto del tiempo, dada una tolerancia. Cuando las propiedades del sistema no cambian más se dice que éste ha llegado a un equilibrio. En este trabajo se llevó a cabo una dinámica molecular Born-Oppenheimer, la cual resuelve las ecuaciones de movimiento de Newton para los núcleos utilizando mecánica clásica en un potencial cuántico dado al resolver la ecuación electrónica de Schrödinger independiente del tiempo.

Para esto se comienza con la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\mu\}; t) = \hat{H} \Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\mu\}; t) \quad (2.45)$$

en donde, \hat{H} , es un hamiltoniano normal para los grados de libertad electrónicos $[r_i]$ y nucleares $[R_\mu]$. Ya que la función de onda Φ depende de ambas coordenadas, nucleares y electrónicas, se necesita realizar una separación de variables. Ésto se puede hacer mediante un ansatz, utilizando funciones adiabáticas para todas las posibles configuraciones nucleares.

$$\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\mu\}; t) = \sum_{l=0}^{\infty} \Psi_l(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_\mu\}) \chi_l(\{\vec{R}_\mu\}; t) \quad (2.46)$$

Se introduce el ansatz independiente del tiempo, para la separación de variables, en la ecuación (2.45) dependiente del tiempo, multiplicando por $\Psi_k^*(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_\mu\})$ e integrando sobre todas las coordenadas electrónicas $\{\vec{r}_i\}$ nos lleva a un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas.

$$\left[- \sum_{\mu} \frac{\hbar}{2m_N} \nabla_{\mu}^2 + E_k\{\vec{R}_\mu\} \right] \chi_k + \sum_l C_{kl} \chi_l = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k \quad (2.47)$$

donde se presenta el operador de acoplamiento no adiabático exacto. Ya que se utiliza la aproximación Born-Oppenheimer se hará caso omiso del operador de acoplamiento y la ecuación toma la forma de:

$$\left[- \sum_{\mu} \frac{\hbar}{2m_N} \nabla_{\mu}^2 + E_k\{\vec{R}_\mu\} \right] \chi_k = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k \quad (2.48)$$

El siguiente paso es el de aproximar los núcleos como partículas clásicas. Reescribiendo la función de onda nuclear en términos de un factor de expansión A_k

y un factor de fase S_k .

$$\chi_k(\{\vec{R}_\mu\}; t) = A_k(\{\vec{R}_\mu\}; t) \exp \left[i S_k(\{\vec{R}_\mu\}; t) / \hbar \right] \quad (2.49)$$

Se obtiene ecuaciones diferenciales acopladas en términos de las nuevas variables A_k y S_k , de éstas al utilizar el límite clásico cuando $\hbar \rightarrow 0$ se extrae las ecuaciones de movimiento de Newton a partir de la función de onda nuclear.

$$m_N \ddot{R}_\mu(t) = -\nabla_\mu \min_{\Psi_k} \{ \langle \Psi_k | \hat{H}_{elec} | \Psi_k \rangle \} \quad (2.50)$$

$$m_N \ddot{R}_\mu(t) = -\nabla_\mu E_i(\{R_\mu\}) \quad (2.51)$$

$$0 = -H_{elec}^{HF} \phi_i + \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j \quad (2.52)$$

Esta ecuación es la ecuación de movimiento clásico de Newton, en donde los núcleos se mueven de acuerdo a la mecánica clásica en un potencial efectivo. El potencial efectivo está dado por la superficie de energía potencial Born-Oppenheimer E_k obtenida al resolver simultáneamente la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, para los electrones del sistema, con respecto a una configuración nuclear $\{R_\mu(t)\}$ dada.

También es posible obtener el potencial efectivo mediante el uso de la teoría de funcionales de la densidad.

$$m_N \ddot{R}_\mu(t) = -\nabla_\mu \min_{\Psi_k} \{ \langle \Psi_k | \hat{H}_{elec}^{KS} | \Psi_k \rangle \} \quad (2.53)$$

En donde para alcanzar $\min_{\Psi_k} \{ \langle \Psi_k | \hat{H}_{elec}^{KS} | \Psi_k \rangle \}$ o el valor esperado de $\langle E_{elec}^{KS} \rangle$ se utiliza el método variacional Kohn-Sham

$$\hat{H}_{elec}^{KS} \phi_i(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_\mu\}) = \epsilon_i(\{\vec{R}_\mu\}) \phi_i(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_\mu\}) \quad (2.54)$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + V_{xc} - \sum_\mu^M \sum_i^n \frac{Z_\mu}{|\vec{R}_\mu - \vec{r}_i|} \right] \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.55)$$

$$0 = -H_{elec}^{KS} \phi_i^{KS} + \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j^{KS} \quad (2.56)$$

Para calcular los gradientes de la energía es posible utilizar métodos como los de velocidades de Verlet, Runge-Kutta de cuarto orden, Adams-Moulton-Bashforth de sexto orden, los algoritmos predictor-corrector, entre otros.

La temperatura no es una variable de control para el acercamiento Newtoniano de la dinámica molecular. El ensamble natural para una dinámica molecular es el ensamble micro canónico, en donde N, V, E permanecen constantes y no hay intercambio de calor, un proceso adiabático.

Para la posibilidad de controlar la temperatura promedio dentro de una dinámica molecular, se necesita plantear un ensamble canónico [39, 40] N, V, T donde la energía en forma de calor es intercambiada mediante un acoplamiento de un reservorio o baño infinitamente grande al sistema original, por medio de un enlace que establezca un equilibrio termodinámico. Ésto se puede efectuar mediante un reescalamiento de las velocidades, un termostato Nóse-Hoover o una cadena de termostatos Nóse-Hoover [41].

Capítulo 3

Resultados

Como primer paso para estudiar las etapas iniciales de un proceso para la formación de nanocompuestos, se propuso el uso de una reacción teórica en ausencia de disolvente y a bajas presiones, utilizando como reactivos iniciales los monómeros o dímeros, más conocidos experimentalmente, que podrían ser los primeros componentes de dicho proceso. Ésto, llevó a definir como reactivos iniciales al hidruro de litio y al borano. Para iniciar la reacción es importante conocer las propiedades iniciales de dichos reactivos y así poder proponer las colisiones iniciales con las que se podría dar paso a las primeras etapas en un proceso de formación de nanocompuestos.

Realizamos cálculos de estructura electrónica y optimización, además de obtener las propiedades termoquímicas (entalpías y energías libre de Gibbs) que se utilizarán como descriptores de estabilidad, mapeos de densidad electrostática y dinámicas moleculares Born-Oppenheimer. Todo los cálculos realizados con el nivel de teoría M06-2X.

También para determinar el tamaño de la base que se usará en los cálculos, se probó con una base grande del conjunto 6-311G con funciones polarizadas y difusas. Luego utilizando como referencia una base más grande se probó la base DZV, también con funciones difusas y polarizadas. Resultó que los cálculos de energía electrónica y geometrías optimizadas con las dos bases llevaron a los mismos resultados y tendencias, por lo que se optó por utilizar la base DZV.

A continuación en la tabla 3.1 se muestra un resumen de las cálculos termodinámicos para todas las reacciones estudiadas en el trabajo. Éstos serán utilizados

como descriptores de estabilidad para la formación de las etapas iniciales de agregados de $Li - B - H$.

Etiqueta	Reacción	$\Delta H \text{ KJmol}^{-1}$	$\Delta G \text{ KJmol}^{-1}$
1	$2BH_3 \rightleftharpoons B_2H_6$	-129.63	-81.17
2	$LiH + BH_3 \rightarrow LiBH_4$	-237.47	-195.32
Trayectoria 1	$LiH + B_2H_6 \rightarrow Li[BH_3 - H - BH_3]$	-206.09	-166.09
Trayectoria 2	$LiH + B_2H_6 \rightarrow LiBH_4 + BH_3$	-107.84	-114.19
Trayectoria 3	$LiBH_4 + BH_3 \rightarrow Li[BH_3 - H - BH_3]$	-98.78	-51.9
Trayectoria 4	$Li[BH_3 - H - BH_3] + B_2H_6 \rightarrow Li[BH_4(BH_3)_3]$	44.56	90.11
Trayectoria 5	$Li[BH_3 - H - BH_3] + Li[BH_3 - H - BH_3] \rightarrow Li_2[BH_3 - H - BH_3]_2$	-106.88	-61.85

Tabla 3.1: Resultados de propiedades termoquímicas para varias reacciones propuestas en fase gas, los cálculos fueron realizados mediante el nivel de teoría DFT/M06-2X.

