



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO MECANICO CUANTICO DE HIDRUROS
TERNARIOS DE INTERES TECNOLOGICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

I N G E N I E R O Q U I M I C O

P R E S E N T A :

RODRIGO CASTAÑEDA RIVERA



MEXICO, D.F.



2005

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

M 352023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Carmen de Teresa Martín del Campo
Vocal	Prof. Carlos Amador Bedolla
Secretario	Prof. Luis Emilio Orgaz Baque
1er. Suplente	Prof. José Guadalupe Pérez Ramírez
2º. Suplente	Prof. Raúl Alejandro Valenzuela Monjaras

Departamento de Química y Física Teórica


Asesor: Luis Emilio Orgaz Baque


Sustentante: Rodrigo Castañeda Rivera

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Rodrigo Castañeda
Rivera

FECHA: 27/10/05

FIRMA: 

A mis papas, Gina y Gil

A Alex y Pablo

A Aline

Agradecimientos:

Primero a Emilio por aguantarme mucho tiempo y por dejarme trabajar con él, parece que ha llegado el tiempo de unas buenas cervezas. A los sinodales, Carlos y Carmen, por revisar mi tesis y corregir las fallas que haya tenido. A Xim Bokhimi por ser parte del jurado y por enseñarme a ver hacia adelante.

A mi familia más que a nadie, por siempre estar ahí. Por que les importa lo que hago y sobre todo por el amor que existe entre nosotros. Gina, por apoyarme siempre y estar ahí cuando te necesito. Gil, por siempre intentar que uno llegue más lejos. A Alex por todas las pláticas y ese bendito despertador. A Pablo por que aunque estés lejos siempre parece que estas aquí nada más.

A Aline, la mujer más maravillosa que conozco, gracias por todo este tiempo que ha sido de lo mejor.

A mis Pau's, Luis y Mario... simplemente por ser mis paunies!

A todos los chapines, mi familia, que tanto los quiero. Especialmente a la Carmela y a la abuelita Esther. A mis tíos y primos.

A Sergio, Ginna, Sama y Bassy... por estar siempre y quererme tanto. Los adoro a los cuatro.

A los amigos que me acompañaron a lo largo de la carrera... Nico, Ximena, Isolda, Jaqueline, Omar, Eric, Job, Luis Armando, Chamín, Sandra y el Güero por hacer que cada día en la facultad valiera la pena.

A los del CIE... Adris, casi como mi hermano, Chunga, Piolo y al ausente Felix... nunca se me olvidaran todos los momentos que he pasado con ustedes ni me gustaría perderme los que vienen.

A la banda logoita... Paula, Inés, Tania, Luz, Adri, Moy, Daniel, Juancho y Alan. Me la paso increíble con ustedes, mis más recientes amigos.

A mis hermanas, Meche y Maria, a Pilar y la Abuela y también a los nuevos integrantes de la familia, Gabriel, Santiago y Nacho.

Al Castorcito (Julio) y la Güera (Marisa)... siempre atentos y preocupados por los Castañeda.

Si se me olvido alguien lo siento con todo mi corazón... los quiero mucho.

Contenido:

AGRADECIMIENTOS:	5
I INTRODUCCIÓN	6
II HIDRÓGENO Y ENERGÍA	8
II.1 OBTENCIÓN DE H ₂	8
II.2 RECUPERACIÓN QUÍMICA DE LA ENERGÍA	10
II.3 ALMACENAMIENTO	12
II.3.1 TANQUES	13
II.3.2 NANO-ESTRUCTURAS	15
II.4 HIDRUROS	16
II.4.1 HIDRUROS LIGEROS	19
II.5 ESTUDIOS EN HIDRUROS LIGEROS	22
III METODOLOGÍA	24
III.1 MOLÉCULAS	24
III.1.1 MÉTODO HARTREE-FOCK PARA MOLÉCULAS	24
III.1.2 CONJUNTO DE BASE	32
III.1.3 NIVEL DE TEORÍA	36
III.2 ESTADO SÓLIDO	38
III.2.1 RED CRISTALINA	38
III.2.2 OPERADOR DE TRASLACIÓN	40
III.2.3 ASOCIACIÓN DEL ESPACIO RECÍPROCO	43
III.2.4 TEOREMA DE BLOCH	44
III.2.5 RED RECÍPROCA	45
III.2.6 CELDA PRIMITIVA Y POLÍGONO DE WIGNER-SEITZ	47
III.2.7 PRIMERA ZONA DE BRILLOUIN	48
III.2.8 MODELO DE ELECTRONES LIBRES	48
III.2.9 MODELO DE ELECTRONES CUASI-LIBRES	55
III.2.10 MODELO DE ENLACE FUERTE	57
III.2.11 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT), MÉTODO APW	61
III.3 NIVEL DE TEORÍA	64

