



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO DE LA IRREGULARIDAD DEL CRITERIO DE  
WESTLAKE DE LA INTERACCIÓN H---H, EN HIDRUROS  
INTERMETÁLICOS DEL TIPO  $\text{LaNiInH}_{4/3}$**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO**

**PRESENTA:**

**MARTHA VIANEY SALAS AGUILAR**



**MÉXICO, D.F.**

**AÑO 2013**



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 BAQUÉ**

**1er. SUPLENTE: FERNANDO COLMENARES LANDÍN**

**2° SUPLENTE: ANGELICA ESTRELLA RAMOS PEÑA**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA, EDIFICIO B ÁREA DE  
POSGRADO FACULTAD DE QUÍMICA**

**ASESOR DEL TEMA:**

**DR. LUIS EMILIO ORGAZ BAQUÉ**

**SUSTENTANTE (S):**

**MARTHA VIANEY SALAS AGUILAR**

*“Un experto es una persona que ha cometido todos los errores que se pueden cometer en un determinado campo” .*

*Niels Bohr*

## ÍNDICE

	Página
<b>1.-<u>INTRODUCCIÓN</u></b>	
1.1 Hidrógeno como combustible sustentable .....	1
1.2 Teoría, modelado y simulación de materiales .....	2
1.3 Hidruros metálicos y el caso de $\text{LaNiInH}_{4/3}$ .....	2
<b>2.- <u>METODOLOGÍA</u></b>	
2.1 Teoría del funcional de la densidad .....	10
2.2 Teoría de átomos en moléculas .....	18
<b>3.- <u>RESULTADOS</u></b>	
3.1 $\text{H}_2$ molecular y el anión $\text{H}_2^-$ .....	24
3.2 Hidruro de níquel .....	29
3.3 Existencia de una interacción de atracción en hidruros metálicos del tipo $\text{LaNiInH}_{4/3}$ .....	32
<b>4.- <u>CONCLUSIONES</u></b>	40
<b><u>BIBLIOGRAFÍA</u></b>	

## RESUMEN

El siglo XX deja al XXI y posteriores un desgaste en las reservas de carbón, petróleo y gas, pero sobre todo una carga de agresiones ambientales muy apreciables en algunos casos. Sin embargo, deja también avances extraordinarios en muchos campos, y sin duda la investigación en energías renovables para el beneficio ambiental causará gran impacto.

Un ejemplo de esto es el uso de hidrógeno como combustible. Su principal ventaja es que su combustión produce solo agua, lo que significa que no emite gases de efecto invernadero, como ocurre con los combustibles fósiles e incluso con la biomasa. Esto le hace particularmente apropiado para sustituir a los derivados del petróleo. A diferencia de los combustibles como el gas natural y la gasolina, el hidrógeno tiene que producirse, por lo que no es un combustible sino un vector energético.

Por la misma razón de que el hidrógeno es un vector energético, sólo puede considerarse limpio si proviene a su vez de fuentes de energía limpias. Dado que los principales sistemas de producción de hidrógeno, lo generan en su estado gaseoso, almacenarlo en dicho estado o en estado líquido, tiene altos costos de energía.

Una forma de evitar estos costos es a través de almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos. La investigación de hidruros metálicos ha dado lugar a ciertas reglas empíricas como por ejemplo las reglas de Westlake. Una de estas reglas indica que la distancia de los hidruros (H—H) debe ser mayor a 2.1 Å. Sin embargo hidruros como  $\text{LaNiInH}_{4/3}$ , tienen una separación de 1.475 Å.

Para conocer la causa que origina la irregularidad de la regla de Westlake. Ésta investigación se centró en estudiar la interacción H---H en el hidruro metálico  $\text{LaNiInH}_{4/3}$ , mediante teoría de funcionales de la densidad y teoría de átomos en moléculas.

El trabajo de tesis se realizó en el Departamento de Física y Química Teórica en la Facultad de Química de la UNAM, bajo la asesoría del Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué.

El trabajo que se muestra a continuación se divide en cuatro capítulos. En el primero se abordan la importancia del hidrógeno como combustible, se explican las reglas de Westlake y se habla acerca del hidruro metálico  $\text{LaNiInH}_{4/3}$ . En el segundo capítulo se señala el marco teórico de nuestra investigación, que se basa en teoría de funcionales de la densidad y teoría de átomos en moléculas. En el tercer capítulo se habla de los resultados obtenidos, así como la discusión de los mismos. Finalmente en el cuarto y último capítulo se dan las conclusiones a las que llegamos a través de nuestros resultados obtenidos.

# CAPÍTULO 1

## Introducción

### 1.1 Hidrógeno como combustible sustentable.

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, y el tercero más abundante en la tierra. A pesar de ser un elemento abundante en la tierra menos del 1% se encuentra en forma de  $H_2$ . El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, moderadamente soluble en todos los disolventes a 298 K y un bar de presión se ajusta a la ley de los gases ideales. El enlace covalente en  $H_2$  es fuerte para ser un enlace sencillo en una molécula diatómica, que tiene una energía de enlace de  $-458$  kJ/mol y una distancia de enlace de  $0.75$  Å.

Una gran parte del hidrógeno se obtiene a partir de reformado de hidrocarburos. Este proceso se lleva a cabo usando combustibles fósiles en donde las cadenas de hidrocarburos reaccionan con  $H_2O$  a altas temperaturas formando  $H_2$  y  $CO_2$ . La disociación directa de  $H_2O$  requiere temperaturas por encima de los  $2000$  °C. Con catalizadores de paladio o rutenio se lleva a cabo con temperaturas cercanas a  $900$  °C [1]. Aún con el uso de catalizadores las temperaturas necesarias para llevar a cabo la disociación del  $H_2O$  implican un consumo tan elevado que hacen este método poco productivo y poco eficaz.

Una manera limpia de producir hidrógeno es por medio de la electrólisis del agua. Ésta se lleva a cabo usando celdas fotovoltaicas en combinación con luz solar. Una vez que se ha obtenido el hidrógeno, se considera una fuente de energía amigable con el medio ambiente. Sin embargo el adjetivo de amigable dependerá del tipo de energía primaria que se use para la electrólisis del agua, así como de la eficacia de la celda.

Hoy en día muchos científicos e ingenieros están convencidos de que el hidrógeno posee muchas ventajas físicas y químicas que lo harán un combustible importante en el futuro. Sobre todo porque el  $CO_2$  producido por las principales fuentes de

energía, es uno de los gases que más contribuye al efecto invernadero, en aproximadamente 85%. Esta es la razón por la que es necesario encontrar una fuente de energía alternativa. Aunque el hidrógeno no es en sí mismo una fuente de energía (debido a que no existen reservas de hidrógeno natural), tiene el potencial para ser usado como un portador de energía. Actualmente en el planeta se requieren grandes cantidades de energía. Para conseguir una producción eficiente de hidrógeno en grandes cantidades es necesario un esfuerzo intensivo por parte de la investigación básica y de la ingeniería.

### **1.2 Teoría, modelado y simulación de materiales.**

Para complementar los esfuerzos experimentales en la investigación del diseño y síntesis de nuevos materiales para la producción, almacenamiento y uso de hidrógeno es necesario un plan teórico. La ventaja del modelado teórico es que permite entender las reacciones químicas fundamentales de catálisis y procesos físicos, mecanismo de las reacciones de catálisis y, por último, el diseño del nuevo material. El diseño de nuevos materiales necesita de investigación básica que ayude a crear un conocimiento base en el desarrollo de estas áreas.

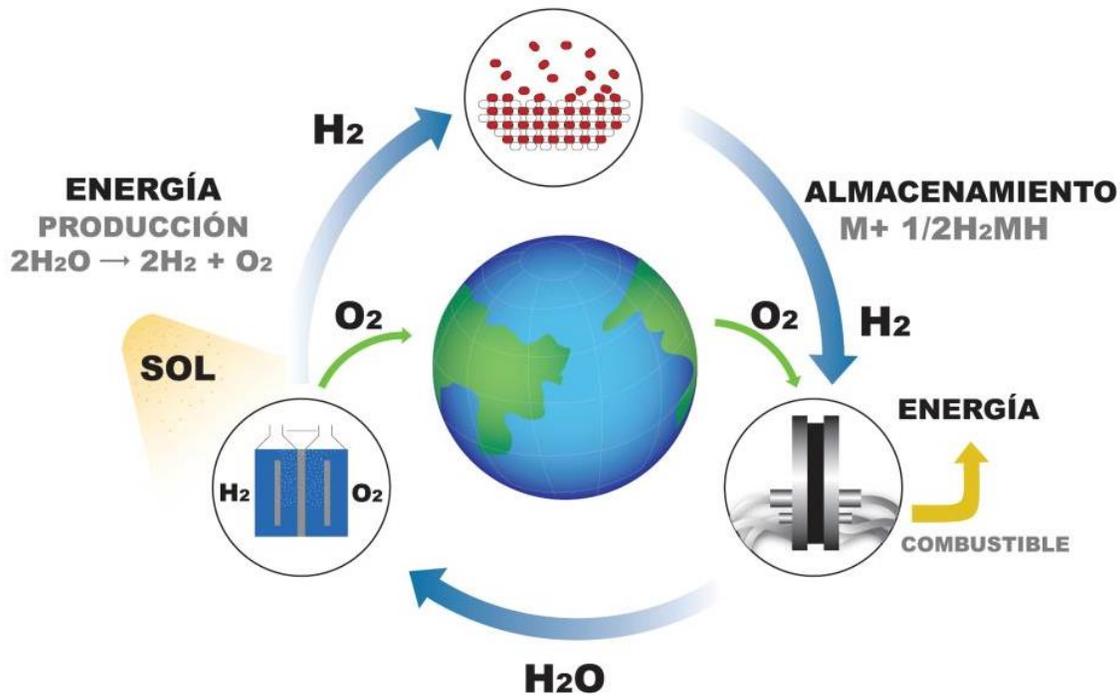
La unión de las herramientas experimentales y teóricas es fundamentalmente importante debido a que se pueden reducir costos y aumentar la efectividad en el diseño de nuevos materiales.

### **1.3 Hidruros metálicos y el caso de $\text{LaNi}_5\text{H}_{4.3}$**

El almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos es una forma de almacenamiento en estado sólido. En estos materiales el hidrógeno puede ser almacenado de forma reversible o irreversible. El almacenamiento de forma reversible quiere decir que el hidrógeno puede ser liberado por aumento de la temperatura a una presión adecuada, en forma irreversible debe ocurrir una reacción química del hidruro metálico con otra sustancia (agua) para la liberación del hidrógeno.

Hace aproximadamente cuatro décadas los materiales para el almacenamiento eran casi exclusivamente metales y aleaciones metálicas. En donde los átomos de hidrógeno pueden almacenarse y localizarse en sitios intersticiales octaédricos o tetraédricos. Los átomos de hidrógeno en estos sitios pueden recombinarse en la superficie para formar hidrógeno molecular para poder ser liberados a la fase gaseosa.

Desde el punto de vista tecnológico, el aspecto más importante de los hidruros metálicos es su uso como almacenador de hidrógeno. El hidrógeno es visto aquí como un posible sustituyente de los combustibles fósiles, lo que es de suma importancia en cuestión ambiental desde el punto de vista ambiental Figura 1.1



**Fig 1.1** Ciclo en el almacenamiento de hidrógeno

El almacenamiento y la liberación efectiva de hidrógeno, producen posibles aplicaciones del hidrógeno como energético. Estas aplicaciones se clasifican en sistemas de almacenamiento de hidrógeno fijas y móviles. Las segundas suelen ser más difíciles de lograr debido a que requieren condiciones especiales de almacenamiento, como presión, temperatura y volumen.

## Introducción

---

El almacenamiento de hidrógeno en estado sólido se refiere a hidrógeno en hidruros metálicos, en materiales químicos almacenadores, y en materiales nanoestructurados. El almacenamiento en hidruros metálicos es quizás el que más ventajas ofrece. Por ejemplo el hidrógeno puede ser liberado de forma reversible con el aumento o descenso de temperatura.

Un almacenamiento y liberación ideal de hidrógeno se lleva a cabo con temperaturas entre 0°C-100°C, presiones entre 1-10 bares y en la escala de tiempo adecuadas para aplicaciones de transporte. Sin embargo algunos materiales contienen enlaces de hidrógeno tan fuertes, que hacen que el hidrógeno no sea del todo recuperable. En los hidruros metálicos, el hidrógeno también puede ser almacenado de forma irreversible y suele ser liberado por medio de la reacción con otra sustancia por ejemplo agua.