3.1. Reactivos

Para idear una reacción química en fase gas utilizamos los reactivos iniciales que se muestran en la figura (3.1): Al evaluar las propiedades termoquímicas de estos

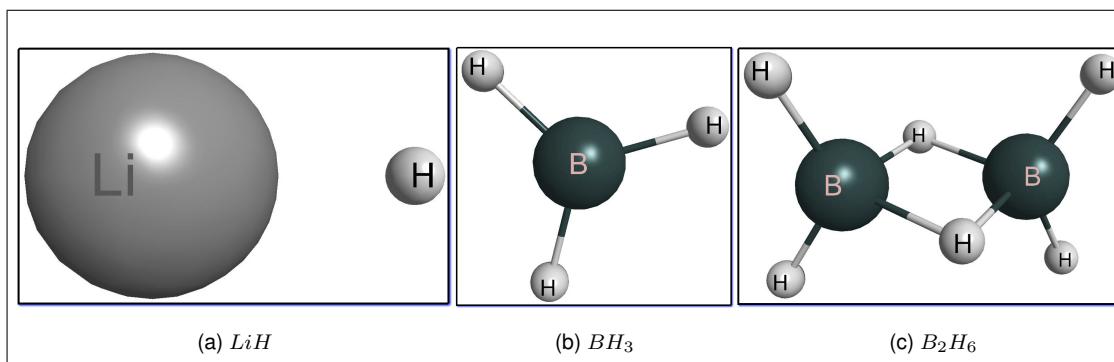


Figura 3.1: Reactivos iniciales, LiH , BH_3 , B_2H_6 , optimización estructural mediante M06-2X.

tres compuestos (ver tabla 3.1) se determinó que son estructuras estables y mínimos globales. Analizando el equilibrio $BH_3 \rightleftharpoons B_2H_6$ se encuentra que la reacción es termodinámicamente favorable y espontánea. Existe una relación termodinámica entre la energía libre de Gibbs y un coeficiente de reacción Q . Este coeficiente puede expresarse también como una constante de equilibrio termodinámico K y es expresada en términos de actividades o fugacidades. Realizando ciertas consideraciones, las actividades pueden ser relacionadas y por ende reemplazadas por los valores numéricos de presiones parciales. Esta relación termodinámica puede ser expresada como:

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln(Q) = -RT \ln(K) \quad (3.1)$$

$$K = \left(\prod_J a_J^{v_J} \right)_{eq} = \left(\prod_J \frac{p_J^{v_J}}{p^\ominus} \right)_{eq} \quad (3.2)$$

La cual es útil para conocer de manera aproximada la relación entre los componentes de una mezcla a determinadas condiciones. A condiciones ambiente y utilizando el valor de la energía libre de Gibbs, para la reacción de equilibrio entre borano y diborano (ver tabla 3.1), que tiene un valor aproximado de $K \approx 10^{-13}$, es justificable asumir que las concentraciones de borano sean prácticamente nulas. Para que el reactivo BH_3 tenga una contribución observable en una posible reacción, ésta deberá tener condiciones de presión del orden de 10^{-14} atm (caso tecnológicamente muy difícil de alcanzar); por lo que los reactivos presentes para iniciar una primera etapa de nucleación serán LiH y B_2H_6 y ambos estarán en fase gaseosa.

3.2. Interacción $B_2H_6 - LiH$

Para evaluar la interacción entre $B_2H_6 - LiH$ se utilizó como método inicial una optimización estructural que evalúa los gradientes de potencial de energía. Considerando una representación idealizada de colisiones, existen dos posibles primeras trayectorias dependiendo del ángulo de colisión entre una molécula de hidruro de litio y una molécula de diborano. Un ángulo de colisión sería perpendicular al plano horizontal en el cual están ambos hidrógenos puenteados como se muestra en la figura (3.2) y el otro posible ángulo sería directamente por el plano horizontal que forman los hidrógenos puenteados como se muestra en la figura (3.3). Al llevar a cabo las optimizaciones locales de estructura, se obtienen los mismos resultados de dos posibles trayectorias dependiendo de estos ángulos de colisión.

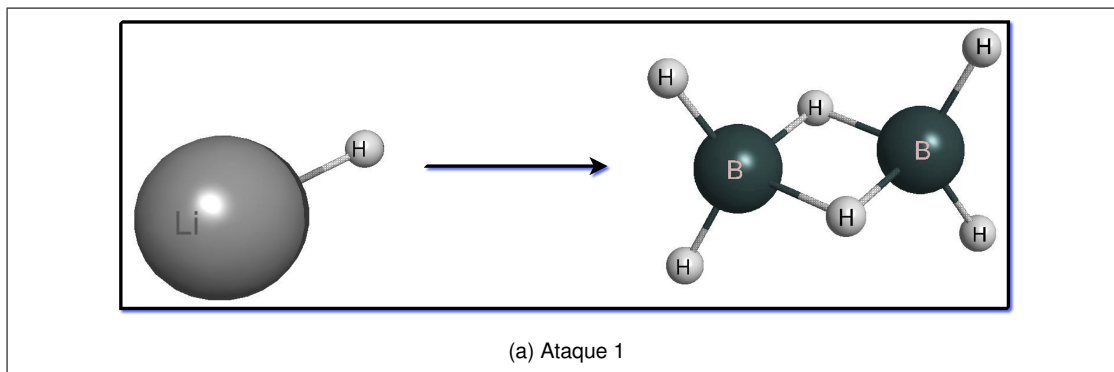


Figura 3.2: Estados iniciales para los reactivos, primer ángulo de colisión. a) Reacción etiquetada trayectoria 1.

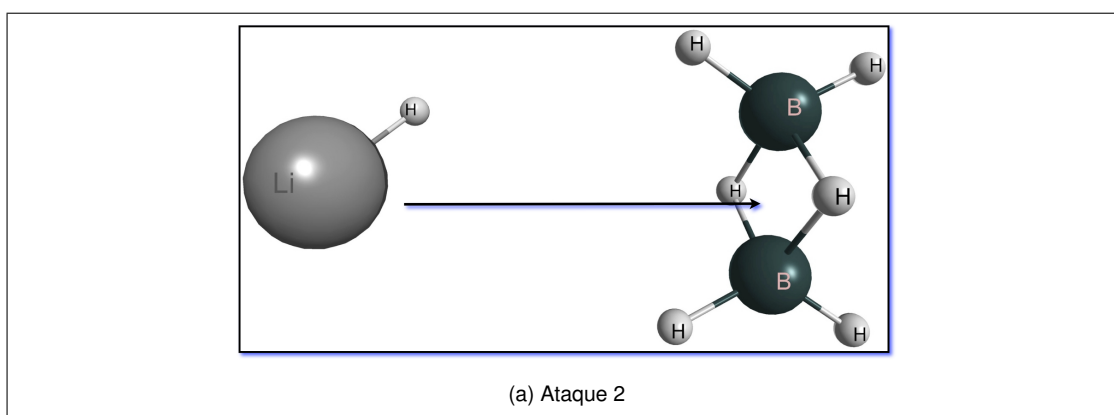
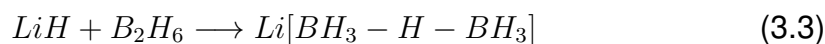


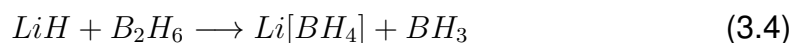
Figura 3.3: Estados iniciales para los reactivos, primer ángulo de colisión. a) Reacción etiquetada trayectoria 2.

Para la trayectoria 1, una molécula de hidruro de litio colisiona con una molécula de diborano en un ángulo perpendicular al plano formado por los átomos de boro y los átomos de los hidrógenos que forman el enlace puenteado. Ésto origina la formación de un aducto, una especie en la cual se observa la presencia de un ión $[B_2H_7]^{-1}$ estabilizado por un contraión $[Li^{+1}]$. La estructura formada por medio de la optimización local de estructura electrónica, al calcular el hessiano, resulta que es un mínimo verdadero de la superficie de energía potencial mapeado sobre la molécula y como se observa en la tabla(3.1), utilizando los parámetros de estabilidad termodinámica la reacción tiene un valor de energía libre de Gibbs negativo por lo que se muestra que la reacción es favorecida termodinámicamente, es termodinámicamente espontánea. Esta primera trayectoria se puede resumir en

la siguiente reacción;



Es posible proponer un segundo ángulo para esta primera colisión entre las moléculas de LiH y B_2H_6 , el cual se etiquetará como trayectoria 2 y éste se puede observar en la figura (3.3). En esta colisión se observa que se produce la disociación de la molécula de diborano para formar el borohidruro de litio [$LiBH_4$] y una molécula de borano [BH_3]. Aunque la formación de BH_3 está muy desfavorecida la molécula de borohidruro de litio ($LiBH_4$) es muy conocida a nivel mesoscópico y macroscópico. En la tabla (3.1) se muestran los valores de la energía libre de Gibbs para esta reacción y también resulta que es termodinámicamente espontánea. Esta trayectoria 2 puede ser resumida en una reacción;