IV RESULTADOS	65
IV.1 ESTUDIO MOLECULAR DE BH_4^- Y ALH_4^-	65
IV.2 ESTUDIO DE LOS SÓLIDOS CRISTALINOS $LiBH_4$ Y $LiAlH_4$	73
IV.3 ESTUDIO DE LA ENERGÍA TOTAL EN LOS SÓLIDOS CRISTALINOS	82
V CONCLUSIONES	85
PERSPECTIVAS	86
ÍNDICE DE TABLAS	87
ÍNDICE DE FIGURAS	88
BIBLIOGRAFÍA	90

I Introducción

Cada día los requerimientos de energía aumentan en promedio por habitante y cada día la población sigue creciendo. Esto demandará que nuestros sistemas de distribución y generación de energía sean mejores cada vez más. Tener más variantes para obtener energía y controlar el problema del efecto invernadero serán prioridades en el futuro. En los últimos años se buscan alternativas en las energías "limpias", el hidrógeno es el principal candidato.

Aunque el hidrógeno es el elemento más abundante en la tierra, solo el 1% está en estado molecular. La mayoría está asociado químicamente en forma de agua o en hidrocarburos ya sea en estado líquido o gaseoso.

No es nuevo que una manera de obtener energía sea usando hidrógeno y oxígeno. Combinándolos se genera una gran cantidad de energía obteniendo como producto agua.

Tecnológicamente hablando hay tres aspectos fundamentales para utilizar el hidrógeno para obtener energía y utilizarla. Primero hay que obtener el hidrógeno molecular, hay varios métodos químicos que se pueden utilizar actualmente. El segundo paso es almacenarlo, este paso es el menos estudiado de los tres, estudios de diferentes materiales han arrojado propuestas interesantes. En esta tesis estudiaremos dos materiales que son interesantes para el almacenamiento. Por último hay que convertir la energía química que tiene el hidrógeno y el oxígeno a energía eléctrica. Esto se hace por medio de celdas de combustible (celdas electroquímicas), estas han sido estudiadas desde hace muchos años y hay propuestas muy buenas.

El almacenamiento de hidrógeno es un problema actual que necesita solución lo antes posible para poder implementar el uso de esta tecnología. La experimentación es costosa y lleva mucho tiempo lograr resultados confiables. Aquí entra el poder de la simulación molecular, con esta podemos hacer pruebas teóricas de las propiedades de un material. Así, usando esta herramienta, se puede conocer las propiedades de un material antes de experimentar con él. Si logramos conseguir un material que teóricamente cumpla con las condiciones que queremos nos ahorrara tiempo en los experimentos de síntesis y caracterización del mismo.

En esta tesis estudiaremos, por métodos teóricos, dos materiales sólidos que son buenos candidatos para almacenar hidrógeno. Estudiaremos de manera cuantitativa el enlace químico en los iones moleculares que luego pasan a sólidos cristalinos. Estudiaremos las propiedades electrónicas y del enlace químico en los sólidos cristalinos haciendo uso del análisis de la densidad de carga. Los dos materiales a estudiar serán el tetraboruro de litio (LiBH_4) y el tetraluminato de litio (LiAlH_4).