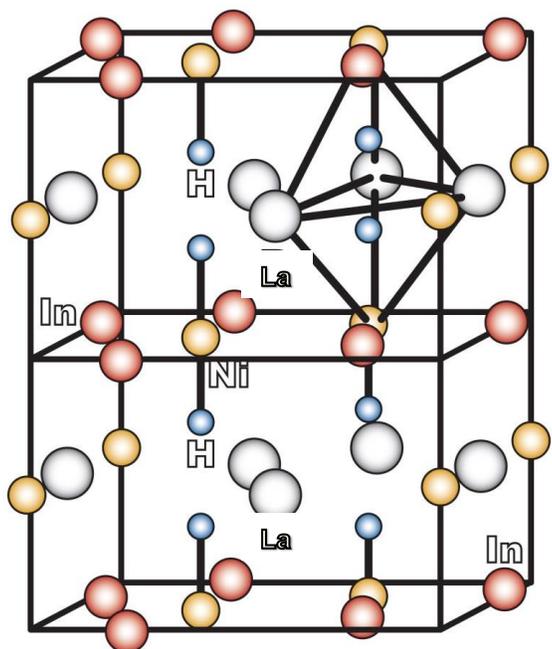
El desarrollo de nuevos materiales en estado sólido para el almacenamiento de hidrógeno, requiere de nuevos retos científicos. Estas investigaciones son fundamentales para entender la interacción del hidrógeno en estado sólido y así poder llevarnos al diseño de síntesis de nuevos materiales con mayor eficacia en el almacenamiento de hidrógeno.

La investigación que enfoca el almacenamiento de hidrógeno a través de hidruros metálicos, ha dado lugar a ciertas reglas empíricas. Un ejemplo de ellas, son las conocidas como reglas o criterios de Westlake [2]. Estos criterios indican las condiciones que se deben cumplir en un hidruro intersticial. El primer criterio indica que el tamaño del sitio intersticial ocupado por el hidrógeno, debe ser de un radio mayor a 0.4 Å. El segundo criterio impone una distancia de separación mínima entre átomos de hidrógeno. Esta distancia H-H debe ser mayor a 2.1 Å. El éxito de estos criterios reside en que son observados casi en la totalidad de los hidruros intermetálicos conocidos.

Con estos criterios, nosotros podemos predecir cuáles y cuántos sitios pueden ser ocupados por los átomos de hidrógenos en un hidruro intermetálico, y así poder

encontrar los potenciales intermetálicos y la máxima capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

Sin embargo, recientemente han sido caracterizados experimentalmente algunos hidruros intersticiales que no se ajustan a la regla de separación H-H, y presentan distancias de hasta 1.454 Å. Un ejemplo de estos hidruros es el  $\text{LaNiInH}_{4/3}$  [3]. La caracterización de este hidruro por difracción de rayos x nos muestra que tiene una estructura hexagonal compacta (figura 1.2), idealmente estaría representada por  $\text{La}_3\text{Ni}_3\text{In}_3\text{H}_4$ . La figura 1.2 muestra una bipirámide trigonal que la conforma un arreglo de  $\text{La}_3\text{Ni}_2$  y, cuyos hidrógenos se encuentran en el eje de simetría de los tetraedros que conforman la bipirámide trigonal. Los hidrógenos en la bipirámide trigonal a su vez se encuentran formando  $\text{NiH}_2$ . En este tipo de hidruro el hidrógeno ocupa un poco más del 90% de los sitios intersticiales disponibles para los átomos de hidrógeno, esto lo hace un hidruro ideal. Cabe señalar que en el hidruro se encuentran níqueles que no forman  $\text{NiH}_2$  y que se encuentran fuera de la bipirámide trigonal formando un arreglo  $\text{NiIn}_3$ .



**Fig1.2** Estructura cristalina del hidruro  $\text{LaNiInH}_{4/3}$  [2]  
*H (azul), Ni (amarillo), La (blanco), In (rojo). Esta celda no es una celda unitaria, sino una celda redundante*

## Introducción

---

Para tratar de justificar esta irregularidad del criterio de Westlake, que ocurre en hidruro metálico, han surgido una serie de propuestas. Ranvindran [4], calculó la distribución de carga de valencia en  $\text{LaNiInH}_{4/3}$ . Toma en cuenta que níquel e hidrógeno forman  $\text{NiH}_2$  como una molécula subunidad. Así propone que existe una transferencia de electrones del lantano, indio, y níquel hacia el hidrógeno, y que por lo tanto existe un considerable enlace iónico entre el níquel e hidrógeno.

Ranvindran explica que los hidrógenos dentro de la celda de  $\text{LaNiInH}_{4/3}$ , se encuentran interaccionando como una molécula  $\text{H}_2$  y que los electrones entran al orbital de antienlace  $\sigma^*$  y la interacción repulsiva aumenta. Según Ranvindran la interacción repulsiva entre los átomos de H podría explicar por qué la separación H---H en estos materiales es mayor que en la molécula de  $\text{H}_2$  ( $0.75^\circ\text{Å}$ ).

En los hidruros metálicos como  $\text{LaNiInH}_{4/3}$  se ha demostrado experimentalmente que existe estabilidad en la geometría lineal del  $\text{NiH}_2$ . Sin embargo este hidruro en su forma libre, existe con un ángulo H-Ni-H de aproximadamente  $90^\circ$ .

Teóricamente la estabilidad del hidruro con un ángulo H-Ni-H de  $50^\circ$  se ha estudiado en la reacción en fase gaseosa  $\text{NiH}_2 \leftrightarrow \text{Ni} + \text{H}_2$  [5] utilizando el método de Hückel y argumentos de simetría.

Al estudiar el mecanismo de reacción para los estados permitidos, es decir para el singulete y triplete, se encontró que el hidruro  $\text{NiH}_2$  en el estado singulete  $C_{2v}$  con ángulo de  $50^\circ$  es más estable que el triplete  $D_{\infty h}$  con un ángulo de  $180^\circ$ . En la figura 1.3 se muestra el diagrama de energía del ángulo del  $\text{NiH}_2$ , donde se muestra que el singulete es más estable que el triplete.

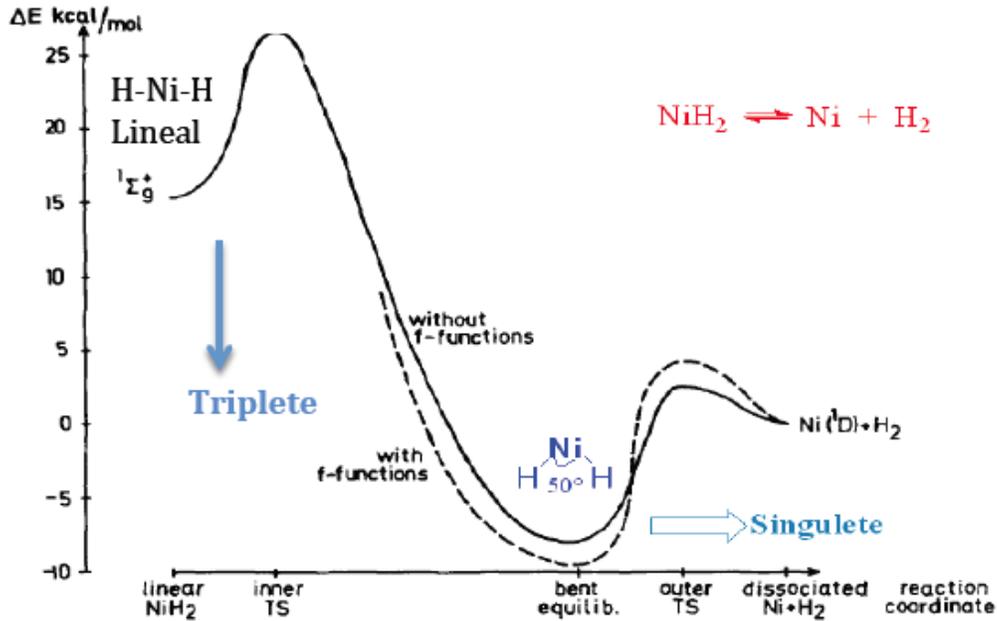


Fig. 1.3 Estabilidad del NiH<sub>2</sub> en su estado singulete [5].

Se ha estudiado teóricamente [6], que el NiH<sub>2</sub> incrementa su carácter iónico conforme se incrementa el ángulo. Es decir la molécula de <H-N-H 180° es más iónica, que la molécula <H-N-H 90°. Esto nos conduce a la pregunta:

¿Qué es lo que hace estable a las cadenas lineales de NiH<sub>2</sub>, en el hidruro metálico LaNiInH<sub>4/3</sub>?

El incremento de ionicidad nos puede orillar a pensar que debido a la carga negativa de los átomos de hidrógeno, existe una repulsión entre los hidrógenos. Sin embargo si esto fuera cierto, no existiría estabilidad, en las cadenas lineales de NiH<sub>2</sub>, en el hidruro metálico LaNiInH<sub>4/3</sub>

De esta manera la estabilidad lineal de NiH<sub>2</sub>, en un hidruro metálico LaNiInH<sub>4/3</sub>, nos lleva a la pregunta de ¿Qué es lo que mantiene estable a las cadenas de H-Ni-H, si indio y lántano solo participan en la deformación estructural del volumen de la celda, pero no afectan la linealidad de H-Ni-H?

Una posible respuesta a esta situación, es la existencia de una interacción atractiva H---H en la cadena. Para poder determinar si existe una interacción H---H será necesario determinar que energéticamente esta interacción es una situación estable.

Por otro lado el ión  $H_2^-$ , es el anión molecular más simple. Este ión es de una importancia fundamental debido a su participación en un gran número de procesos de colisión. La demostración de la existencia de este anión, llevó cerca de 40 años de grandes esfuerzos experimentales. La primera detección del anión fue por espectroscopía de masas y fue reportada en 1958. Sin embargo, en este estudio no hubo una confirmación y los resultados quedaron en duda. En 1975 W. Aberth **[7]** reportó la observación de  $H_2^-$  y  $D_2^-$  con un tiempo de vida de  $10 \mu s$  a señales de muy bajas intensidades, pero la detección definitiva no se llevó a cabo debido a interferencias. Y. K. Bae **[8]** buscó al anión  $H_2^-$  empleando un proceso de captura de electrones en dos pasos, pero no obtuvo resultados. Una pequeña señal de  $H_2^-$  fue encontrada por McKeegan **[9]** en un espectrómetro de masas de ión-secundario de alta resolución. Wang **[10]** le atribuyó picos de masa al  $H_2^-$  y  $D_2^-$  en plasmas de descarga de barrera-dieléctrica, pero no se pudo obtener información cuantitativa debido a la amplia distribución de energía de iones. La creciente evidencia acerca de la existencia de estos aniones, dio lugar a numerosos experimentos para descifrar su estructura electrónica. Debido a que tenían un tiempo de vida corto, varios procesos de colisión fueron observados. Y finalmente en el 2005 R. Golser **[11]** sustenta la estabilidad del anión  $H_2^-$  y  $D_2^-$ . Esta especie fue producida por “sputtering” de  $TiH_2$  con iones  $Cs^+$ , donde el ion de  $H_2^-$  fue identificado por espectrometría de masas. El tiempo estimado de vida para este anión  $H_2^-$  y  $D_2^-$  fue de  $3 \mu s$  y  $4 \mu s$  respectivamente, y también predijo distancias teóricas de enlace.

La finalidad de este trabajo es explicar la irregularidad del criterio de Westlake, en hidruros metálicos como  $LaNiInH_{4/3}$ . En el capítulo 2 se explica la metodología

## Introducción

---

usada en este trabajo. En el capítulo 3 se explican los resultados obtenidos. Y por último en el capítulo 4 se resumen las conclusiones más importantes de este trabajo.

## CAPITULO 2

### Metodología

En este capítulo se presenta una breve introducción de los métodos teóricos para la determinación de la estructura electrónica DFT. Posteriormente se introducirá una breve descripción de la Teoría de Átomos en Moléculas mediante la que se puede realizar un estudio topológico de la densidad electrónica. Ambas teorías son empleadas para la obtención de resultados.

#### 2.1 Teoría del funcional de la densidad

Los métodos tradicionales dentro de las teorías de la estructura electrónica de la materia, en particular la teoría de Hartree-Fock y los derivados de este formalismo, se basan en una función de onda multielectrónica. Si bien esta resolución de la ecuación de Schrödinger permite describir de forma exacta el comportamiento de los sistemas muy pequeños, su capacidad de predicción se ve limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente .

La DFT reformula el problema para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de la función de onda.

En 1964 P. Hohenberg y W. Kohn [12] publican dos teoremas que convierten a la densidad electrónica en un objeto esencial sobre el que construir nuevos desarrollos teóricos dentro de la mecánica cuántica. Los teoremas son los siguientes:

## Metodología

---

1.- La energía total  $E$  de un sistema de muchos electrones que están en presencia de un potencial externo  $V(\vec{r})$ , es un funcional único de la densidad de carga, esto es

$$E = E(\rho) \quad 2.1$$

es decir el número de electrones  $N$ , que fijan todas las propiedades del estado fundamental, vienen determinados completamente por la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ .

2.- Para una densidad de prueba  $\tilde{\rho}(\vec{r})$ , definida positiva  $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$  y normalizada al número de electrones del sistema  $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$ , se obtiene una energía total  $E_V$ , que depende solo del potencial externo  $V(\vec{r})$ , y que siempre es mayor que la energía total exacta,  $E_0 \leq E_V[\tilde{\rho}]$ . La densidad de carga verdadera del estado base es la densidad que minimiza el funcional de energía  $E(\rho)$ .

Estos dos teoremas dan a la teoría de funcionales de la densidad **[13-16]**, un soporte riguroso esencial que le convierte en alternativa a los métodos teóricos que utilizan la función de onda como un objeto central.