La información de las propiedades termoquímicas que se encuentra en la tabla(3.1) ayuda a predecir que, aunque ambas trayectorias son espontáneas, la trayectoria 1 está más favorecida termodinámicamente que la trayectoria 2. Es posible intro-

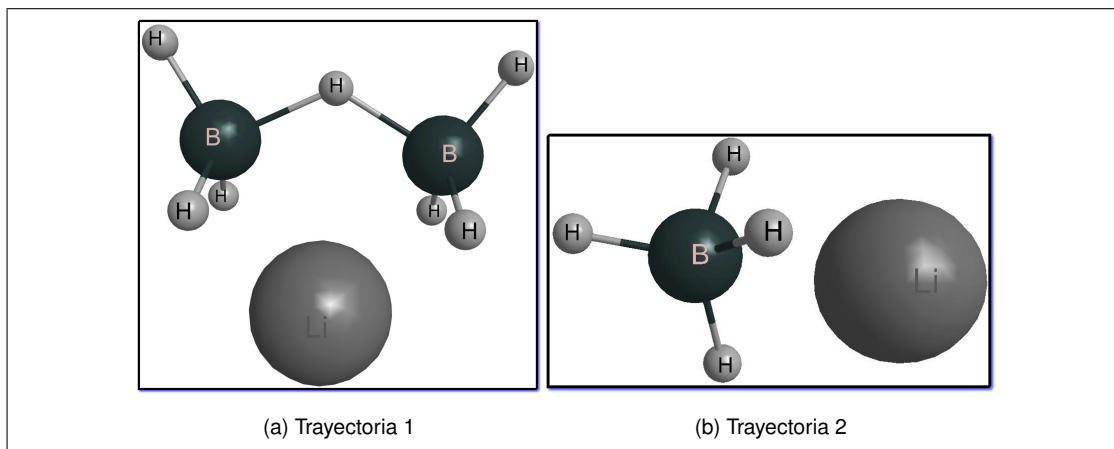
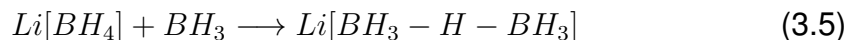


Figura 3.4: Estados finales, para posibles dos ángulos de colisión. a) Producto de reacción etiquetada trayectoria 1, b) Producto de reacción etiquetada trayectoria 2.

ducir una segunda reacción dentro de la trayectoria 2; si el BH_3 colisiona con una molécula de $Li[BH_4]$ y se lleva a cabo la siguiente reacción:



Utilizando los datos de la tabla(3.1), se manifiesta que esta segunda reacción también tiene carácter de espontaneidad ya que su energía libre de Gibbs de reacción es negativa. El hecho de que las dos trayectorias den como resultado un mismo

producto o mínimo de estructura, favorece nuestra conclusión de que la molécula aducto es un mínimo verdadero de energía.

Con la figura 3.5 se muestra un resumen de las reacciones de esta primera etapa y su ciclo termodinámico de energías libres de Gibbs. Los valores son de los cálculos utilizando el nivel de teoría M06-2X.

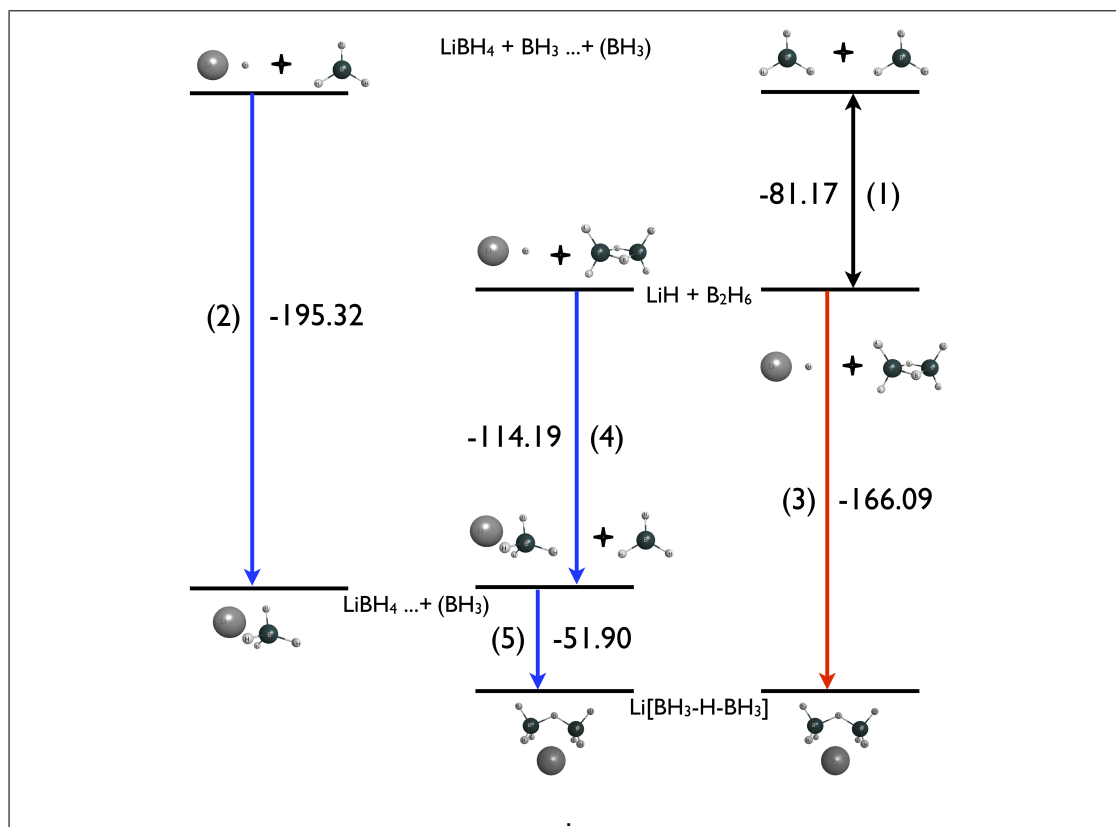


Figura 3.5: Resumen del proceso termoquímico en la tabla (3.1) para las energías libre de Gibbs (ΔG , kJ/mol). Los datos fueron calculados con DFT/M06-2X. Los números de reacción corresponden a los de la tabla (3.1)

Al llevar a cabo una dinámica molecular Born-Oppenheimer para simular esta primera etapa de formación se observa (por definición una BOMD llegará a un estado de mínima energía cuando el sistema llegue a un equilibrio real) que para ambas trayectorias el mínimo global es un compuesto tipo aducto $Li[BH_3-H-BH_3]$ y que además es termodinámicamente estable a temperatura ambiente.

En la dinámica molecular Born-Oppenheimer que se observa en la figura 3.6 que la trayectoria trayectoria llega a un mínimo global ya que la ventana de variación

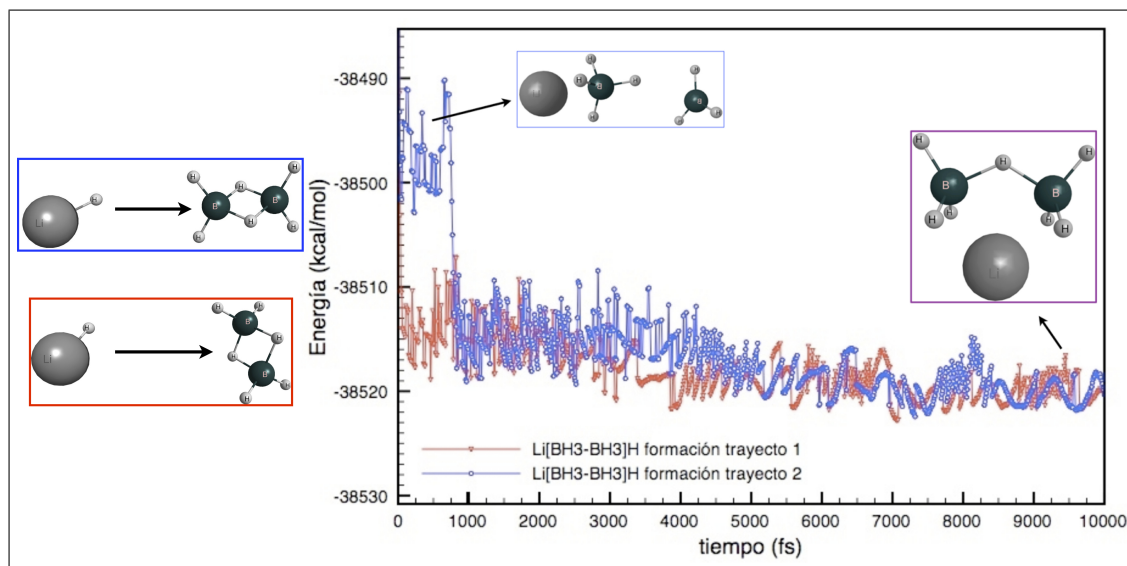


Figura 3.6: Trayectorias de energía en función de tiempo, calculadas en la dinámica molecular Born Oppenheimer ($kcal/mol$) para la formación del aducto mediante las trayectorias (1) azul y (2) rojo. Las geometrías iniciales se muestran en la figura. Los cálculos de SCF fueron calculados con DFT/M06-2X.

de la energía es solamente de $5kcal/mol$ y que podría ser considerado como un equilibrio. Estas variaciones en la ventana de energía suceden debido a los grados de libertad que presenta la molécula en estudio, si la molécula posee un mayor número de grados de libertad la ventana de energía tendrá una mayor variación. Aunque la tendencia que muestra la dinámica molecular es de que no existe una fuerza a temperatura ambiente que rompa con esta estructura tipo aducto.