En el segundo capítulo daremos a conocer los temas relacionados con nuestra investigación. Mostraremos, a grandes rasgos cómo funciona la tecnología para proporcionar energía a partir del uso de hidrógeno y oxígeno. Veremos que tan avanzados son los estudios en cada área tecnológica, cuáles son las bases para aprobar un material para almacenar hidrógeno y por qué es que escogimos estos dos materiales para estudiarlos.

En el tercer capítulo habiaremos de la metodología, el marco teórico, veremos que hay detrás de las herramientas que utilizamos para estudiar los materiales. Aunque no describiremos todo el proceso, mostraremos lo esencial para entender cómo es que los estudios de moléculas y de sólidos son posibles.

Posteriormente en el cuarto capítulo daremos los resultados obtenidos en el estudio de los materiales. Relacionaremos y compararemos los dos materiales estudiados. Estudiaremos el enlace en los iones moleculares. Veremos cómo se relacionan los iones (BH_4^- y AlH_4^-) con los sólidos cristalinos correspondientes. Analizaremos cómo cambia la simetría molecular cuando pasamos a un sólido cristalino. Por último estudiaremos la energía total de estos materiales, la energía necesaria para formar estas moléculas y sólidos.

Para terminar el estudio de los materiales entraremos al quinto capítulo donde daremos las conclusiones. Describiremos qué fue lo más importante del estudio y qué cosas interesantes obtuvimos en el estudio de los materiales.

Acabaremos la tesis con las perspectivas de estudio, lo que deberíamos de hacer a futuro para colaborar en la introducción de esta nueva tecnología.

II Hidrógeno y energía

En este capítulo abordaremos primero la obtención de hidrógeno, qué técnicas se utilizan actualmente y cuál es el futuro en este campo. Después hablaremos de la obtención de energía a partir de hidrógeno. En esencia hay dos formas, utilizando celdas electroquímicas para obtener energía eléctrica o utilizando motores de combustión interna. Luego introduciremos el tema de esta tesis, el almacenamiento de hidrógeno, características de los diferentes materiales y técnicas que se conocen y se estudian. Para acabar el capítulo hablaremos de las herramientas que nos ayudarán a estudiar nuestros materiales.

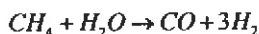
II.1 Obtención de H₂

Hay diferentes maneras de obtener hidrógeno:

1. Procesando combustibles fósiles (reformado de hidrocarburos)
2. Electrólisis del agua
3. Proceso fotoeléctrico
4. Procesando biomasa
5. Procesos fotobiológicos

Los puntos 1 y 2 corresponden a tecnologías usadas desde hace tiempo y que ya están desarrolladas. Los puntos 3, 4 y 5 se refieren a procesos que todavía se encuentran bajo investigación y desarrollo.

1. Actualmente se produce hidrógeno usando combustibles fósiles. Una de las técnicas usadas es la reformación de hidrocarburos con vapor de agua. Con este procedimiento el hidrógeno se obtiene a partir de hidrocarburos, fundamentalmente del gas natural. La reacción consiste básicamente en separar el carbono del hidrógeno en las moléculas de metano. El proceso tiene una eficiencia del 70-90% [1]. Las reacciones que se llevan a cabo en este proceso se pueden resumir como:



2. Podemos obtener el hidrógeno haciendo la electrólisis del agua. Usando una celda electroquímica hacemos pasar corriente eléctrica a través del agua, esto produce una disociación entre el hidrógeno y el oxígeno. El hidrógeno se recoge en el cátodo y el oxígeno en el ánodo. El proceso es

mucho más caro que el reformado con vapor, pero produce hidrógeno de gran pureza. Este hidrógeno se utiliza en la industria electrónica, farmacéutica o alimentaria.

3. Fotoeléctricamente podemos utilizar la energía solar para obtener electricidad y así llevar a cabo la electrólisis del agua. Utilizando celdas fotovoltaicas a base de semiconductores podemos armar un sistema el cual produzca hidrógeno de alta pureza.