La densidad electrónica se define como **[17]**:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.2)$$

$\rho(\vec{r})$  determina la probabilidad de encontrar cualquier electrón de los  $N$  electrones dentro de un volumen  $d\vec{r}_1$ , pero con un espín arbitrario, mientras que los otros electrones  $N-1$  tienen espines y posiciones arbitrarias en el estado representado por  $\Psi$ . Estrictamente hablando  $\rho(\vec{r})$  es probabilidad de densidad electrónica, pero es común nombrarle densidad electrónica. Se debe señalar que la integral múltiple representa la probabilidad de que un electrón particular se encuentre dentro de un volumen  $d\vec{r}_1$ . Sin embargo desde que los electrones son indistinguibles la probabilidad de encontrar un cualquier electrón en esa posición es solo  $N$  veces la probabilidad para un electrón particular.

## Metodología

---

La densidad electrónica es no negativa por definición y describe la probabilidad de encontrar electrones en un elemento diferencial de volumen en torno a  $\vec{r}$ . Su integración sobre todo el espacio debe ser igual al número total de electrones en el sistema,  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ . Las unidades de  $\rho(\vec{r})$  son por tanto electrones/volumen, y es usual dar sus valores numéricos en unidades atómicas: e/bohr<sup>3</sup> ó e/Å<sup>3</sup>.

A diferencia de la función de onda  $\psi$ , la densidad electrónica es una magnitud observable del sistema determinable experimentalmente a partir de difracción de rayos X o de difracción de neutrones. Tanto si procede de un cálculo teórico como si se ha determinado experimentalmente, la densidad electrónica proporciona de forma directa e inmediata información sobre la estructura espacial del sistema.

En contraste con el marco de Hartree-Fock, que empieza conceptualmente con una descripción de electrones individuales interactuando con los núcleos y los demás electrones en el sistema, la teoría del funcional de la densidad comienza con una consideración del sistema de electrones completo.

Para plasmar el formalismo de Hohenberg y Kohn en cálculos prácticos de sistemas reales, descomponemos la energía total en 3 distintas contribuciones:

$$E_V[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \quad (2.3)$$

La práctica habitual en DFT es escribir en corchetes para señalar la dependencia funcional.  $T[\rho]$  es el funcional de la energía cinética,  $V_{ee}[\rho]$  es el funcional de la energía potencial correspondiente a la interacción interelectrónica, y  $V_{ne}[\rho]$  es el funcional de la energía potencial correspondiente a la interacción de los núcleos con los electrones, y que es llamado potencial externo del sistema  $V(\vec{r})$ .  $F_{HK}[\rho]$  es el funcional de Hohenberg y Kohn que se escribe como:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.4)$$

mientras que el término de potencial interelectrónico:

## Metodología

---

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + V_{xc}[\rho]$$

donde  $J[\rho]$  representa el funcional del potencial coulombiano, y  $V_{xc}[\rho]$  las interacciones electrónicas no clásicas que agrupan los efectos de intercambio y correlación electrónica. El intercambio electrónico describe la correlación entre electrones con espines paralelos. Esto evita que dos electrones con espines paralelos se encuentren en la misma región del espacio y recibe con frecuencia el nombre de correlación de Fermi o hueco de Fermi. El hueco de Fermi es descrito como la pequeña región que rodea el electrón, en el cual la probabilidad de encontrar otro electrón con el mismo espín, es muy pequeña. De hecho la densidad de probabilidad para la posición de dos electrones se hace cero cuando están en el mismo punto.

Las ecuaciones 2.2 y 2.3 permiten obtener las propiedades electrónicas del sistema de un modo tan riguroso como el dado por la función de onda. Para poder aplicar este formalismo a la realización de cálculos prácticos, Kohn y Sham **[18]** elaboran un procedimiento basado en la siguiente estrategia.

Propusieron plantear el cálculo de la energía cinética empleando la suposición de un sistema ficticio en el que los electrones no interactúan. En ese sistema el funcional de la energía cinética exacto es por definición:

$$T_s[\rho_{exacta}] = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \left\langle \psi_i^{NO} \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \psi_i^{NO} \right\rangle$$

$$\rho_{exacta} = \sum_{i=1}^{\infty} n_i |\psi_i^{NO}|^2 \quad (2.5)$$

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} n_i$$

siendo  $\psi_i^{NO}$  los espín orbitales naturales y  $n_i$  sus número de ocupación,  $0 \leq n_i \leq 1$  es decir, los valores propios y vectores propios de la matriz densidad final

## Metodología

---

correspondiente a la  $\Psi$  exacta. Puesto que la matriz densidad exacta no es conocida, la densidad electrónica se representa usando un conjunto de funciones monoeléctricas auxiliares (orbitales).

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.6)$$

La energía cinética así calculada es análoga a la dada por la teoría Hartree-Fock (HF). En este sistema de referencia, el funcional de la energía viene dado por:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + V_{XC}[\rho] \quad (2.7)$$

donde el término  $V_{XC}[\rho]$  se puede descomponer en:

$$V_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (2.8)$$

Así escrito, este funcional agrupa todas las interacciones interelectrónicas no clásicas (intercambio y correlación), así como la diferencia entre la energía cinética y la dada por el sistema no interaccionante.

La forma exacta del funcional de intercambio-correlación  $V_{XC}[\rho]$  no es conocida, lo que da lugar a la existencia de diferentes aproximaciones dentro de la DFT para definir los términos de intercambio y correlación:

$$V_{XC}[\rho] = V_X[\rho] + V_C[\rho] \quad (2.9)$$

De una forma general se denomina con el término “local” a aquellas aproximaciones a  $V_{XC}[\rho]$  que dependen sólo de la densidad o de potencias de ésta, pero no de sus derivadas, que son denominadas como términos “no locales”.

LDA hace la siguiente descripción: en cada punto en una molécula o sólido existe una densidad electrónica definida; se supone que un electrón en tal punto experimenta las misma respuesta a muchos cuerpos por los electrones que le rodean como si la densidad de estos electrones circundantes tuvieran el mismo valor en el espacio que el punto del electrón de referencia. La energía de

correlación e intercambio de la molécula o sólido completo es entonces la integral sobre todas las contribuciones para cada elemento del volumen, dependiendo de la densidad electrónica local.

En la aproximación de la densidad local (LDA) se supone que la densidad electrónica puede deducirse a partir del modelo de gas uniforme. La energía potencial de intercambio para un gas electrónico fue encontrada por Dirac:

$$V_X^{LDA} = -c_x \rho^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Slater **[19]** propuso en 1951 un método, llamado  $X\alpha$ , para simplificar el cálculo (implícitamente no local) del intercambio en el método HF. En él introducía una aproximación LDA para el cálculo de intercambio, similar al funcional de Dirac:

$$V_{X\alpha}(\vec{r}) = -\frac{3}{2} \alpha c_x \rho^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) \quad (2.11)$$

Cuando  $\alpha = 2/3$  esta expresión coincide con 2.10.

El término de correlación en la LDA fue estudiada en 1980 por Vosko, Wilk y Nusair, VWN **[20]**, quienes determinaron una forma analítica del funcional de correlación LDA, que considera hoy día como una de las más fiables entre las disponibles para la correlación de un gas electrónico.

Para mejorar las aproximaciones LDA, un paso lógico es hacer que las energías de intercambio y correlación dependan no solamente de la densidad electrónica sino también de sus derivadas. Estos métodos son conocidos como Correcciones de Gradiente o Aproximaciones de Gradiente Generalizado (GGA), y la presencia del gradiente de la densidad,  $\nabla\rho$  se puede expresar por medio de ciertas funciones  $F(s)$  que contienen las correcciones de intercambio y correlación,

$$V_X^{GGA}[\rho] = -C_X \int \rho^{\frac{4}{3}} F(s) d\vec{r}, \quad s = \frac{\nabla\rho(\vec{r})}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}}} \quad (2.12)$$

## Metodología

---

donde hemos supuesto sólo el ejemplo energía de intercambio. La forma que tome la función  $F(s)$  dependerá de la distinta corrección empleada. Como ejemplo trivial, el funcional de intercambio LDA, funcional de Dirac corresponde al caso  $F(s) = 1$ .

El funcional de intercambio que incorpora una corrección de gradiente más extendido en la actualidad es el de Becke [21]. Esta corrección presenta términos de inhomogeneidad hasta productos de gradientes. El funcional de correlación no local con correcciones de gradiente más empleado en aplicaciones DFT es el de Lee-Yang-Parr LYP y al igual que en el funcional de la Becke, las correcciones de inhomogeneidad incluyen términos sólo hasta productos de gradientes. Se ha comprobado en los últimos años la alta fiabilidad de las combinación BLYP,  $V_X^B[\rho] + V_C^{LYP}[\rho]$  en la inclusión de correcciones de gradiente al cálculo de  $V_{XC}[\rho]$ .

Como en la formulación de KS, en principio, el funcional de intercambio puede expresarse en término de espinorbitales del sistema, se pueden calcular efectos de intercambio exactamente a través del método Hartree-Fock, dejando sólo la tarea de aproximar el término de correlación. Esta idea fue apuntada ya en el trabajo de KS de 1965 pero como los orbitales KS no son los mismos que los orbitales HF, su puesta en práctica requirió un estudio cuidadoso posterior. En los últimos años se ha empezado a usar esta idea, así en 1993, Becke basándose en la sugerencia de Kohn y Sham propuso una nueva estrategia para el cálculo DFT de los efectos de intercambio y correlación: los llamados funcionales híbridos, que incluyen una mezcla de intercambio HF y DFT junto con la correlación DFT:

$$V_{XC}^{h\u00edbrido} = C_{HF}V_X^{HF} + C_{DFT}V_{XC}^{DFT} \quad (2.13)$$

En esta expresi\u00f3n general los  $C_i$  son constantes num\u00e9ricas para las que existen valores prefijados o pueden ser modificados por el usuario.

Un ejemplo particularmente afortunado por su enorme \u00e9xito en los resultados es el funcional h\u00edbrido con 3 par\u00e1metros propuesto por Becke, y conocido como el funcional B3LYP, que mezcla intercambio HF y LDA, incluye correcciones de

gradiente al término de intercambio y trata la correlación con el funcional LDA de VWN y la corrección de gradiente LYP. Su expresión es:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + c_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + c_X E_X^B + E_C^{VWN} + c_C(E_C^{LYP} - E_C^{VWN}) \quad 2.14$$

donde  $c_0 = 0.20$ ,  $c_X = 0.72$ ,  $c_C = 0.81$ , valores numéricos obtenidos por Becke mediante ajustes mínimos cuadrados a los valores experimentales de energías de atomización, potenciales de ionización, afinidades protónicas y energías atómicas en un conjunto elegido de moléculas.

### Funcional M06

La teoría de funcionales de la densidad es ampliamente usada en la química computacional, pero el funcional más usado, B3LYP tiene deficiencias como por ejemplo que funciona mejor en el grupo principal de los elementos químicos, que para los elementos de transición. Subestima sistemáticamente las barreras energéticas de reacción y es impreciso para interacciones dominadas por la energía de correlación de mediano alcance, como las fuerzas de atracción de Van der Waals, interacciones  $\pi$ - $\pi$  aromáticas, y energías de isomerización de alcanos. Entonces Zhao y Truhlar [22] desarrollaron nuevos funcionales para superar estas dificultades. Estos funcionales fueron M06, M06-2X, M08-HX, M08-S0 y M06-L. A este grupo de funcionales se le denomina el conjunto de clase M06 y toman en cuenta la densidad de espín, los gradientes de la densidad de espín, la energía cinética de la densidad de espín, y el uso de funcionales híbridos.

El funcional M06, un híbrido del funcional metaGGA, es un funcional con una muy buena aproximación en todos los sentidos para los metales de transición, interacciones dominadas por la energía de correlación de mediano alcance y barreras energéticas.

### 2.2 Teoría de Átomos en Moléculas [23-26]

AIM (atoms in molecules) es una teoría que a través del estudio topológico y riguroso de la densidad electrónica ayuda a entender e interpretar mejor los conceptos de enlace químico.

En nuestro trabajo usamos la teoría de AIM para caracterizar los sistemas estudiados y calcular ciertas propiedades que permiten entender parte de la interacción de atracción H---H en hidruros metálicos del tipo  $\text{LaNiInH}_{4/3}$ .

En AIM se calcula primero una función de onda aproximada para la molécula, y a partir de esta función de onda se calcula la densidad de probabilidad electrónica  $\rho(x, y, z)$ . Se imagina un boceto del gráfico de todas las superficies de contorno de  $\rho$  constante (superficies isodensas). Entonces, se dibujan las líneas (llamadas camino del gradiente) a través del espacio tridimensional, de modo que cada punto está sobre una línea dada, que es perpendicular a la superficie isodensa y que pasa a través del punto. Un ejemplo simple es la molécula de hidrógeno en estado fundamental. Aquí, las superficies isodensas son esferas centradas en los núcleos, y los caminos de gradiente son los radios que salen de los núcleos. Se obtiene que la mayor parte de tales caminos de gradiente parten del infinito y finalizan en uno de los núcleos.

La región de espacio tridimensional  $\Omega_A$  perteneciente al átomo A de la molécula se define, entonces, como la región que contiene todos los caminos de gradiente que finalizan en el núcleo del átomo A. La carga AIM sobre el átomo A se define, entonces, por:

$$Q_A = Z - \int_{\Omega_A} \rho dV \quad 2.15$$

donde la integración se extiende a la región  $\Omega_A$ .