3.3. Aducto

Como conclusión de un primer paso en la etapa de nucleación, se obtuvo una estructura tipo aducto $Li[BH_3 - H - BH_3]$. Para caracterizar a esta estructura inicial se trazó la densidad electrónica decorada mediante el potencial electrostático, lo cual llevó, como primer indicio, a pensar en que había diferentes ambientes químicos dependiendo de en dónde se localizara la molécula de hidrógeno en el compuesto. Los diferentes ambientes químicos se pueden ver claramente en la figura (3.7). El hidrógeno que forma parte del aducto muestra un carácter mucho más ácido que los otros hidrógenos en la molécula.

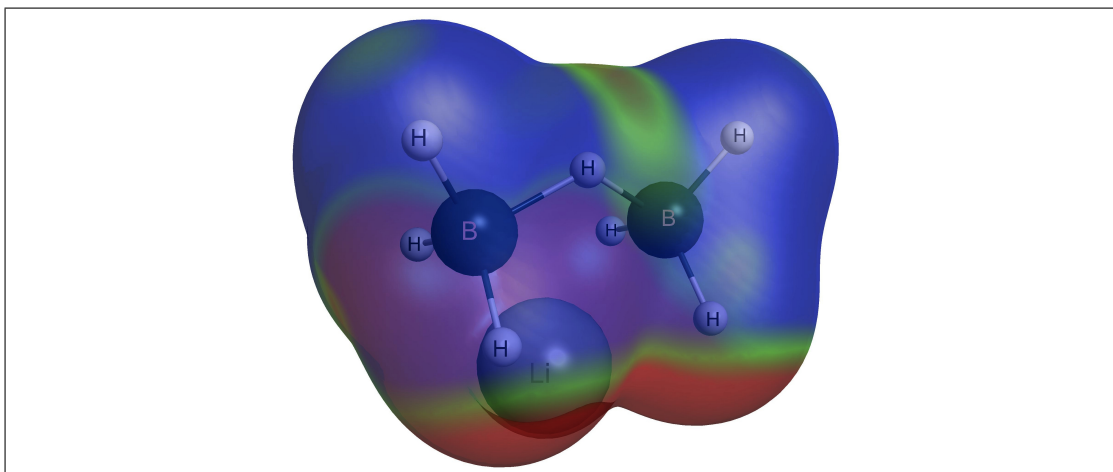


Figura 3.7: Se trazó la densidad electrónica (ρ corte $=5 \times 10^{-3} \text{ua}^{-3}$) decorada mediante el potencial electrostático (valor máximo de azul, en 10^{-2}ua) para el aducto.

Para poder caracterizar mejor a los diferentes hidrógenos que se aprecian en la estructura $Li[BH_3 - H - BH_3]$ se puede calcular la energía de sitio de hidrógeno [46, 48], mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta E_{\text{sitio}} = \left(E_{\text{vac}} + \frac{1}{2} E_{H\text{mol}} \right) - E_{\text{nano}} \quad (3.6)$$

En donde E_{vac} es la energía del compuesto con un sitio vacante de hidrógeno, $E_{H\text{mol}}$ es el valor de la energía de la molécula de hidrógeno y E_{nano} es el valor de la energía electrónica del nanocompuesto. Los cálculos de estos da valores de energía de 2.24 eV y 2.26 eV para los hidrógenos que se observan con un enlace más covalente y con una diferencia de energía de 0.16 eV/H [?] con respecto al hidrógeno que forma parte del enlace puenteado. Esta magnitud de energía es muy cercana a la encontrada para el hidrógeno en la molécula de diborano.

A continuación se muestra un diagrama esquemático de los orbitales moleculares de la estructura tipo aducto obtenida de la primera etapa. En este diagrama de la figura (3.8) se muestra que los orbitales del litio no forman parte importante en los enlaces de la molécula, esto puede ser atribuido al carácter iónico o de contracarga que desempeña el átomo de litio en la molécula. La energía para el gap de banda entre el HOMO y el LUMO es de 8.76 eV, este valor es consistente con el reportado en otros trabajos como los de Vajeeston [53] y Orgaz [54] que reportan valores de entre 5.5 y 7.0 eV para borohidruros alcalinos sólidos. Aunque el valor 8.76 eV es considerablemente más alto sirve como referencia y mantiene el carácter de aislante de los compuestos. Como se observa en los trabajos mencionados es

normal que a medida que crece el sistema desde moléculas, nanocúmulos, hasta llegar al sólido extendido la naturaleza del gap energético es de cerrarse debido al aumento en la densidad de población electrónica en los orbitales moleculares del sistema.

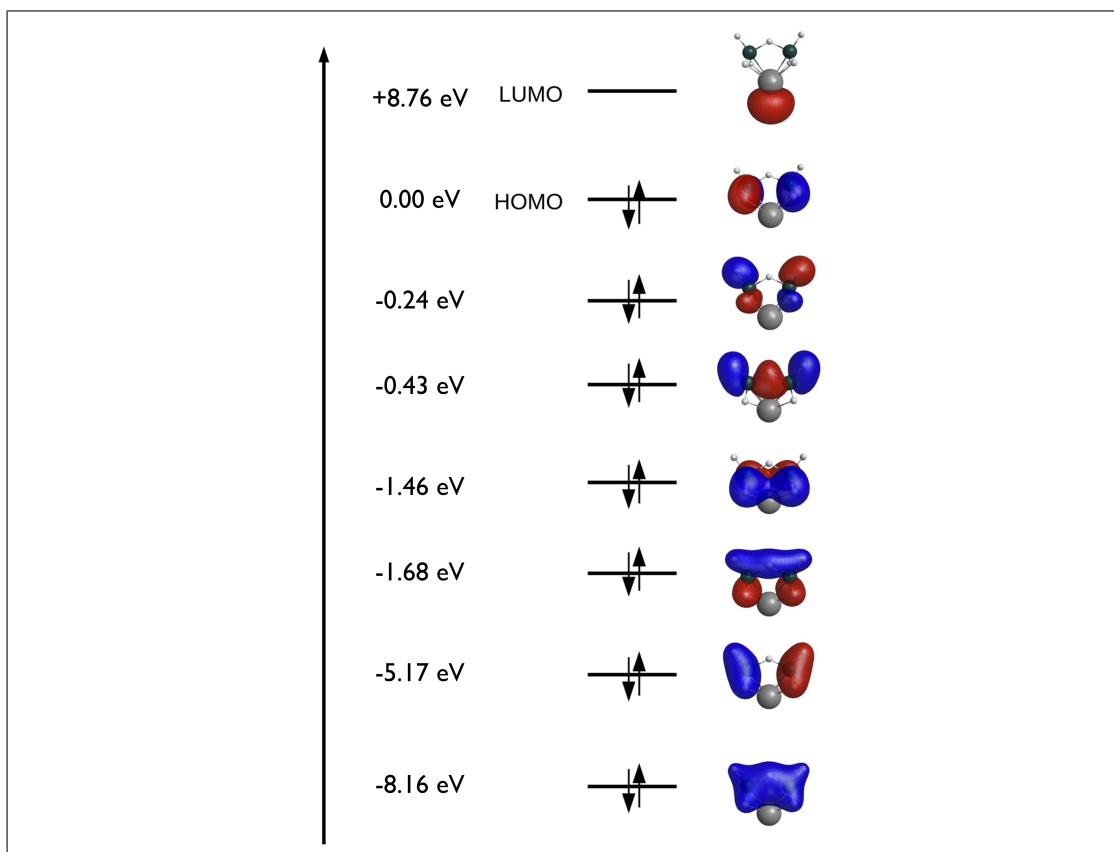


Figura 3.8: Diagrama esquemático de los orbitales moleculares para el aducto $Li[BH_3 - H - BH_3]$, mostrando las energías relativas de los estados electrónicos relativos al HOMO. También se muestran dibujados los orbitales moleculares.