4. Usando biomasa tenemos dos alternativas viables: gasificación de la biomasa o la pirólisis.

La gasificación consiste en someter a la biomasa a un proceso de combustión incompleta entre 700 y 1200 °C. El producto resultante es un gas combustible compuesto fundamentalmente por hidrógeno, metano y monóxido de carbono.

La pirólisis es la combustión incompleta de la biomasa en ausencia de oxígeno, a unos 500 °C. Se obtiene carbón vegetal y gas mezcla de monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos ligeros.

5. En un proceso fotobiológico se utiliza una cianobacteria y las algas verdes producen hidrógeno. Utilizando únicamente luz solar, agua y una enzima. Actualmente se obtiene una eficiencia de conversión superior al 24%. Se han identificado más de 400 variedades de plantas primitivas candidatas para producir hidrógeno.

La cantidad de hidrógeno utilizada actualmente como materia prima es del orden de 5×10^{10} kg por año a nivel mundial [2] y ésta es obtenida en gran parte en la reformación de combustibles fósiles. También se obtienen pequeñas cantidades de hidrógeno gracias a los otros métodos ya mencionados.

En el caso particular de la utilización de hidrógeno a bordo de un vehículo, se puede producir a partir de metanol como combustible. El hidrógeno puede obtenerse por tres vías catalíticas diferentes:



De estas tres alternativas, la oxidación parcial ofrece algunas ventajas con respecto al reformado con vapor, en cuanto que utiliza aire en vez de vapor y es una reacción exotérmica por lo que no requiere un aporte de energía externa durante la operación. Estas ventajas se contrarrestan con que la producción de hidrógeno es menor.

II.2 Recuperación química de la energía

En lo que se refiere a cómo usar el hidrógeno para un vehículo hay dos maneras esenciales. La primera es utilizar el hidrógeno en un motor de combustión interna. Podemos hacer la combustión con el oxígeno obteniendo como productos vapor de agua y óxidos de nitrógeno. Este método tiene una eficiencia de alrededor del 25% mayor que la de un motor de combustión interna que utiliza combustible fósil.

El segundo método, que es el mejor de los dos, es utilizar una celda de combustible (celda electroquímica), estas celdas pueden alcanzar eficiencias que duplican la eficiencia de un motor de combustión interna. Las celdas de combustible son sistemas electroquímicos en los que la energía de una reacción química se convierte directamente en electricidad [3]. A diferencia de la pila eléctrica o batería, una celda de combustible no se acaba ni necesita ser recargada; funciona mientras el combustible y el oxidante le sean suministrados desde fuera de la celda. Una celda de combustible consiste en un ánodo en el que se inyecta el combustible, en este caso hidrógeno, y un cátodo en el que se introduce un oxidante, aire u oxígeno. Los dos electrodos de una celda de combustible están separados por un electrolito iónico conductor. En este proceso el único producto, aparte de la energía, es vapor de agua.

Existen varios tipos de celdas las cuales operan a diferentes temperaturas, con diferentes electrolitos. En la Tabla 1 se muestra una lista de celdas de combustible con algunas de sus propiedades. La misma tecnología que nos da energía eléctrica es la misma que se utiliza para la electrólisis del agua. Así los avances en materiales, catalizadores, membranas, etc. ayudan a los dos procesos, tanto en la producción de energía como en la producción de hidrógeno.

Las celdas de combustible convierten directamente la energía química almacenada en las moléculas en energía eléctrica. En una celda electroquímica hay pérdidas de energía, esta se pierde por el efecto Joule, se genera calor en los cables por que ofrecen resistencia al flujo de corriente. La energía que contiene el H_2 (142 MJ kg^{-1}) es casi tres veces más que otros combustibles como los combustibles fósiles (47 MJ kg^{-1}) [2], esto comparando el uso de una celda electroquímica para el hidrógeno y la combustión de un combustible fósil. De forma global, los automóviles que utilizan H_2 como combustible son 22% más eficientes que los movidos por gasolina.

Tabla 1: Tipo de celda y características [3]: el electrolito es la parte líquida de la celda por donde se conducen los iones, el ion conductor es el portados de carga. La temperatura es la normal de operación.