Es demostrable que el vector gradiente  $\nabla\rho$  en el punto P es perpendicular a la superficie isodensa  $\rho=\text{constante}$  en P. Solamente hay una dirección perpendicular a la superficie en un punto particular, de forma que la línea dibujada perpendicular a las superficies isodensas tendrá, en cualquier punto, la misma dirección que  $\nabla\rho$ , tal línea se llama camino de gradiente. Debido a que  $\nabla\rho$  tiene una única dirección en cada punto del espacio (excepto para los puntos en que es cero o indefinida), los caminos de gradiente de los diferentes núcleos no se pueden cruzar uno con otro, y los caminos de gradiente que terminan en cada núcleo dividen al espacio en regiones sin solapamiento, uno para cada átomo.

### **Puntos críticos.**

En matemáticas un punto crítico, se define como cualquier punto asociado a una función matemática donde el gradiente de dicha función se anula ( $\nabla f = 0$ ). Si la función de la densidad electrónica, que depende de las tres variables espaciales, entonces el vector gradiente de la densidad  $\nabla\rho$  se define como :

$$\nabla\rho(x, y, z) = \mathbf{i} \frac{\partial\rho(x, y, z)}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial\rho(x, y, z)}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial\rho(x, y, z)}{\partial z} \quad 2.16$$

El vector gradiente es siempre perpendicular a una superficie de densidad constante y apunta hacia el valor más alto de la función. Cada vez que este vector se anula ( $\nabla\rho = 0$ ). tenemos un punto crítico de la densidad electrónica. En un mapa de  $\rho$  aparecen puntos críticos en las zonas interatómicas y en las posiciones de los núcleos.

### **Propiedades en los puntos críticos.**

La existencia de puntos especiales en  $\mathbb{R}^3$  relacionados con conceptos químicos tales como enlaces, nos conduce a cuantificar las características de la densidad en sus proximidades. Por ejemplo, dado que la existencia de un enlace implica

que  $\rho$  se acumula en las cercanías del eje internuclear, el valor de la densidad en el punto crítico puede utilizarse como valor característico para cada caso.

### **Densidad en el punto crítico de enlace.**

El valor de la densidad en el punto crítico de enlace  $\rho_c$ , es una de las medidas posibles relacionadas con la acumulación de carga en las regiones enlazantes. No es simple, sin embargo, realizar comparaciones entre los valores de densidad en el punto crítico. Depende, ante todo, de los valores de las densidades atómicas totales. Teniendo en cuenta esta observación, resulta seguro comparar los valores de  $\rho_c$  obtenidos para conjuntos de moléculas que comparten una misma pareja de átomos enlazados, y hemos de tener más cuidado al hacerlo en otros casos. En nuestros resultados la densidad en el punto crítico se representará como  $\rho_c$

### **Laplaciano de la densidad electrónica.**

El análisis topológico no está restringido al campo escalar de la densidad electrónica  $\rho$ , sino que se puede aplicar a cualquier campo definido en  $\mathbb{R}^3$ . La utilidad de tal proceder dependerá del significado físico que pueda asignarse al escalar y de resultados teóricos que garanticen un significado especial de la topología inducida.

Otro campo escalar que puede construirse a partir de  $\rho$  es  $\nabla\rho \cdot \nabla\rho$ , cuyos puntos críticos se localizan también en  $(\nabla\rho = 0)$ . Este campo no aporta mucha información adicional con la ya obtenida con  $\rho$ .

La siguiente posibilidad exige utilizar las segundas derivadas y nos conduce al laplaciano de la densidad en el punto crítico

$$\nabla^2\rho_c = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$$

La suma de los valores propios de la matriz hessiana es el laplaciano de la densidad en el punto crítico.

Puesto que la segunda derivada de una función mide su curvatura local, podemos decir que el laplaciano de un campo se relaciona con acumulación o fuga local de la carga. Un punto con  $\nabla^2\rho < 0$  se identifica con acumulación de carga con respecto a su vecindad. Mientras que  $\nabla^2\rho > 0$ , entendemos que existe una fuga de densidad con respecto a los alrededores.

El laplaciano de la densidad electrónica también es característica en los puntos críticos y en este trabajo quedará representada como  $\nabla^2\rho_c$ .

### Tipos de puntos críticos

Para clasificar topológicamente los puntos críticos, se debe calcular la matriz de segundas derivadas de la densidad electrónica o matriz hessiana.

Puesto que se trata de la matriz de las segundas derivadas, un valor propio positivo representa un mínimo en esa dirección y un valor propio negativo representa un máximo.

$$\nabla\nabla\rho = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad 2.17$$

$$(\nabla\nabla\rho)\vec{u}_i = \lambda_i\vec{u}_i, (i = 1,2,3)$$

La diagonalización de esta matriz da los valores propios de la matriz hessiana  $\lambda$  y su correspondientes vectores propios  $\vec{u}_i$  (vamos a adoptar que  $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ ). Los tres vectores propios de la matriz hessiana son ortogonales y coinciden con los llamados ejes principales de curvatura. Puesto que se trata de la matriz de segundas derivadas, un valor propio positivo representa un mínimo en esa dirección, y un valor propio un máximo.

## Metodología

---

Para establecer la clasificación de los puntos críticos se define el rango,  $r$ , de un punto crítico como el número de valores propios no nulos. Cuando un valor propio es positivo se le asigna un valor +1, y cuando es negativo -1; se define la signatura,  $s$ , como la suma de estos números.

**Tabla 2.1** Resumen de los distintos puntos críticos de la densidad electrónica.

Nombre	Abreviatura	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$(r,s)$
Punto crítico de jaula	CCP	+	+	+	(3,+3)
Punto crítico de anillo	RCP	-	+	+	(3,+1)
Punto crítico de enlace	BCP	-	-	+	(3,-1)
Atractor nuclear NA	NA	-	-	-	(3,-3)

### Radio de enlace de los puntos críticos.

La distancia desde el punto de enlace hasta cada uno de los núcleos enlazados se denomina radio de enlace de los núcleos. Esta propiedad ya fue definida en los años 60's como radio cristalográfico por Shanon. En cristales muy simétricos como el NaCl, en los que se comenzaba a conocerse densidades experimentales de precisión razonable, el punto a lo largo del eje internuclear en donde la densidad electrónica es mínima coincide con el punto de enlace topológico.

En este trabajo la distancia de los puntos críticos hacia cada uno de los átomos quedará representada por  $r_c$ .

## CAPÍTULO 3

### Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio de la interacción H---H en el hidruro metálico  $\text{LaNiInH}_{4/3}$ .

Para la optimización de geometrías y obtención de densidades electrónicas se usó el funcional y la base M06/6-31+(d,p) usando el código Gamess. Posteriormente se generó la función de onda y se localizaron los puntos críticos usando el código EXTREME, después se graficó densidad electrónica y el laplaciano de la densidad electrónica  $\rho(r)$ . Por último se integró la densidad electrónica para obtener la carga de cada uno de los átomos usando PROAIM.

Primero se hizo la caracterización de los puntos críticos de enlace del hidrógeno molecular  $\text{H}_2$  a una distancia de enlace de 0.75 Å y 1.454 Å. Recordemos que 1.454 Å es la distancia a la que se encuentra separados los hidrógenos en el hidruro metálico  $\text{LaNiInH}_{4/3}$ . Posteriormente se analizó la topología de  $\rho(r)$ ,  $\nabla^2\rho(r)$ , y finalmente su distribución de carga en cada uno de los átomos de la molécula.

Una parte importante del trabajo es analizar puntos críticos de enlace en átomos con carga negativa. Por esta razón se analizó la distribución de carga en los átomos de  $\text{H}_2^-$ , con los datos experimentales de Golser [11].

Como el  $\text{NiH}_2$  en el hidruro metálico  $\text{LaNiInH}_{4/3}$  se encuentra en forma lineal también se analizó la distribución de carga del  $\text{NiH}_2$  en su forma lineal y, en un ángulo de 84.5°.

En las estructuras cristalinas del hidruro metálico  $\text{LaNiInH}_{4/3}$  las moléculas del  $\text{NiH}_2$ , se encuentran alineadas. Por lo tanto se estudió la distribución de carga y se buscaron puntos críticos de enlace en cadenas de  $[\text{NiH}_2]_2$ ,  $[\text{NiH}_2]_3$ , y  $[\text{NiH}_2]_4$ , para evidenciar o descartar la interacción entre los átomos de H---H.

### 3.1 H<sub>2</sub> molecular y el anión H<sub>2</sub><sup>-</sup>.

En nuestro sistema de estudio en el hidruro metálico LaNiInH<sub>4/3</sub> la distancia H---H es de 1.454 Å, una distancia en la que los hidrógenos se encuentran a mayor distancia de separación H---H que las predichas por las reglas de Westlake. Ravindran supone que la distancia H---H en el hidruro metálico LaNiInH<sub>4/3</sub> es mayor que el hidrógeno molecular (0.75 Å) debido a una repulsión entre los átomos de hidrógeno.

Por esta razón se procedió primeramente a obtener la optimización de la estructura electrónica de la molécula H<sub>2</sub> a distancia de enlace de 0.75 Å usando el funcional M06/6-31+(d,p). Luego se obtuvo la estructura electrónica, sin optimizar para H<sub>2</sub> a una distancia interatómica de 1.454 Å, para posteriormente obtener sus puntos críticos, y sus propiedades ( $\rho_c$ ,  $\nabla^2\rho_c$ ,  $r_c$ ). También se obtuvo la carga  $q$  para cada uno de los hidrógenos en la molécula.

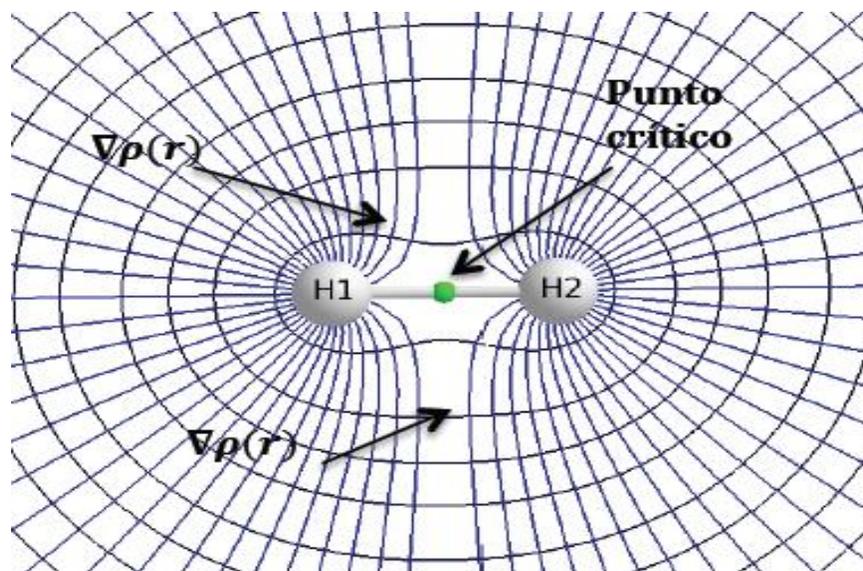
En la tabla 3.1 podemos apreciar que a una distancia interatómica mayor entre los átomos de hidrógeno, la densidad electrónica en el punto crítico  $\rho_c$  va decreciendo. Es decir conforme se aumenta la distancia interatómica, la densidad electrónica se va concentrando más en los núcleos y menos en el punto crítico. Vemos que  $\nabla^2\rho_c$  son ambos valores negativos. Es decir, en el punto crítico hay una acumulación de carga sobre el punto crítico (enlace covalente) y como era de esperarse a una distancia mayor el valor absoluto del laplaciano es menor.

**Tabla 3.1** Propiedades de los puntos críticos de enlace:  $\rho_c(u.a)$ ,  $\nabla^2\rho_c(u.a)$ ,  $r_c(\text{Å})$  entre H<sub>2</sub> (0.75 Å y 1.54 Å) con un nivel de teoría M06/6-31+(d,p)

Molécula	$(r_c)\text{H-H}$	$\rho_c(r)\text{H-H}$	$\nabla^2\rho_c(r)\text{H-H}$
H <sub>2</sub> (0.75 Å)	0.372	0.247	-1.068
H <sub>2</sub> (1.454 Å)	0.770	0.050	-0.043

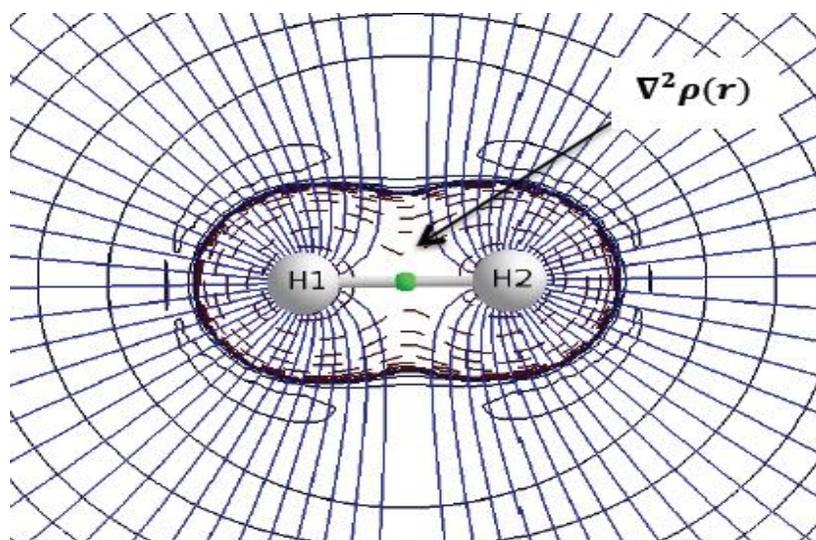
## Resultados

En la figura 3.1 observan las isolíneas del la densidad electrónica  $\rho(r)$ , representadas en el mapa. Esta se representa como una esfera alrededor de los átomos. El tipo de punto crítico es BCP (bonding critical point) (3,-1).