De los resultados obtenidos se puede afirmar que para este tipo de hidruros, borohidruros ligeros, no es posible la idea de enlaces covalentes normales del tipo dos centros dos electrones $[2c - 2e]$. Ya que estos compuestos no tienen enlaces covalentes normales es importante reconocer enlaces del tipo tres centros dos electrones $[3c - 2e]$ [44, 45]. Describir este tipo de enlace implica que tres átomos proveen de tres orbitales, formando uno de enlace y dos de antienlace, para que los dos electrones involucrados en el enlace ocupen el orbital de enlace.

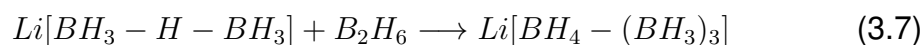
En los compuestos de hidruro de boro se pueden identificar dos tipos de enlace $[3c - 2e]$. El primero es un puente de hidrógeno, en el cual dos átomos de boro son restringidos a un mismo átomo de hidrógeno para formar la estructura que asemeja a un puente. Este tipo de enlace requiere orbitales tipo p de los dos átomos de boro y un orbital tipo s del átomo de hidrógeno para formar un puente con el átomo de hidrógeno.

El segundo tipo de enlace $[3c - 2e]$ se le llama puente de boro, en donde el enlace requiere de cualquier orbital de los tres átomos de boro. Los átomos de boro en este enlace llamado puente de boro, puede tener dos tipos de arreglos. El primer tipo de arreglo, es cuando cada átomo de boro está enlazado a los otros dos átomos, entrelazados en una cara triangular involucrando unos orbitales híbridos sp^3 de cada uno de los boros y el segundo arreglo involucra dos átomos de boro cuyos orbitales atómicos sp^3 están enlazados por medio de un ángulo recto a un orbital atómico p del átomo de boro que ocupa el centro.

3.4. Crecimiento del Aducto

Después de esta primera etapa se puede valorar el medio de reacción tomando en cuenta las posibles especies químicas que puedan tomar parte en esta segunda etapa y poder entender cómo crecerían este tipo de arreglos nanoestructurados. Esta segunda etapa puede ser resumida en un diagrama de reacciones las cuales serán descritas en esta parte del capítulo.

Por lo que para esta segunda etapa se pueden plantear las siguientes condiciones; un medio de reacción rico en diborano y el suficiente producto ($Li[BH_3 - H - BH_3]$) producido en la primera etapa. Entonces una posible reacción sería:



En la cual se forma un producto donde los átomos de boro forman una estructura tipo nido o jaula. Al optimizar esta estructura y calcular su hessiano, se entiende que es una estructura de mínima energía y estable electrónicamente. Aunque al evaluar sus propiedades termoquímicas se descubre que esta reacción es altamente desfavorecida, ya que su valor de energía libre de Gibbs de reacción es positivo por lo que no es una reacción espontánea.

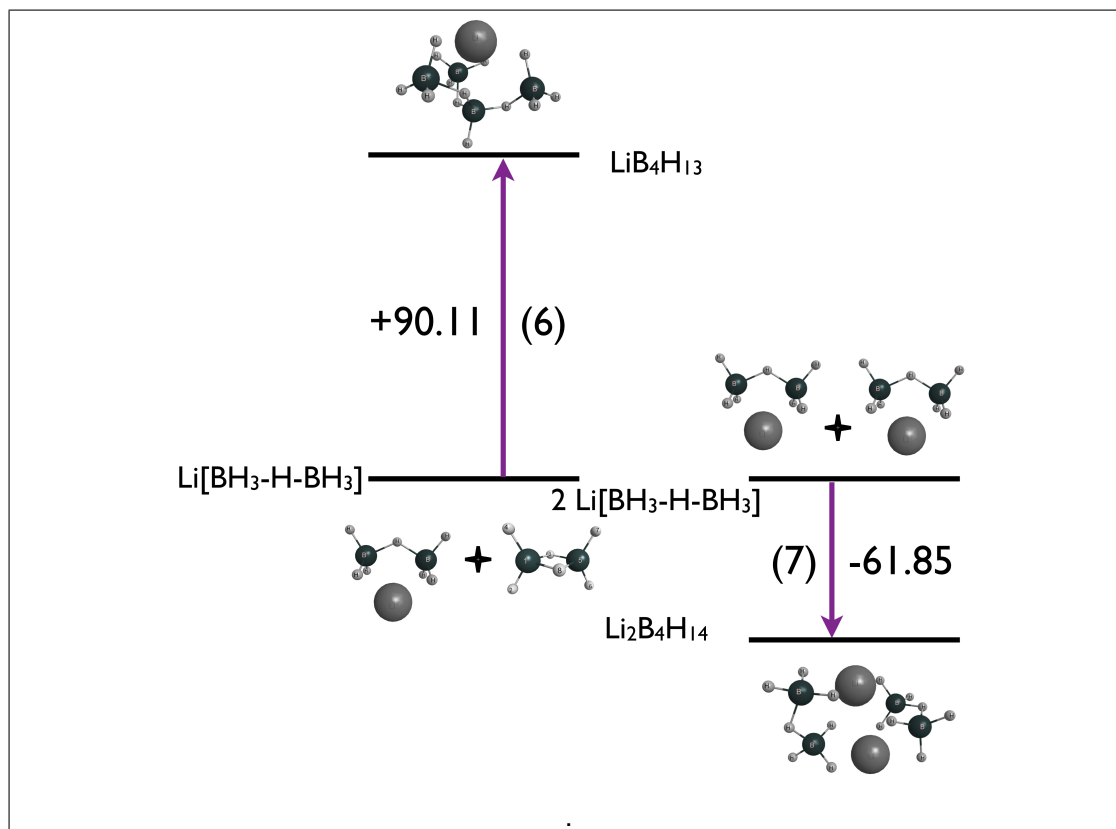


Figura 3.9: Resumen del proceso termoquímico en la tabla (3.1) para las energías libre de Gibbs (ΔG , kJ/mol). Los datos fueron calculados con DFT/M06-2X. Los números de reacción corresponden a los de la tabla (3.1)

Al llevar a cabo una dinámica molecular Born-Oppenheimer del producto obtenido para esta trayectoria se observa que es un mínimo global ya que la ventana de variación de la energía es solamente de 10 kcal/mol , que podría ser considerado como un equilibrio. La tendencia que muestra la dinámica molecular es de que no existe una fuerza a temperatura ambiente que rompa con la estructura tipo jaula, que se obtuvo de ésta trayectoria 4. También se trazó la densidad electrónica decorada mediante el potencial electrostático de la molécula tipo jaula. En este mapeo también se observa claramente el carácter ácido de los hidrógenos puenteados, a comparación de los hidrógenos con carácter básico característico del tipo de enlace altamente covalente que se forma en este tipo de hidruros complejos (ver figura 3.12). Utilizando la misma evaluación del medio de la reacción es posible idear una segunda propuesta en la cual las condiciones implican que se haya formado mucho producto durante la primera etapa del proceso y que probablemente un aducto se

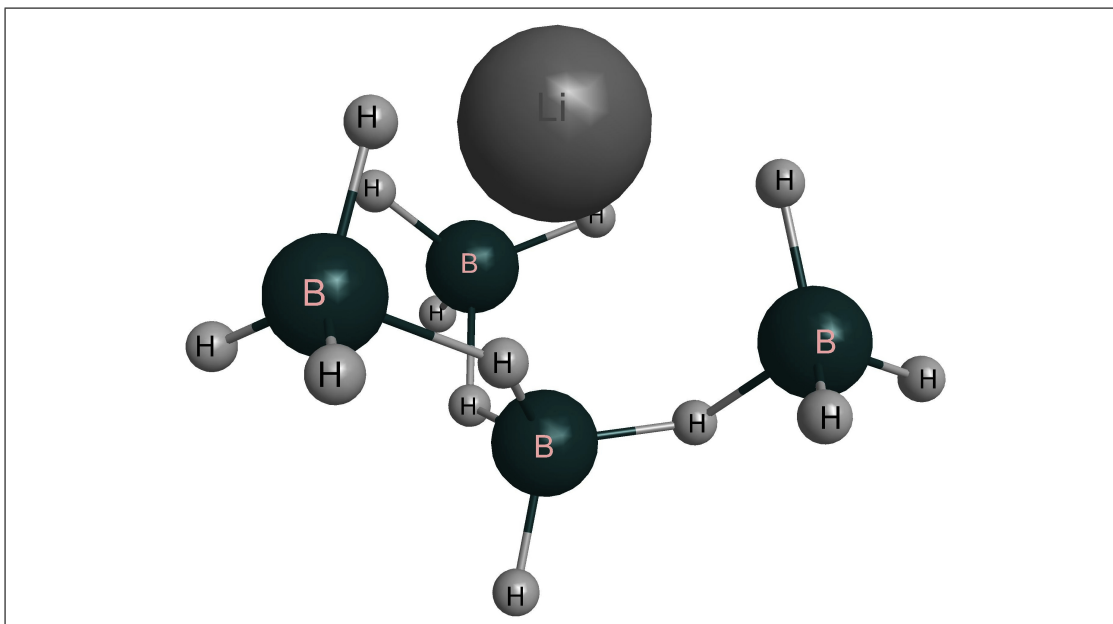


Figura 3.10: Estado final, mínimo estructural de energía para trayectoria 4, estructura tipo *jaula* para posible segunda etapa. Cálculo de optimización con nivel de energía DFT/M06-2X.