Tipo de Celda	Electrolito	Ion Conductor	T (°C)	Características
Membrana Polimérica	$CF(CF_2)_nOCF_2SO_3^{-2}$	H^+	60 – 80	Alta densidad de energía, Pt catalizador, mantener húmeda, se envenena con CO
Alcalina	KOH	OH^-	90	Alta densidad de energía, no soporta el CO_2
Ácido Fosfórico	H_3PO_4	H^+	200	Densidad de energía media, Pt catalizador, sensible al CO
Metanol Directo	$CF(CF_2)_nOCF_2SO_3$	H^+ (H_2O , CH_3OH)	60 – 120	Densidad de energía media, baja eficiencia, alta cantidad de Pt

Entre los electrolitos usados en estas celdas hay algunos que son muy costosos, lo cual hace que estas celdas sean poco viables ya que no se pueden construir en grandes cantidades. Lo que se busca en una celda es que opere a temperaturas bajas, menos de 120 °C, y que los electrodos así como el electrolito sean fáciles de conseguir y producir para mantener los costos lo más bajos posible. Una de las celdas más utilizadas por el momento es la de membrana polimérica.

Las celdas de membrana polimérica (PEM), también llamadas celdas de combustible de membrana de intercambio de protones, proporcionan una densidad energética elevada y tienen la ventaja de ser ligeras y tener un tamaño pequeño, si se las compara con otras celdas. Las celdas PEM usan como electrolito un polímero sólido y electrodos porosos de carbono que contienen un catalizador de platino. Necesitan hidrógeno y oxígeno y agua, y no requieren el uso de fluidos corrosivos como otras celdas de combustible. Normalmente usan hidrógeno puro como combustible almacenado en depósitos o convertidores incorporados.

Las celdas de membrana de electrolito polímero operan a relativamente bajas temperaturas, (60-80 °C). Esto permite que arranquen rápidamente al necesitar menos tiempo de calentamiento. Esto representa una ventaja, ya que supone menor desgaste entre los componentes del sistema, y por tanto aumenta la duración del mismo. Estas celdas operan con un catalizador de platino, lo que encarece mucho el sistema. Además, el catalizador de platino es extremadamente sensible a la contaminación por CO, por lo que es necesario utilizar un reactor adicional para reducir el nivel de CO en el gas combustible. Este problema se agudiza cuando el hidrógeno empleado proviene de un combustible de alcohol o de hidrocarburo. Actualmente, se están estudiando reemplazar estos catalizadores por los de platino/rutenio, que presentan más resistencia a la contaminación por CO.

Las celdas PEM se usan fundamentalmente para aplicaciones en el transporte e instalaciones estacionarias. Debido a su rapidez para el arranque, baja sensibilidad a la orientación y su relación favorable entre peso y energía producida, las celdas de combustible PEM son especialmente adecuadas para su uso en vehículos de pasajeros, como por ejemplo coches y autobuses. En la Figura 1 se ve como funciona esta celda.

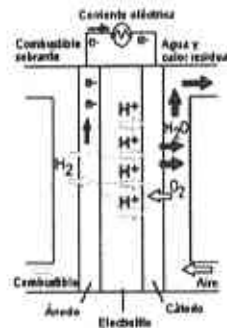


Figura 1: Celda de combustible PEM [4]

Aunque podríamos hablar de las diferentes celdas mencionadas en la Tabla 1 veremos más adelante que la celda PEM, al ser la más atractiva para fuentes móviles, es la que nos interesa por el momento.

II.3 Almacenamiento

Antes que nada hay que decir que el almacenamiento de hidrógeno tendrá dos versiones. La primera es para uso estacionario: energía para aire acondicionado, electricidad en las viviendas así como muchas aplicaciones industriales. La segunda es para fuentes móviles como automóviles donde se quiere que el hidrógeno almacenado sea suficiente para otorgar a un automóvil una autonomía de al menos 500 km [3].