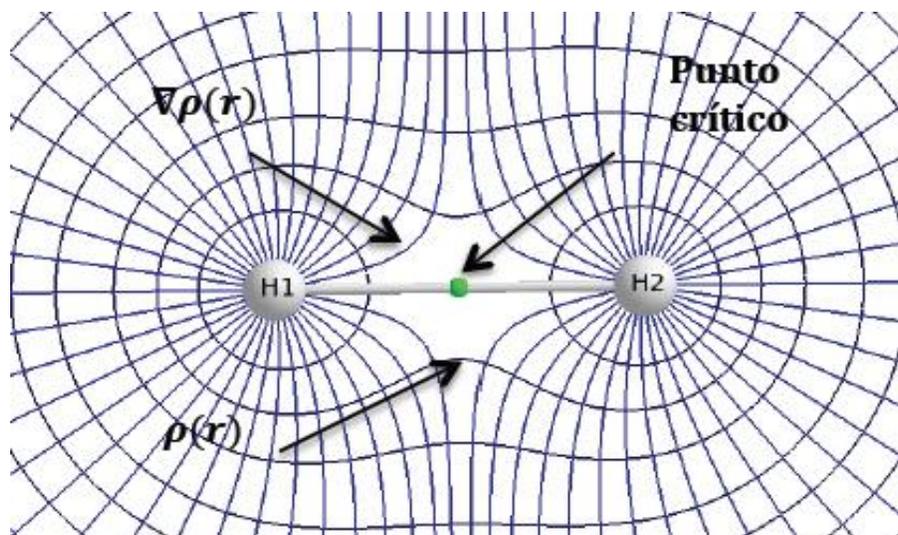
**Fig. 3.1** Mapa que muestra las isolíneas  $\rho(r)$  y el gradiente de densidad electrónica  $\nabla\rho(r)$  sobre  $H_2$  ( $0.75^\circ A$ ) nivel de teoría M06/6-31+(d,p). Punto crítico tipo (3,-1)

En la figura 3.2 observamos el mapeo del laplaciano de la densidad en  $H_2$  con una distancia de enlace de  $0.75 \text{ \AA}$ , donde las líneas punteadas representan acumulación de carga .



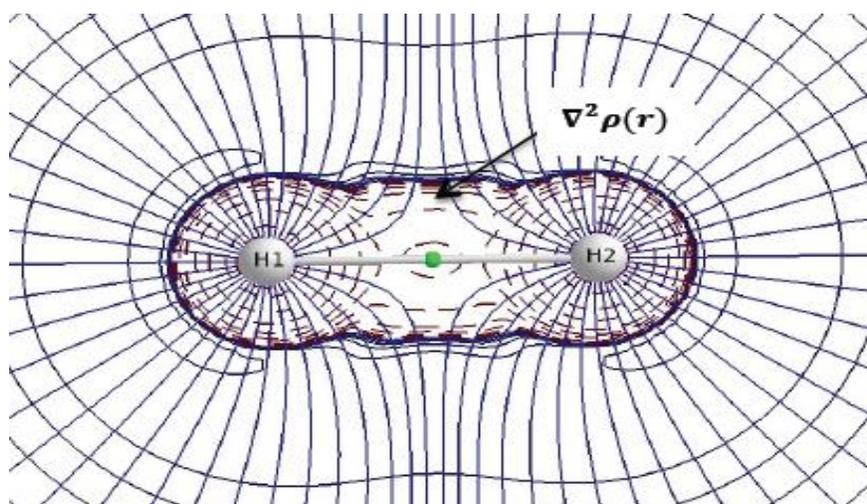
**Fig. 3.2** Mapa del Laplaciano de la densidad electrónica  $\nabla^2\rho$  sobre  $H_2$  ( $0.75 \text{ \AA}$ ), las líneas punteadas muestran la zona de acumulación de carga.

En la figura 3.3 se observa el mapeo de la densidad electrónica  $\rho(r)$  y de su gradiente de densidad  $\nabla\rho(r)$  para el  $H_2$  con una distancia de enlace de 1.454 Å.



**Fig. 3.3** Mapa que muestra las isocuentras  $\rho(r)$  y el gradiente de densidad electrónica  $\nabla\rho(r)$  sobre  $H_2$  (1.454Å ) nivel de teoría M06/6-31+(d,p). Punto crítico tipo (3,-1)

En la figura 3.4 observamos el laplaciano de la densidad, donde las líneas punteadas representan acumulación de carga. El laplaciano de la densidad electrónica es negativo en el punto crítico, lo cual nos habla de una acumulación de carga.



**Fig. 3.4** Mapa del Laplaciano de la densidad electrónica  $\nabla^2\rho$  sobre  $H_2$  (1.454Å ), las líneas punteadas muestran la zona de acumulación de carga.

## Resultados

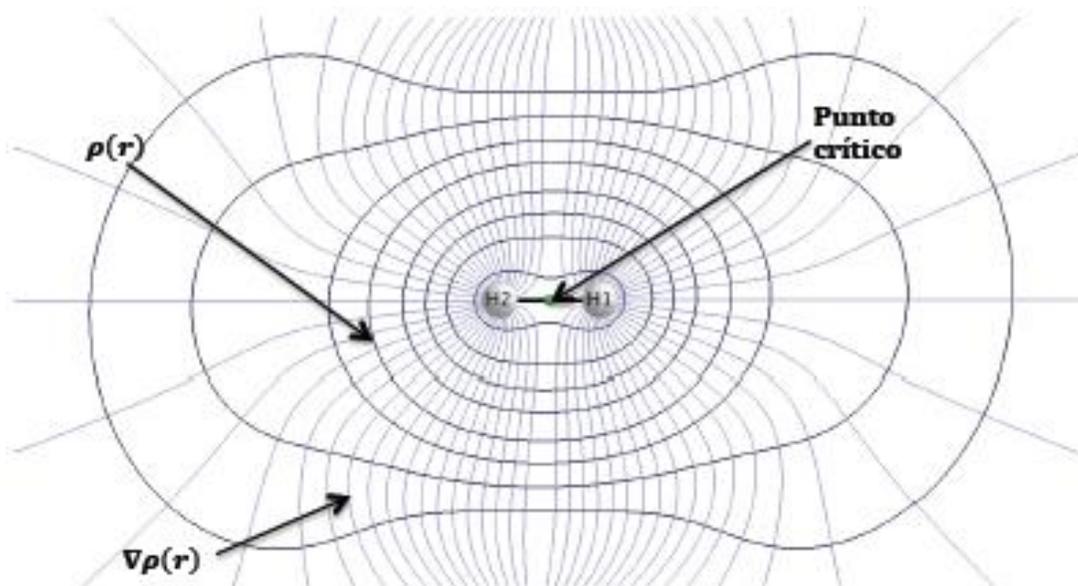
---

La existencia del anión dihidrógeno por un tiempo de vida de microsegundos, como lo demostró Golser en el 2005, es suficiente para suponer la existencia de un enlace. Esta es la razón por la que nos dimos a la tarea de caracterizar los puntos críticos del anión  $\text{H}_2^-$ , y así tener un marco teórico que demuestre la existencia de  $\text{H}_2^-$  como ya se tiene experimentalmente. Golser también estudió teóricamente al ion  $\text{H}_2^-$ , y dedujo que para que exista un potencial de atracción, la distancia interatómica tiene que ser mayor que 1.06 Å pero menor que 1.59 Å debido a que a una distancia mayor a 1.59 Å empieza a aparecer la ionización ( $\text{H}^- \text{H}^+$ ). En nuestros cálculos, tomamos una distancia de enlace de 1.06 Å para la estructura electrónica usando el funcional M06/6-31+(d,p). Posteriormente se obtuvieron los puntos críticos y propiedades ( $\rho_c$ ,  $\nabla^2\rho_c$ ,  $r_c$ ) de los mismos.

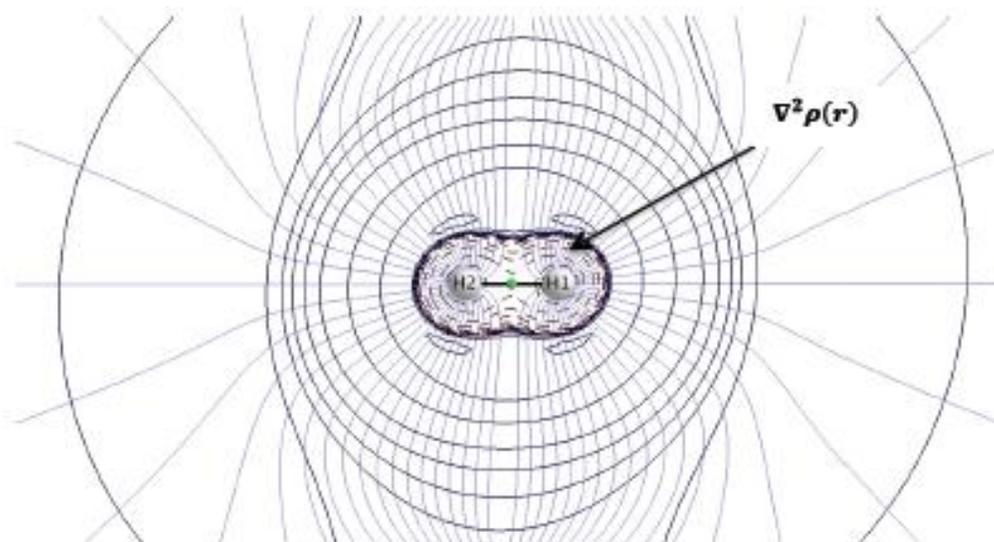
En la tabla 3.2 podemos ver que lo más relevante es la existencia de los puntos críticos de enlace, un enlace entre 2 átomos totalmente negativos. También se puede observar que el laplaciano de la densidad electrónica  $\nabla^2\rho_c$  es negativa. Es decir que en el punto crítico hay una acumulación de carga, y en la figura 3.6 se observa que la acumulación de carga es mayor en el punto crítico de enlace  $P_c$  en el anión  $\text{H}_2^-$  que para  $\text{H}_2$  a 0.75 Å. Observamos también que tenemos un punto crítico de enlace BCP (3,-1) y también tenemos un laplaciano menor a cero. Esta observación sugiere enlace covalente. En nuestra tabla 3.2 observamos que hay una carga de -0.488 e, cuando debería de ser de -0.5 e, lo cual nos indica un 2.4% de error en el nivel de teoría utilizado.

**Tabla 3.2** Propiedades de los puntos críticos de enlace :  $\rho_c(u.a)$ ,  $\nabla^2\rho_c(u.a)$ ,  $r_c(\text{Å})$  sobre  $\text{H}_2^-$  (1.06 Å) y cargas ( $q$ ) en cada átomo con un nivel de teoría M06/6-31+(d,p)

Molécula	$(r_c)\text{H-H}$	$\rho_c(r)\text{H-H}$	$\nabla^2\rho_c(r)\text{H-H}$	$q(\text{H})$
$\text{H}_2^-$	0.530	0.237	-0.966	-0.488



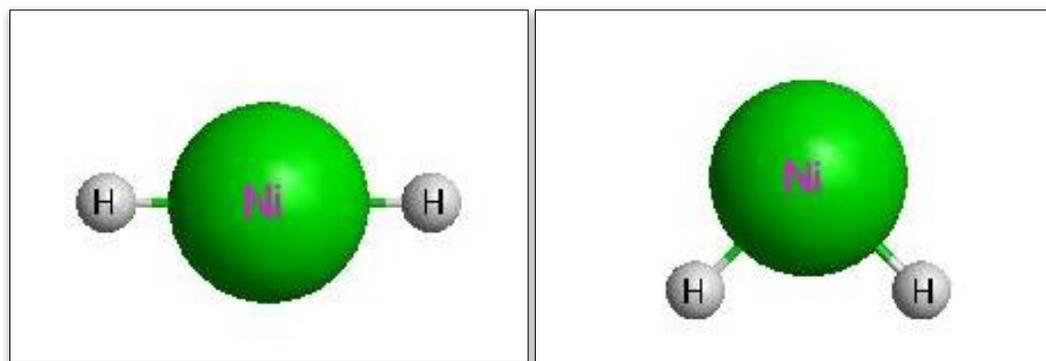
**Fig. 3.5** Mapa que muestra las isolíneas  $\rho(r)$  y el gradiente de densidad electrónica  $\nabla\rho(r)$  sobre el anión  $\text{H}_2^-$  ( $1.06 \text{ \AA}$ ) nivel de teoría M06/6-31+(d,p). Punto crítico tipo (3,-1).