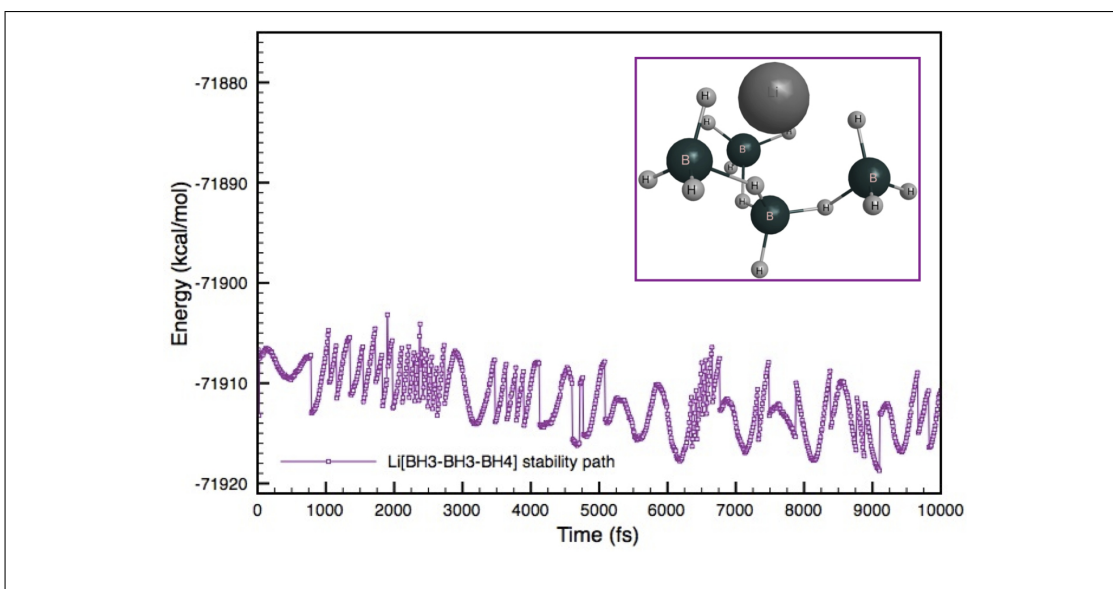


Figura 3.11: Trayectorias de energía en función de tiempo, calculadas en la dinámica molecular Born Oppenheimer ($Kcal/mol$) para el producto $Li[BH_4(BH_3)_3]$, de la trayectoria (4). La geometría se muestra en la figura(3.10). Los cálculos de SCF fueron calculados con DFT/M06-2X.

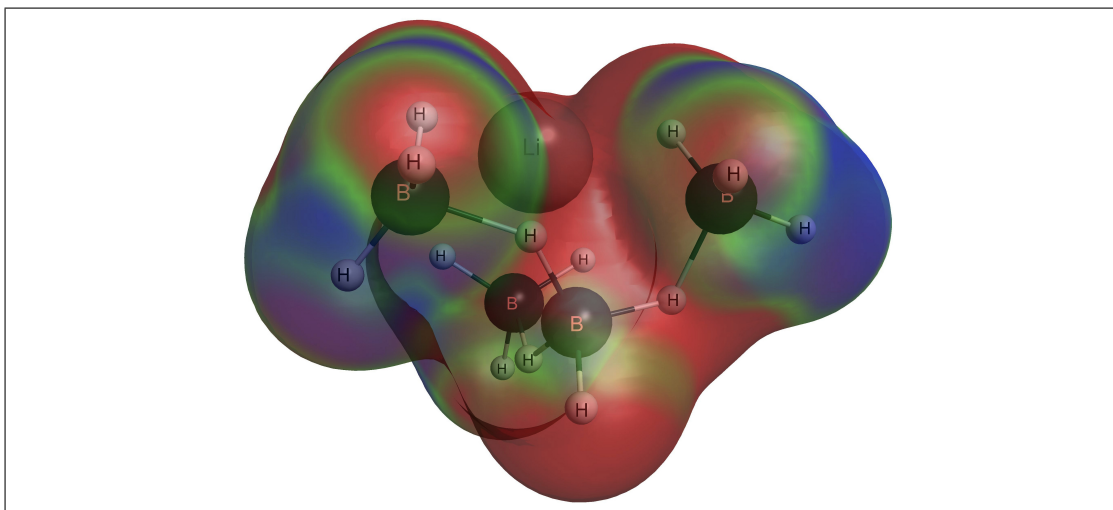
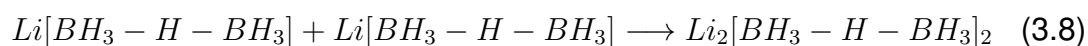


Figura 3.12: Se trazó la densidad electrónica (ρ corte = $5 \times 10^{-3} \text{ua}^{-3}$) decorada mediante el potencial electrostático (valor máximo de azul, en 10^{-2} unidades atómicas) para el compuesto $\text{Li}[\text{BH}_4(\text{BH}_3)_3]$ de la trayectoria 4.

encuentre en la presencia de otro aducto, resumido en la siguiente reacción:



Al llevar a cabo una optimización local de estructura electrónica para la tra-

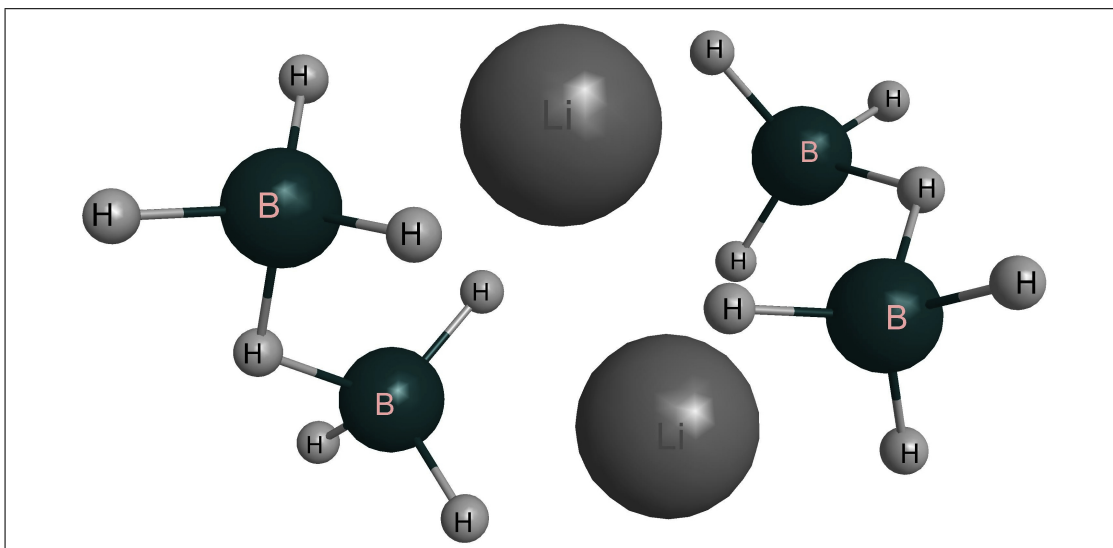


Figura 3.13: Estado final para trayectoria 5. Cálculo de optimización con nivel de energía DFT/M06-2X.

yectoria 5, se obtiene un mínimo estructural (figura 3.13). La reacción, como se

observa en la tabla (3.1), es una reacción favorecida termodinámicamente. El valor de energía libre de Gibbs para la reacción es negativo, lo que indica que es una reacción espontánea. La molécula en sí parece dos unidades del aducto, aunque la posición de los átomos de litio corresponde al centro de la molécula estabilizando la carga de las unidades y las unidades del aducto $[BH_3 - H - BH_3]$ muestran diferente simetría con respecto a cada uno. Ésto, indicaría que se trata de una molécula nueva y no de dos unidades de aductos unidos mediante un enlace electrostático del tipo débil.