El almacenamiento para fuentes estacionarias es un problema menos grave que el almacenamiento para fuentes móviles. En las fuentes estacionarias se pueden usar tanques a alta presión (para mantener el hidrógeno líquido) como los usados en hospitales, conteniendo oxígeno. Las restricciones para este tipo de almacenamiento son pocas, los tanques a presión son usados desde hace años y la tecnología está probada.

En el caso del almacenamiento para fuentes móviles, la velocidad de recarga puede ser tal que el proceso dure más tiempo que la cantidad de tiempo que los usuarios de automóviles, por ejemplo, están dispuestos a dedicar a recargar el tanque de combustible. Las condiciones de la recarga (presión y temperatura) pueden ser altas, pero, los tanques están diseñados para eso y la recarga está a cargo de gente calificada para el procedimiento.

Dado que el almacenamiento para fuentes estacionarias es más fácil de resolver, nos enfocaremos a los problemas del almacenamiento en vehículos. Un automóvil familiar consume unos 24 kg de gasolina para cubrir unos 400 km, utilizando hidrógeno y un sistema de celda de combustible necesitaríamos unos 4 kg de hidrógeno para cubrir la misma distancia [3]. En este caso las condiciones de recarga tienen más restricciones ya que el usuario lleva a cabo la recarga y por lo tanto no debe de consumir demasiado tiempo en la operación, además de que las condiciones de la recarga deben de ser seguras para el consumidor.

Un concepto que vimos aparecer antes (Recuperación química de la energía) es el de la densidad de energía. Este concepto es sencillo, se refiere a qué tanta energía puede almacenar cierto material por litro o kilogramo del mismo. Por ejemplo, el hidrógeno puro es toda energía pero tiene una baja densidad energética ya que ocupa demasiado espacio. Así usaremos los MJ/kg y MJ/l. Esto está obviamente relacionado con la densidad o la cantidad de hidrógeno en el material.

Las maneras para almacenar hidrógeno que discutiremos a lo largo de este capítulo y el siguiente son:

1. Tanques a presión y bajas temperaturas
2. Nano-estructuras de carbón
3. Hidruros metálicos

II.3.1 Tanques

Los tanques cilíndricos necesitan de altas presiones y bajas temperaturas para mantener el hidrógeno comprimido. Los cilindros comunes para almacenamiento pueden trabajar a presiones de 200 bar. A esta presión se necesitaría un tanque de 225 litros para almacenar 4 kg de hidrógeno. Existen tanques reforzados con fibras de vidrio los cuales son capaces de trabajar a presiones de hasta 450 bar.

Otra opción es enfriar el hidrógeno debajo de su punto crítico (-241°C) para pasarlo a estado líquido y así obtener una densidad de 70.8 kg m^{-3} de hidrógeno [2]. Esta técnica es utilizada actualmente por la BMW para su prototipo de la serie 7, el 745h [5]. Este prototipo es capaz de recorrer 300 km con un solo tanque de combustible. Se puede apreciar en la Figura 2 que el tanque de hidrógeno ocupa toda

la cajuela de un auto grande, la cajuela es de 500 litros [6]. Este prototipo funciona con un motor de combustión interna pero usando hidrógeno en lugar de gasolina. Este procedimiento no es el mejor ya que en la combustión del hidrógeno con aire se generan óxidos de nitrógeno los cuales son contaminantes [7] y con esto perdemos una de las ventajas de utilizar hidrógeno, cero contaminación.



Figura 2: Prototipo de la BMW, el 745h [6].

Un problema es que el proceso de enfriar el hidrógeno hasta su punto de licuefacción toma mucho tiempo y consume mucha energía, hasta 40% de la energía contenida en el hidrógeno [8]. En la Tabla 2 podemos ver las características de diferentes tanques, a presión y a bajas temperaturas.

Tabla 2: Tanques diseñados para que un auto estándar recorra 680 km. Estimaciones de costos: \$500 a 1000 US por tanque a 344 bar y \$450 a 900 por el tanque criogénico a 344 bar.