**Fig. 3.6** Mapa de Laplaciano de la densidad electrónica  $\nabla^2\rho$  sobre anión  $\text{H}_2^-$  ( $1.06 \text{ \AA}$ ) las líneas punteadas muestran la zona de acumulación de carga.

### 3.2 Hidruro de Níquel.

El NiH<sub>2</sub> incrementa su carácter iónico conforme se incrementa el ángulo molecular. Es decir la molécula de NiH<sub>2</sub> lineal( $\alpha=180^\circ$ ) tiene carácter más iónico, que NiH<sub>2</sub> con un ( $\alpha=90^\circ$ ).



**Fig. 3.7** a) NiH<sub>2</sub> 180°

b) NiH<sub>2</sub> 90°

Platts estudió el NiH<sub>2</sub> con el método B3LYP/6-311 ++(G)(f,p) y posteriormente para obtener las cargas en los átomos en la molécula de NiH<sub>2</sub> usó AIM. Nosotros hemos reproducido lo que hizo Platts solo que usando M06/6-31(d,p) y posteriormente AIM. También se usó para el NiH<sub>2</sub> un ángulo de 84.5°, esto debido a que es el ángulo cuya geometría es más estable. La tabla 3.3 muestra la comparación de ambos trabajos. En la tabla se observa las distancias de optimización de estructura con cada nivel de teoría.

**Tabla 3.3** Distancia de punto crítico ( $r_c$ ) de Ni-H en NiH<sub>2</sub> 180° y Ni-H en NiH<sub>2</sub>( $\alpha=$  y 90° y 84.5°) y distancia (r)Ni-H con nivel de teoría B3LYP/6-311 ++(G)(f,p) y M06/6-31(d,p)

Molécula	M06/6-31(d,p)			B3LYP/6-311 ++(G)(f,p)	
	( $r_c$ )H	( $r_c$ )Ni	(r)Ni-H	Molécula	(r)Ni-H
NiH <sub>2</sub> ( $\alpha=180^\circ$ )	0.631	0.937	1.568	NiH <sub>2</sub> ( $\alpha=180^\circ$ )	1.559
NiH <sub>2</sub> ( $\alpha=84.5^\circ$ )	0.528	0.921	1.449	NiH <sub>2</sub> ( $\alpha=90^\circ$ )	1.426

## Resultados

La tabla 3.4 muestra que en ambos trabajos el carácter iónico de NiH<sub>2</sub> aumenta conforme la molécula es lineal. Es decir el carácter covalente de la molécula de NiH<sub>2</sub>, disminuye conforme el ángulo aumenta, tal como lo describió Platts [6].

**Tabla 3.4** Carga (q) sobre los átomos de NiH<sub>2</sub> 180° y NiH<sub>2</sub>(α= y 90° y 84.5°) con nivel de teoría B3LYP/6-311 ++(G)(f,p) y M06/6-31(d,p)

B3LYP/6-311 ++(G)(f,p)			M06/6-31(d,p)		
	(q)H	(q)Ni		(q)H	(q)Ni
H-Ni-H (α=180°)	-0.443	0.887	H-Ni-H (α=180°)	-0.422	0.843
H-Ni-H(α=90°)	-0.240	0.480	H-Ni-H(α=84.5°)	-0.149	0.298

Posteriormente también caracterizamos los puntos críticos de enlace en NiH<sub>2</sub> lineal y angular. El punto crítico de enlace en Ni-H fue uno de tipo BCP (bonding critical point) (3,-1). En ambos trabajos se observa que el laplaciano de la densidad electrónica es positivo, característico de un enlace iónico. Se dice que cuando el laplaciano de la densidad es positivo la carga acumulada en ese punto es menor y se le denomina interacción de capa cerrada. En el NiH<sub>2</sub> con un ángulo de enlace de 84.5° caracterizamos los puntos críticos entre los hidrógenos.

**Tabla 3.5** Propiedades de ρ(r) de Ni-H en los puntos críticos de enlace de NiH<sub>2</sub> 180° y Ni-H en NiH<sub>2</sub> (α= y 90° y 84.5°) con nivel de teoría M06/6-31+(d,p)

	M06/6-31(d,p)		B3LYP/6-311 ++(G)(f,p)	
	NiH <sub>2</sub> (α=180°)	NiH <sub>2</sub> (α=84.5°)	NiH <sub>2</sub> (α=180°)	NiH <sub>2</sub> (α=90°)
$\rho_{pc}(r)Ni-H$	0.102	0.106	0.115	0.152
$\nabla^2 \rho_{pc}(r)Ni-H$	0.169	0.131	0.168	0.059

En la figura 3.8 se muestra el mapa de la densidad electrónica  $\rho(r)$ , el gradiente de la densidad electrónica y los puntos críticos para la molécula NiH<sub>2</sub> lineal. Y en la figura 3.9 encontramos el mapa del laplaciano de la densidad electrónica para la molécula NiH<sub>2</sub> lineal.

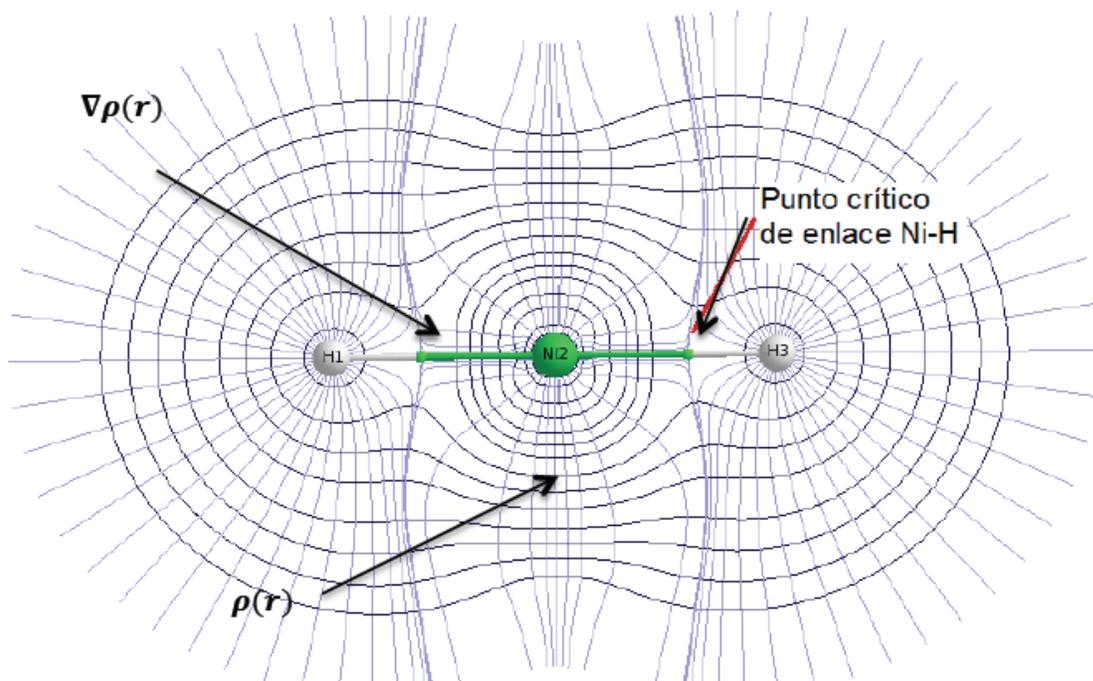


Fig. 3.8 Mapa que muestra las isocurvas  $\rho(r)$  y el gradiente de densidad electrónica  $\nabla\rho(r)$  sobre  $\text{NiH}_2$  lineal de teoría M06/6-31+(d,p). Punto crítico entre Ni-H tipo (3,-1).

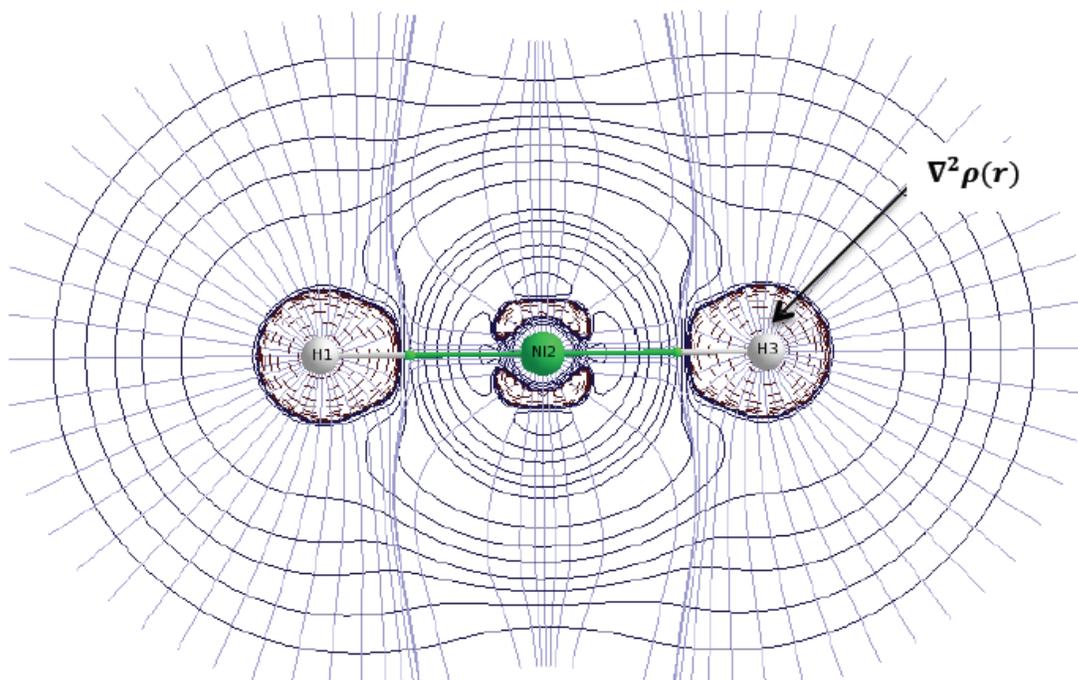
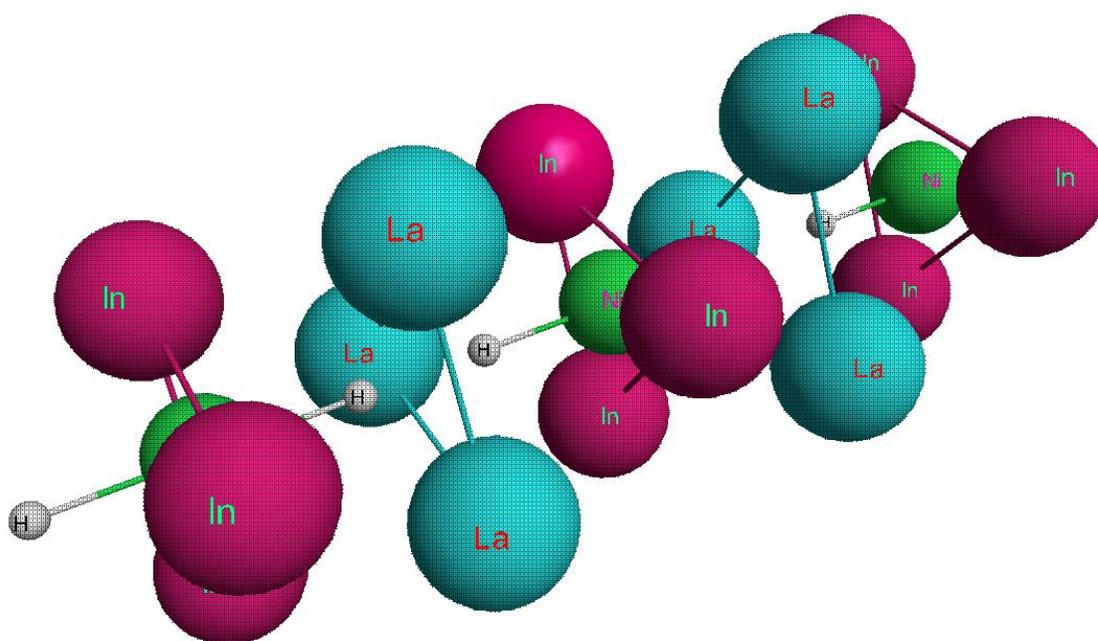


Fig. 3.9 Mapa del Laplaciano de la densidad electrónica  $\nabla^2\rho$  sobre  $\text{NiH}_2$  lineal. Las líneas punteadas muestran la zona de acumulación de carga.