También se llevó a cabo una dinámica molecular de la estructura obtenida de la reacción etiquetada como trayectoria 5. La dinámica muestra una ventana de energía similar a la mostrada en la figura (3.11), la cual es un intervalo de 10kcal/mol , lo que hace suponer de que se encuentra en una estructura de mínima energía. De igual manera que en la figura (3.12), al mapear la densidad electrónica de la

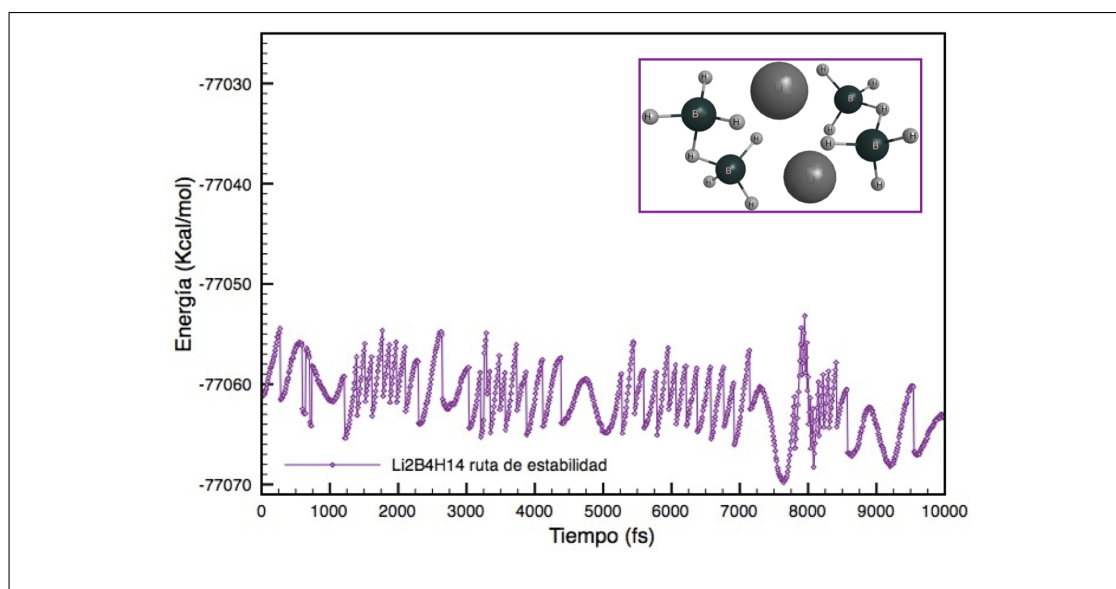


Figura 3.14: Trayectorias de energía en función de tiempo, calculadas en la dinámica molecular Born Oppenheimer ($Kcal/mol$) para el producto $Li_2[BH_3 - H - BH_3]_2$, de la trayectoria (5). La geometría inicial se muestra en la figura(3.13). Los cálculos de SCF fueron calculados con DFT/M06-2X.

molécula, se observa el carácter ácido de los hidrógenos puenteados, aunque debido al tamaño tan pequeño de estas estructuras obtenidas, todavía no se logran apreciar efectos debido al bulto. Debido a que seguramente se presente un medio de reacción rico en diborano la primera ruta (trayectoria 4) sería la más esperada. Aunque, la primera ruta no es espontánea y la segunda ruta si es espontánea, estos descriptores solo indican una estabilidad relativa a las reacciones propuestas en

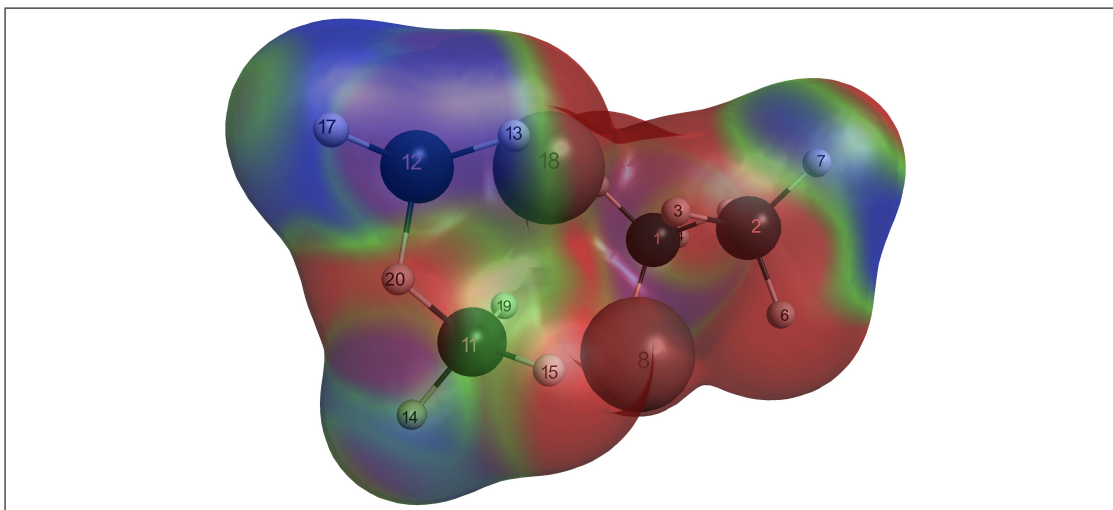


Figura 3.15: Se trazó la densidad electrónica (ρ corte = $5 \times 10^{-3} \text{ua}^{-3}$) decorada mediante el potencial electrostático (valor máximo de azul, en 10^{-2} unidades atómicas) para el compuesto $Li_2[BH_3 - H - BH_3]_2$ de la trayectoria 5.

este trabajo. Se podrían proponer las condiciones adecuadas para que la segunda ruta de reacción (trayectoria 4) sea más propensa a realizarse, lo que llevaría a la formación del producto $Li_2[BH_3 - H - BH_3]_2$ presentado en la figura(3.13). El cual basado en estos descriptores tiene un mayor carácter de espontaneidad.

En este trabajo, como se muestra se obtienen diferentes estructuras de borohidruros de litio las cuales poseen mucho más átomos de hidrógeno que en los anteriores estudios y siguiendo las reglas topológicas para compuestos de borohidruros [44, 45], señalan que tanto los enlaces $B - H$ terminales como los que forman parte de los puentes de hidrógeno tienen prioridad para formar los orbitales moleculares. Si los orbitales moleculares son llenados por los enlaces $B - H$, no dejarán espacio para poder formar enlaces de puentes de boro los cuales son esenciales para la estructura interior de borohidruros grandes. En especial como los borohidruros que forman estructuras con base en el deltaedro, a los cuales además se les relaciona un tipo de aromaticidad en tres dimensiones que se usa para explicar parte de su estabilidad tan grande e inusual.

Las estructuras en este trabajo muestran que están estabilizadas, en su totalidad, por medio de enlaces $[3c - 2e]$ tipo puentes de hidrógeno. Como se muestra en la tabla (3.1) termodinámicamente no es favorable la reacción para obtener LiB_4H_{13} , aunque es una estructura electrónicamente estable debido probablemente a su forma tipo jaula y enlaces $[3c - 2e]$ tipo puentes de hidrógeno que le

dan forma a la estructura.

Más importante aun es la estructura tipo aducto que se obtuvo $[BH_3 - H - BH_3]$, la cual es la estructura que muy posiblemente de la estabilidad electrónica para el producto de la primera etapa (figura 3.4) y el producto de la ruta alternativa de la segunda etapa (figura 3.6).

Se podría pensar en una estructura de borohidruro ligero, rica en hidrógeno, la cual estuviera estabilizada por enlaces $[3c - 2e]$ tipo puentes de hidrógeno y al ser termodisociada libere el hidrógeno extra para formar enlaces $[3c - 2e]$ tipo puentes de boro, los cuales suelen crear estructuras mucho más estables.

Es importante resaltar también que la estequiometría de los productos obtenidos no presenta similitud con la estequiometría del producto de bulto $LiBH_4$. Lo que significa que al estudiar compuestos nanoestructurados, su estequiometría no está restringida a la estequiometría mesoscópica o macroscópica del compuesto.