Tipo de tanque	Volumen (l)	Peso (kg)	H ₂ (kg)	E/V (MJ/l)	E/m (MJ/kg)
300 bar	200	31	5	3.4	22
344 bar	237	37	5	2.5	16
344 bar criogénico	126	66	5.17	4.9	9.4
Hidrógeno líquido	135	31	5	4.4	19

Los tanques tienen ventajas y desventajas. La tecnología está probada y se pueden adecuar para fuentes móviles fácilmente. El equipo utilizado para el almacenamiento es ligero y tiene una densidad energética por peso que es atractiva. Sin embargo el volumen ocupado para almacenar el hidrógeno es muy grande, los automóviles tendrían problemas de espacio si llevaran un sistema de almacenamiento de este tipo. La cantidad de energía que se pierde (o utiliza) licuando el hidrógeno es del 40% lo cual es muy alto.

II.3.2 Nano-estructuras

En los últimos años la tecnología de nano-estructuras ha tenido bastante auge en la ciencia de materiales. Así se propone almacenar hidrógeno en estas nano-estructuras. El carbono es uno de los elementos más ligeros que se enlaza con el hidrógeno molecular gracias a un enlace secundario o de van der Waals.

Si depositamos una capa de hidrógeno sobre un material, por ejemplo grafito, se puede alcanzar un máximo de 1.3×10^5 mol m⁻² de hidrógeno. Hay una gran cantidad de pruebas de almacenamiento que se han hecho con diferentes nano-estructuras: mono-capas de carbono, mono-capas de carbón activado, micro esferas de carbono, nano-tubos en zigzag y nano-tubos con metales. Cada uno de estos materiales tiene propiedades específicas de temperatura de adsorción de hidrógeno, así como de desorción o liberación de hidrógeno. La adsorción se da en casi todos estos materiales a temperatura de nitrógeno líquido (77 K) y la desorción se da a temperaturas mucho más altas, 600 K, a la cual el 80% del hidrógeno almacenado es liberado del material [2].

Se han encontrado materiales que están muy cerca de cumplir con la meta de almacenamiento. El almacenamiento de hidrógeno a 77K que está dado por adsorción está limitado a un almacenamiento de 2%_{masa} según Züttel [9].

Chambers dice haber logrado almacenar más de 60%_{masa} en nano-fibras de carbono [10]. Sin embargo, nadie más ha conseguido reproducir estos resultados. Claro que si esto fuera cierto los problemas de almacenamiento estarían casi en el pasado, el material tendría que ser probado para ver si la cinética de adsorción y desorción es adecuada. Si el estudio es corroborado los problemas de almacenamiento acabarían de una sola vez.

En la Figura 3 se muestran diagramas de materiales nano-estructurados de carbón, cada uno con sus características especiales. Los nano-tubos de doble pared almacenan hidrógeno por los dos lados del material, logrando así una mayor área superficial para enlazarse con las moléculas de hidrógeno. Las canastillas son una buena opción ya que son semiesféricas logrando así una excelente

área superficial. Para una mayor explicación de las canastillas de nano-fibras puede referirse a M. Endo [11]

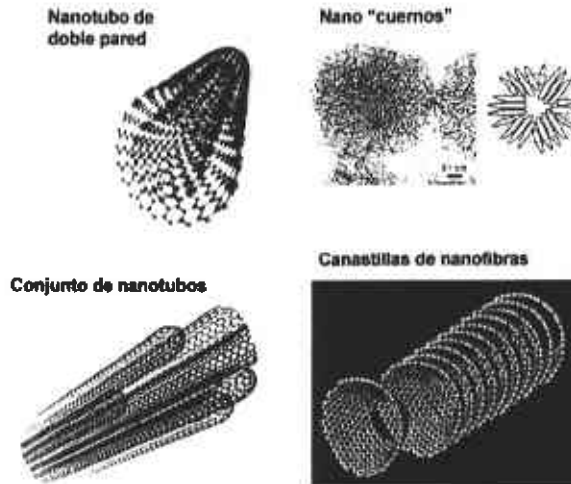


Figura 3: Materiales nano-estructurados.