### 3.3 Existencia de una interacción de atracción en hidruros metálicos del tipo $\text{LaNiInH}_{4/3}$

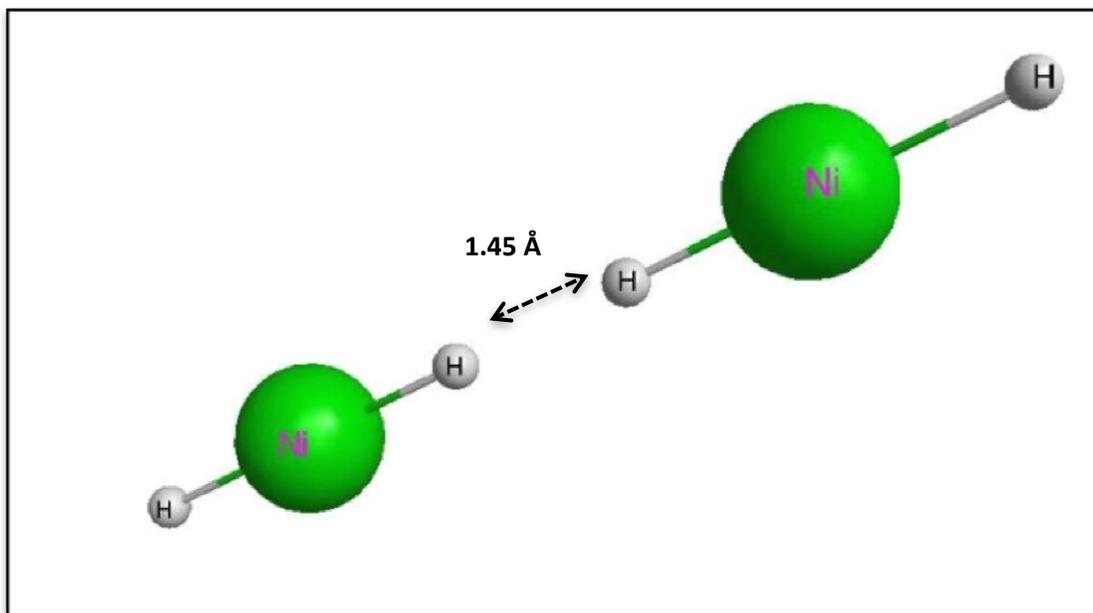
Como hemos visto en el hidruro de níquel el carácter iónico aumenta conforme aumenta el ángulo de enlace y también es menos estable. Sin embargo en los hidruros metálicos del tipo  $\text{LaNiInH}_{1.33}$ , la unidad  $\text{NiH}_2$  se encuentra acomodado en arreglos lineales estables como se muestra en la figura 3.10.



**Fig. 3.10** Cluster del hidruro metálico  $\text{LaNiInH}_{1.33}$

El primer paso fue estudiar una cadena como la mostrada en la figura 3.11 usando un nivel de teoría M06/6-31+(d,p), y posteriormente se llevó a cabo el análisis usando AIM.

Para la optimización de nuestras estructuras decidimos no incluir al lantano ni al indio ya que solo contribuyen a la estructura de la celda y el moverlos o cambiarlos de posición no afecta al acomodo de las cadenas de  $\text{NiH}_2$ .



**Fig. 3.11** Ejemplo de cadena para  $[\text{NiH}_2]_2$

La optimización de geometrías se realizó usando un nivel de teoría M06/6-31+(d,p). Los níqueles se congelaron, y solo se permitió el movimiento de los hidrógenos. Posteriormente se utilizaron las herramientas de AIM para determinar puntos críticos en  $[\text{NiH}_2]_2$ ,  $[\text{NiH}_2]_3$ , y  $[\text{NiH}_2]_4$ .

Como ya se había dicho, una posible respuesta a la aparente irregularidad del primer criterio de Westlake es que exista una interacción de atracción H---H en las cadenas lineales  $\text{NiH}_2$ . El siguiente paso fue la obtención de los puntos críticos, el de  $\rho(r)$ , y  $\nabla^2\rho(r)$  en el enlace Ni-H y en la interacción H---H.

La tabla 3.6 muestra la distancia de los puntos críticos, el  $\rho(r)$  y  $\nabla^2\rho(r)$  para  $[\text{NiH}_2]_2$ ,  $[\text{NiH}_2]_3$ ,  $[\text{NiH}_2]_4$ . Al igual que en el  $\text{NiH}_2$  lineal para el enlace Ni-H en todas las cadenas se  $[\text{NiH}_2]_2$ ,  $[\text{NiH}_2]_3$ ,  $[\text{NiH}_2]_4$  se observa un punto crítico tipo BCP (3,-1) con un laplaciano de la densidad positivo característico de un enlace iónico. Y para la interacción H---H existe un también un punto crítico del tipo BCP (3,-1) con un laplaciano de densidad electrónica característico de un enlace iónico.

Así, el valor del laplaciano de la densidad de carga en el punto crítico de H-H  $[\nabla^2\rho(r)]$  es pequeño y positivo, lo que según la teoría AIM indica que es una

## Resultados

interacción de capa cerrada de naturaleza electrostática y de interacción débil. Sin embargo la poca carga en los hidrógenos obliga a pensar que el enlace no es totalmente iónico y, entonces no existe repulsión entre H---H.

**Tabla 3.6** Propiedades de los puntos críticos de enlace de (N-H, H---H) :  $\rho_c(u, a)$ ,  $\nabla^2\rho_c(u, a)$ ,  $r_c(\text{Å})$  en las moléculas  $[\text{NiH}_2]_2$ ,  $[\text{NiH}_2]_3$ , y  $[\text{NiH}_2]_4$  con un nivel de teoría M06/6-31+(d,p)

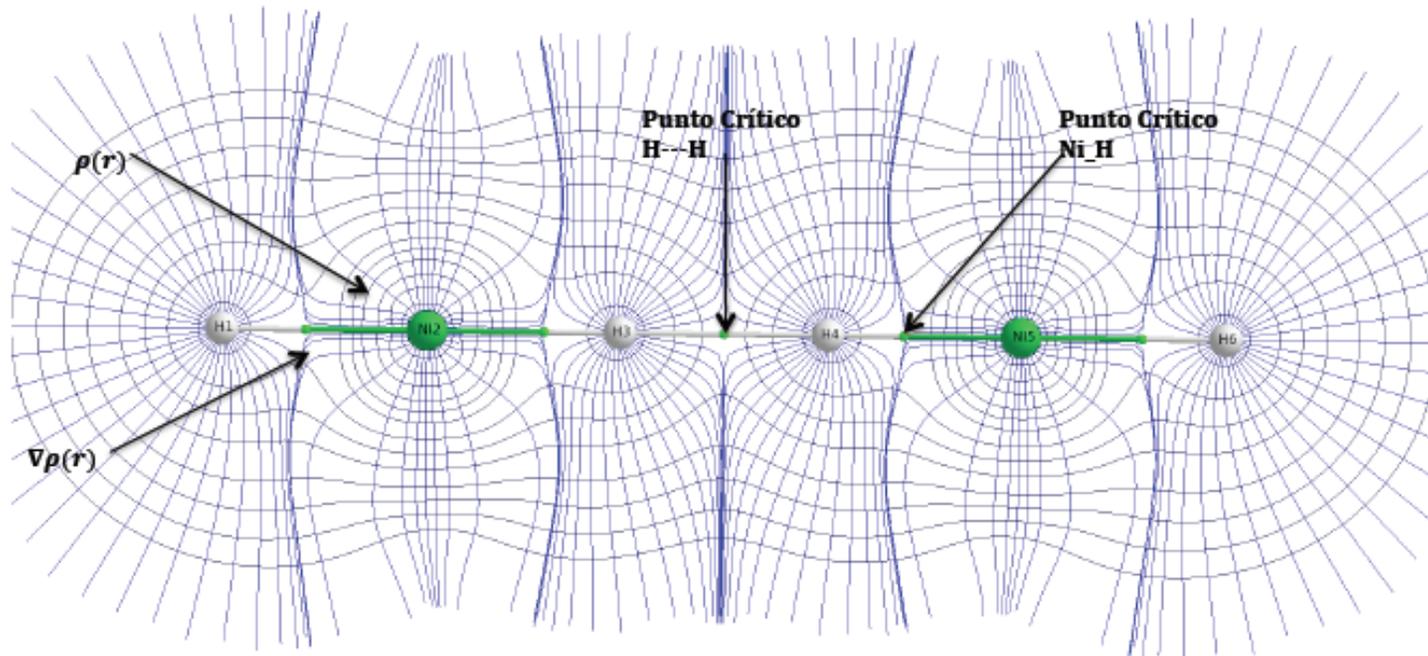
Molécula	$(r_c)\text{H-H}$	$\rho_c(\mathbf{r})$ H-H	$\nabla^2\rho_c(\mathbf{r})$ H-H	$r_c\text{Ni-H}$		$\rho_c(\mathbf{r})$ Ni-H	$\nabla^2\rho_c(\mathbf{r})$ Ni-H	$q(\text{H})$	$q(\text{Ni})$
				rH	rNi				
$[\text{NiH}_2]_2$	0.815	0.032	0.066	0.591	0.918	0.120	0.178	-0.351	0.843
$[\text{NiH}_2]_3$	0.808	0.033	0.067	0.581	0.915	0.125	0.177	-0.389	0.828
$[\text{NiH}_2]_4$	0.804	0.033	0.068	0.577	0.913	0.127	0.176	-0.405	0.817

En las figura 3.12 observan las isolíneas de la densidad electrónica  $\rho(r)$  para el  $[\text{NiH}_2]_2$ . Esta se representa como una esfera alrededor de los átomos. El tipo de punto crítico es BCP (bonding critical point) (3,-1).

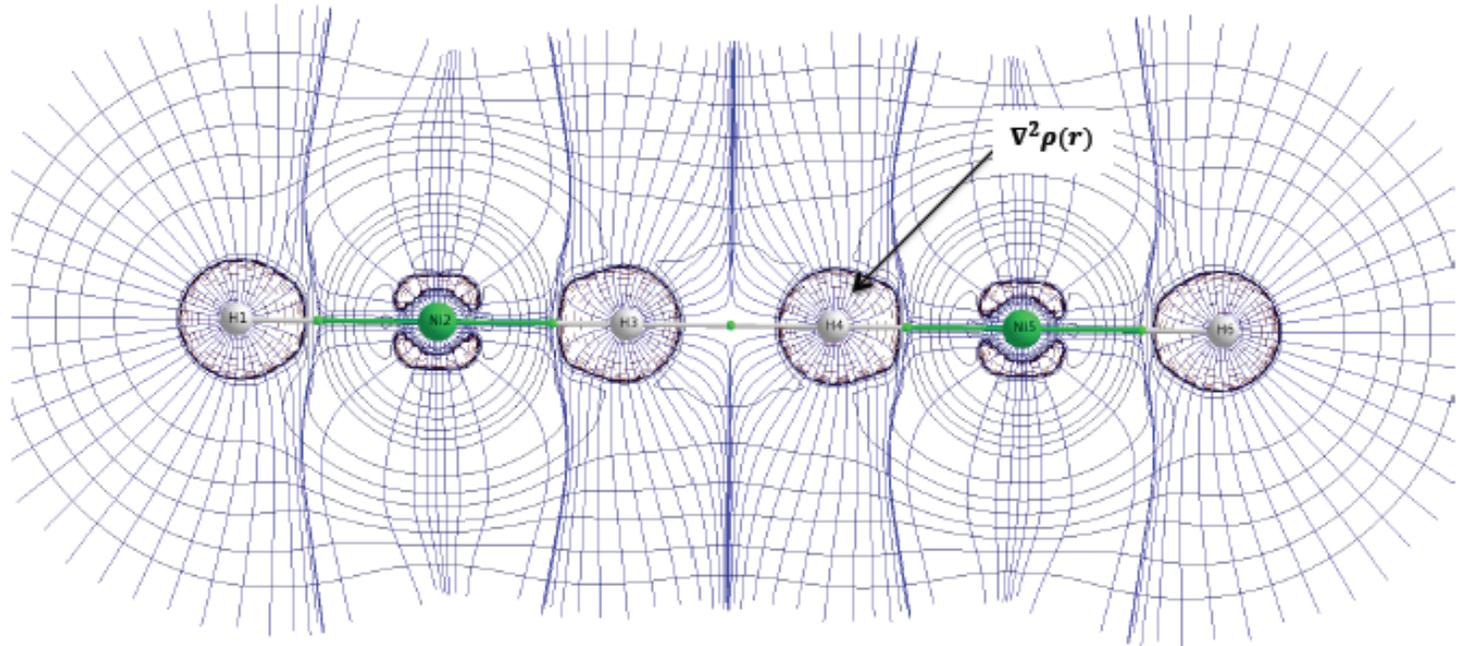
En la figura 3.13 observamos el mapeo del laplaciano de la densidad en  $[\text{NiH}_2]_2$ , donde las líneas punteadas representan acumulación de carga .

En las figura 3.14 observan las isolíneas del la densidad electrónica  $\rho(r)$  para el  $[\text{NiH}_2]_3$ . Esta se representa como una esfera alrededor de los átomos. El tipo de punto crítico es BCP (bonding critical point) (3,-1).