Capítulo 4

Conclusiones

- Proponemos las etapas iniciales del proceso de nucleación de nano compuestos de borohidruros ligeros. Utilizamos como propuesta una reacción en fase gaseosa, libre de solvente y como reactivos iniciales: borano, en su forma estable de diborano, e hidruro de litio.
- Como pensamos en un principio, no existe una razón para predisponer que la estequiometría final de un cúmulo nano estructurado de borohidruro ligero, cuyos elementos son $Li : B : H$, tendría que exhibir la relación 1:1:4, como se muestra en el bulto del sólido. Diferentes estudios, como el de Ohba et al., muestran que existe la posibilidad de diferentes estequiometrias para cristales macroscópicos que van desde la relación 1:3:8 hasta 1:6:6. Lo cual contribuye como fundamento para debatir el uso de estequiometrías fijas en la construcción de nano compuestos para que éstos reflejen la relación estequiométrica que existe en el sólido extendido.
- En este trabajo encontramos estructuras ricas en hidrógeno. Además obtuvimos que el principal mecanismo de estabilidad, en estos compuestos, está relacionado con la formación de enlaces $[3c-2e]$ del tipo puentes de hidrógeno. Los cuales presentan una estructura unitaria tipo aducto de $[BH_3-H-BH_3]$.
- Calculamos valores de energía para los sitios de hidrógeno calculados y con ayuda de las imágenes del mapeo de MEP en las estructuras finales, pudimos observar diferentes ambientes de enlace $B-H$. Estas diferencias en las energías de enlace entre el hidrógeno y los demás elementos del sistema, po-

dría ser de gran utilidad en la obtención de materiales que liberen hidrógeno a una menor temperatura y mejores cinéticas para la liberación de hidrógeno.

- El estudio de estas etapas iniciales podría servir como estrategia para la búsqueda de nano estructuras ricas en hidrógeno, con temperaturas, presiones y cinéticas óptimas de desorción para su aplicación comercial.

Bibliografía

- [1] www.hydrogen.energy.gov, U.S. Department of Energy: Hydrogen Program. (2010).
- [2] Imagen de Toyota, 33rd Tokyo Motor Show, (1999).
- [3] Schlapbach L. and Züttel A., *Nature* 414, 353 (2010).
- [4] International Organization for Standardization ISO 11439:2000, (2000).
- [5] American National Standards Institute ANSI NGV2, (2007).
- [6] Sinke G.C., Walker L.C., Oetting F.L., Stull D.R., *J. Chem. Phys.* 47, 2759 (1967).
- [7] Ashby E.C., Brendel G.J., Redman H.E., *Inorg. Chem.* 2, 499 (1963).
- [8] Dymova T.N., Eliseeva N.G., Bakum S.I., Dergachev Y.M., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 215, 1369 (1974).
- [9] Dafert F.W., Miklanz R., *Manotsh. Chem.* 31, 981 (1910).
- [10] Senker J., Jacobs H., Muller M., Press W., Mayer H.M., Ibberson R.M., *Allg. Chem.* 625, 2025 (1999).
- [11] Luo W.F., *J. Alloy. Compd.* 381, 284 (2004).
- [12] Nakamori Y., Kitahara G., Orimo S., *J. Power Sources* 138, 309 (2004).
- [13] Osborn W., Markmaitree T., Shaw L.L., *J. Power Sources* 172, 376 (2007).
- [14] Neiner D., Karkamkar A., Linehan J.C., Arey B., Autrey T., Kauzlarich S.M., *J. Phys. Chem. C* 113, 1098 (2009).
- [15] Mao J.F., Yu X.B., Guo Z.P., Liu H.K., Wu Z., Ni J., *J. Alloys Comp.* 479, 619 (2009).
- [16] Vajo J. J., Salguero T.T., Gross A.F., Skeith S.L. and Olson G.L., *Alloys Compounds* 446, 409 (2007).

- [17] A.F. Gross, J.J. Vajo, S.L.V. Atta and G.L. Olson, *J. Phys. Chem. C* 112, 5651 (2008).
- [18] Züttel A., Rentsch S., Fischer P., Wenger P., Sudan P., Mauron Ph., Emme-
negger Ch., *J. Alloys Comp.* 356, 515 (2003).
- [19] Au M., Jurgensen A., Spencer W., Anton D., Pinkerton F., Hwang S.J., et
al., *J Phys. Chem. C* 112, 1866 (2008).
- [20] Huwang S.J., Bowman Jr. R., Reiter J., Rijssenbeek J., Soloveichik G., Zhao
J.C., et al., *J Phys Chem C* 112, 3164 (2008).
- [21] Yang J., Sudik A., Wolverton C. and Siegelw D. J., *Chem. Soc. Rev.* 39, 656
(2009).
- [22] P. Vajeeston, P. Ravindran and H. Fjellvåg, *Nanotechnology* 20, 275704
(2009).
- [23] E. K. Yildirim and Z. B. Güvenc, *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 4797 (2009).
- [24] N. Ohba, K. Miwa, M. Aoki, T. Noritake, S.-I. Towata, Y. Nakamori, S.-I.
Orimo, A. Züttel, *Phys. Rev.* 74, 075110 (2006).
- [25] H. Okamoto, *Bulletin of Alloy Phase Diagram* 10, 230 (1989), H. B. Borgstedt,
J. Phase Equilibria 24, 572 (2003)
- [26] K. Miwa, N. Ohba, S.-I. Towata, Y. Nakamori and S.-I. Orimo, *Phys. Rev. B*
69, 245120 (2004)
- [27] O. Friedrichs, J.W. Kim, A. Remhof, D. Wallacher, A. Hoser, Y.W. Cho,
K.H. Oh and A. Züttel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 4600 (2010).
- [28] Wang H., Wu W., Lu T., Wang X., Ge F., Cao L., Bai L., Dai Y., *Materials*
Letters 64, 320 (2010).
- [29] Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen
J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M.,
Montgomery J.A., *J. Comput. Chem.* 14, 1347 (1993).
- [30] Levine I. N., *Química Cuántica*, Pearson Educación S.A. Madrid. Inc. (2001).
- [31] Mller Chr. and Plesset M. S., *Phys. Rev.* 46, 618 (1934).
- [32] Perdew J.P., Ruzsinszky A., Tao J., Staroverov V.N., Scuseria G.E., Csonka
G.I., *J. Chem. Phys.* 123, 062201 (2005).
- [33] Hohenberg P., Kohn W., *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).

- [34] Koch W., Holthausen M. C., A chemist's guide to density functional theory. Wiley-VCH. Inc. (2001).
- [35] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., Physical Review Letters 77, 3865 (1996).
- [36] Zhao Y. and Truhlar D. G., Acc. Chem Res 41, 157 (2008).
- [37] Godbout N., Salahub D. R., Andzelm J., and Wimmer E., Can. J. Chem. 70, 560 (1992).
- [38] Atkins P., Physical Chemistry, Oxford University Press U.K., Inc. (2002).
- [39] Marx D. and Hutter J., Ab Initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation, Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry. J. Gro-tendorst (Ed.) Jülich, NIC Series, Inc. (2000).
- [40] Doltsinis N. L., Molecular Dynamics Beyond the Born–Oppenheimer Ap-proximation: Mixed Quantum–Classical Approaches. J. Grotendorst (Ed.) Jülich, NIC Series, Inc. (2006).
- [41] Leach R. A., Molecular Modelling, Principles and Applications. Pearson Edu-cation Limited. (2001).
- [42] Godbout N., Salahub D. R., Andzelm J., and Wimmer E., Can. J. Chem. 70, 560 (1992).
- [43] Atkins P., Physical Chemistry, Oxford University Press U.K., Inc. (2002).
- [44] King R.B., Journal of Organometallic Chemistry 635, 75 (2001).
- [45] K. Wade, Electron Deficient Compounds, Appleton- Century-Crofts Great Britain, Inc.(1971).
- [46] Orgaz E. and Aburto A., J. Chem. Phys. 125, 144708 (2006).
- [47] Orgaz E., Phys. Rev. B 76, 153105 (2007).
- [48] Orgaz E. and Aburto A., J. Phys. Chem. C 112, 15586 (2008).
- [49] Bogdenovic B., Schwickardi, J. Alloys Comp. 253-254, 1 (1997).
- [50] Dymova T.N., Eliseeva N.G., Bakum S.I., Dergachev Y.M., Doklady Akad. Nauk. SSSR 215, 1369 (1974).
- [51] Shore S.G., Parry R.W., J. Am. Chem. Soc. 77, 6084 (1955).
- [52] Liu Y., Zhong K., Gao M., Wang J., Pan H., Wang Q., Chem. Mater. 20, 3521 (2008).

- [53] Vajeeston P., Ravindran P., Kjekshus A., Fjellvag H., *Journal of Alloys and Compounds* 387, 97 (2005).
- [54] Orgaz E., Membrillo A., Castañeda R., Aburto A., *Journal of Alloys and Compounds* 404, 176 (2005).