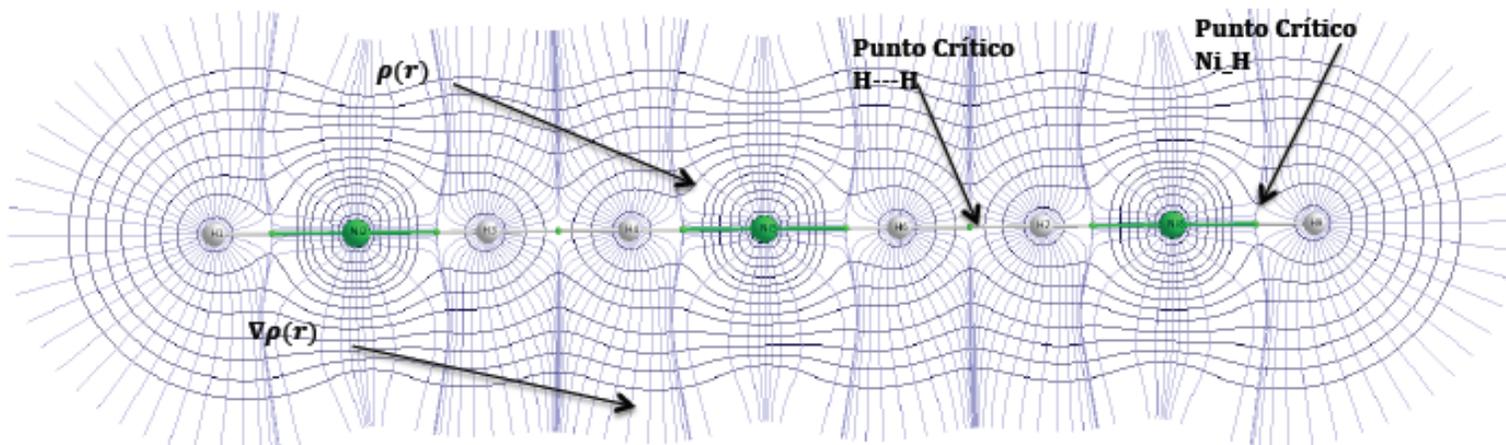
Y por último en la figura 3.15 observamos el mapeo del laplaciano de la densidad en  $[\text{NiH}_2]_3$ , donde las líneas punteadas representan acumulación de carga .



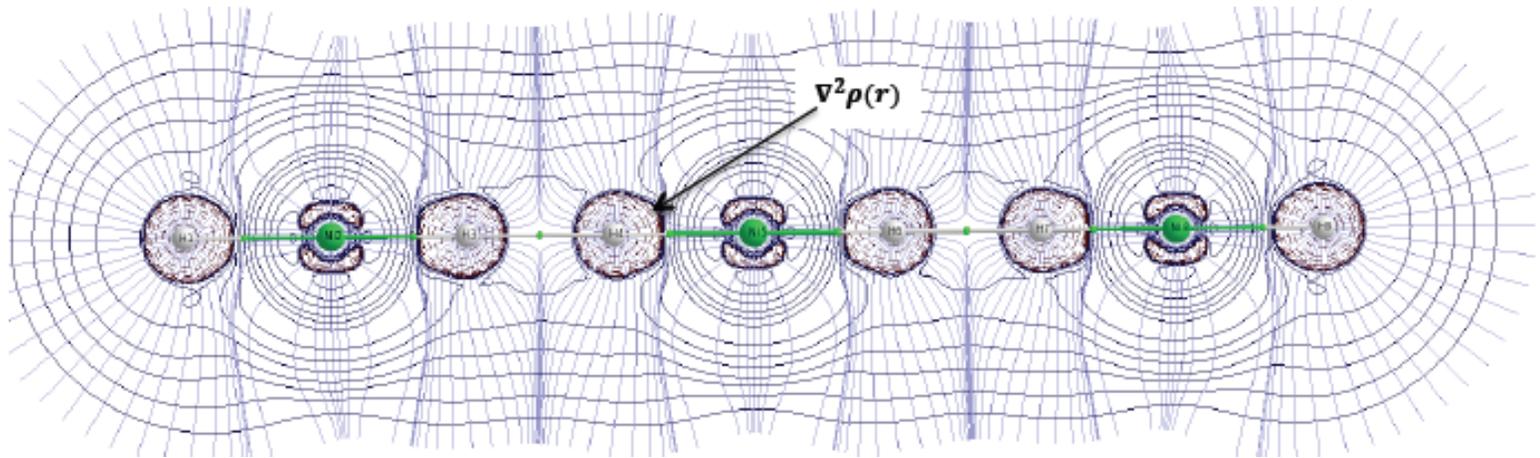
**Fig. 3.12** Mapa que muestra las isodensidades  $\rho(r)$  y el gradiente de densidad electrónica  $\nabla\rho(r)$  sobre  $[\text{NiH}_2]_2$  lineal con un nivel de teoría M06/6-31+(d,p). Punto crítico entre Ni-H tipo (3,-1). Punto crítico entre H---H tipo (3,-1).



**Fig. 3.13** Mapa del Laplaciano de la densidad electrónica  $\nabla^2\rho$  sobre  $[\text{NiH}_2]_2$  lineal. Las líneas punteadas muestran la zona de acumulación de carga.



**Fig. 3.14** Mapa que muestra las isodensidades  $\rho(r)$  y el gradiente de densidad electrónica  $\nabla\rho(r)$  sobre  $[\text{NiH}_2]_3$  lineal con un nivel de teoría M06/6-31+(d,p). Punto crítico entre Ni-H tipo (3,-1). Punto crítico entre H---H tipo (3,-1).



**Fig. 3.15** Mapa del Laplaciano de la densidad electrónica  $\nabla^2\rho$  sobre  $[\text{NiH}_2]_3$  lineal. Las líneas punteadas muestran la zona de acumulación de carga.

## Resultados

Se ha determinado la existencia de puntos críticos, que determinan enlaces H---H para las cadenas de NiH<sub>2</sub>, lo cual nos habla de una interacción entre los átomos de hidrógeno, también se puede observar que la carga (q) aumenta conforme aumenta el número de NiH<sub>2</sub> lineal en la cadena, y los hidrógenos en el tetrámero se han vuelto mas negativos.

En la tabla 3.7 se hace una comparación de la densidad electrónica y el laplaciano de la densidad electrónica de los puntos críticos en Ni-H, con otros datos reportados en la literatura. Podemos observar que tanto como la densidad electrónica y su laplaciano es positiva como en los hidruros MgH<sub>2</sub>, [MgH<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, y [MgH<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> [27]. Los valores de la densidad electrónica en Ni-H, toma valores parecidos a hidruros metálicos con mayor carácter covalente, como en el enlace H-B, pero podemos ver también que el enlace Ni-H tiene menor covalencia al compararla con el enlace H-C.

**Tabla 3.7** Propiedades  $\rho_c(r)$  y  $\nabla^2\rho_c(r)$  en los puntos críticos de distintos hidruros. M=(Mg, B, C)

Molécula	$r_c$ M-H		$\rho_c(r)$ M-H	$\nabla^2\rho_c(r)$ M-H
	rM	rH		
MgH <sub>2</sub>	0.857	0.8905	0.050	
[MgH <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	0.960	1.026	0.027	0.107
[MgH <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	1.156	1.534	0.008	0.016
H-B	0.677	0.549	0.192	
H-C	0.732	0.376	0.281	
	q (H)	q (Mg)		
[MgH <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	-0.916	1.665		
[MgH <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	-0.958	1.731		

Recientemente Peter Sirch [28], y su equipo de trabajo han demostrado la interacción atractiva entre H---H en los hidruro metálicos AlH<sub>3</sub>, MgH<sub>2</sub>, y NaAlH<sub>4</sub>. Ellos encontraron puntos críticos del tipo BCP (3, -1), con laplacianos positivos en los puntos críticos y también vieron una disminución de la ionicidad conforme los

## Resultados

---

aniones hidrógeno se acercaban. Las distancias H---H de los hidruros que el grupo de Peter Sirch estudiaron, se encuentran entre 2.3 Å y 3.1Å. Estas distancias son más grandes con respecto al hidruro metálico que las que hemos estudiado en nuestro trabajo.

## CAPITULO 4

### Conclusiones

La estabilidad lineal experimental que muestra  $\text{NiH}_2$ , dentro de un hidruro intermetálico del tipo  $\text{LaNiInH}_{4/3}$ , es debido a la existencia de una interacción de atracción intramolecular entre los átomos de hidrógeno. Con esto es posible descartar la idea de que existe una repulsión entre los átomos de hidrógeno, como interacción dominante.

Esto fue deducido al encontrar los puntos críticos de enlace BCP (3,-1) en la interacción H---H en moléculas lineales de  $[\text{NiH}_2]_2$ ,  $[\text{NiH}_2]_3$ , y  $[\text{NiH}_2]_4$  por medio de la teoría de átomos en moléculas AIM. Encontrando que estas interacciones también responden al problema que representa la irregularidad del criterio de Westlake, y que la distancia H---H es menor a 2.1 Å debido a la atracción de estos hidrógenos.

Mediante el análisis de  $\rho(r)$ ,  $\nabla^2\rho(r)$  y la carga ( $q$ ) en los punto críticos se encontró, que los hidrógenos no son suficientemente negativos para que exista una repulsión entre estos, descartando la idea de que el níquel le transfiere todos los electrones al hidrógeno.

## Bibliografía:

1. Schlapbach, L. y Züttel, A. (2001), *Hydrogen-storage materials for mobile applications*. Nature **414**, 353.
2. Westlake D.G. (1983), *Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: geometric considerations.*”Journal of the Less-common Metals **90**, 251.
3. Yartys, V., Denys, R., Hauback, B., Fjellvåg, H., Bulyk, I., Riabov, A., Kalychak, Y. (2002), *Short hydrogen-hydrogen separations in novel intermetallic hydrides  $RE_3Ni_3In_3D_4$  ( $RE=La, Ce, \text{ and } Nd$ )*. Journal of Alloys and Compounds **330-332**, 132.
4. Ravindran, P., Vajeeston, P., Vidya, R., Kjekshus, A. y Fjellvag, H. (2002), *Violation of the Minimum H-H Separation Rule for Metal Hydrides*. Phys. Rev. Lett. **89** 1.
5. Blomberg, M., y Siegbahn, P., (1983), *Singlet and triplet energy surfaces of  $NiH_2$* . J. Chem. Phys. **78**, 5682.
6. Platts, A., (2001), *Theoretical electron densities in transitional metal dihydrides*. Journal of Molecular Structure (Theochem) **545**, 111.
7. Aberth, W., Schnitzer, R., y Anbar, M., (1976), *Mechanisms of formation of diatomic and triatomic hydrogen negative ions* J. Chem. Phys. **65**, 1117.
8. Bae, Y., Coggiola, M., y Peterson, J., (1984). *A search for  $H_2^-$ ,  $H_3^-$ , and other metastable negative ions*. Phys. Rev. **A 29**, 90.
9. McKeegan K. D., Walker R. M., and Zinner E., (1985) *Ion microprobe isotopic measurements of individual interplanetary dust particles*. Geochim. Cosmochim. Acta **49**, 1971.
10. Wang, W., Belyaev, K., Xu, Y., Zhu, A., Xiao, C., y Yang, X., (2003), *Observations of  $H_3^-$  and  $D_3^-$  from dielectric barrier discharge plasma*. Chem. Phys. Lett. **377**, 512.
11. Heber, O., Golser, R., y Gnaser, H., (2006), *Lifetimes of the negative molecular hydrogen ions:  $H_2^-$ ,  $D_2^-$ , and  $HD^-$* . Phys. Rev. **A73**, 060501/1.

12. Hohenberg, P., y Kohn, W., (1964), *Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. **136**, 864.
13. Parr, R., y Yang, W., (1989), *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York.
14. March, N., (1992), *Electron Density Theory of Atoms and Molecules*. Academic Press, New York.
15. Johnson, B., Gill, P., y Pople, J., (1993), *The performance of a family of density functional methods*. J. Chem. Phys. **98**, 5612.
16. Jensen, F. (1999), *Introduction to Computational Chemistry*. J. Wiley, New York.
17. Koch, W., Houlthausen, M., (2001), *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. (Wiley-VCH) 2<sup>nd</sup> edition.
18. Kohn, W., y Sham, L., (1965), *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev. **140**, 1133.
19. Slater, J. (1951), *A Simplification of the Hartree-Fock Method*. Phys. Rev. **81**, 385.
20. Vosko, S., Wilk, L., y Nusair, M., (1980), *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*. Canadian Journal of Physics. **59**, 1200.
21. Becke, A. (1988), *Correlation energy of an inhomogeneous electron gas: A coordinate-space model*. J. Chem. Phys. **88**, 1053.
22. Zhao Y. and Truhlar D., (2008), *Density functionals with broad applicability in chemistry*. Acc. Chem. Res. **41**, 157.
23. Levine I.N., (2001), *Química Cuántica*. Pearson Education S. A. Madrid. Inc. 5ta edición.
24. Bader, R., (1990), *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*. Clarendon Press Oxford, Oxford, U.K.
25. Bader, R., Nguyen-Dang, T. y Tal, Y., (1981), *A topological theory of molecular structure*. Rep. Prog. Phys. **44**, 893.

26. Bader, R., Carroll, M., Cheeseman, J., y Chang, C., (1987), *Properties of Atoms in Molecules: Atomic Volumes*. J. Am. Chem. Soc. **109**, 7968.
27. Orgaz E., Hernández-Trujillo J., (2003), *Chemical Bonding in Ternary Magnesium Hydrides*. International Journal of Quantum Chemistry **94**, 150.
28. Sirsch, P., Che, F., Titah J., y Sean G., (2012), *Hydride-hydride bonding interactions in the hydrogen storage material  $AlH_3$ ,  $MgH_2$ ,  $NaAlH_4$* . J. Chem. Eur. **18**, 947.