II.4 Hidruros

Muchos metales y aleaciones son capaces de almacenar hidrógeno reversiblemente. El almacenamiento se puede hacer con hidrógeno molecular o con hidrógeno proporcionado por un electrolito. Existen más de 2000 metales, compuestos y aleaciones que se conoce que forman hidruros [12]. Sin embargo no se conoce ninguno que cumpla los requerimientos establecidos por la FreedomCAR que presento a continuación en la Tabla 3.

Tomemos un metal como el paladio que tiene una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) [24]. Cuando este metal es sometido a una atmósfera de hidrógeno a 0.020 bar y una temperatura de 289 K (ver Tabla 4) absorbe 0.56 %_{masa} de hidrógeno, éste se localiza en los sitios intersticiales de la red y la expande cambiando la simetría de la red. Así la red fcc pasa a una red Fm_3m que sigue siendo una red cúbica pero distorsionada. Este es un ejemplo de cómo se forman los hidruros metálicos.

Tabla 3: Especificaciones de la FreedomCAR para almacenamiento de hidrógeno [3]. Aquí se dan las especificaciones para el sistema de almacenamiento que se quiere para un automóvil. Tanto características que dan el tamaño al sistema como las condiciones de carga y descarga del H₂. Cada año muestra el cambio deseado en la norma para el sistema.

Propiedad clave	2005	2010	2015
Energía específica (MJ/kg)	5.4	7.2	10.8
Hidrógeno (% _{masa})	4.5	6.0	9.0
Densidad de energía (MJ/l)	4.3	5.4	9.72
Costo del sistema (dólares/kg/sistema)	9	6	3
Temperatura de operación (°C)	-20/50	-20/50	-20/50
Ciclos de recarga	500	1000	1500
Flujo (g/s)	3	4	5
Presión de descarga (bar)	2.5	2.5	2.5
Velocidad de recarga (kg H ₂ /min.)	0.5	1.5	2.0

Una de las propiedades interesantes de estos sólidos es que al hacer un tanque de combustible éste puede ser de la forma que nosotros queramos, adecuándose así al espacio disponible en un automóvil, como pasa en la actualidad con los tanques de gasolina. Los tanques a presión tienen que ser cilíndricos o esféricos para que el material del que están hechos soporte la diferencia de presión interna contra la atmosférica.

Hay hidruros metálicos pesados que logran tener propiedades cercanas a lo que pide la FreedomCAR para el almacenamiento de hidrógeno (Tabla 4). El LaNi₅H_{5.5} tiene una absorción de 1.37 %_{masa}, esto no es atractivo para transportes, pero actualmente se utiliza para baterías recargables vendiendo más de mil millones de unidades al año. Compañías como General Motors, Ford y Honda tienen prototipos de automóviles que funcionan con baterías de Ni-MH que utilizan hidruros.

El Mg₂FeH₆ tiene una densidad de 150 kg H₂ m⁻³ más de dos veces la densidad del hidrógeno líquido [13]. La mayor proporción de hidrógeno por átomo de metal en un hidruro metálico es la del BaReH₆ con 4.5 H/M [14].

Tabla 4: Algunos ejemplos de hidruros y propiedades para almacenar hidrógeno [15].

Tipo	Compuesto	Hidruro	Estructura	% _{masa} de H	P _{eq} (bar), T (K)
Elemento	Pd	PdH _{0.5}	Fm ₃ m	0.56	0.020, 298
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H _{6.6}	P6/mmm	1.37	2, 298
AB ₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5.5}	Fd3m	3.01	10.8, 323
AB	FeTi	FeTiH ₂	Pm3m	1.89	5, 303
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	P6222	3.59	1, 555
BCC	TiV ₂	TiV ₂ H ₄	b.c.c.	2.6	10, 313

Entre los hidruros se encuentran los hidruros metálicos ligeros. Estos tienen las propiedades básicas de los hidruros hasta ahora vistos, la diferencia sustancial es que están formados por metales ligeros. Esta condición hace que los hidruros metálicos ligeros tengan una alta densidad energética.

II.4.1 Hidruros ligeros

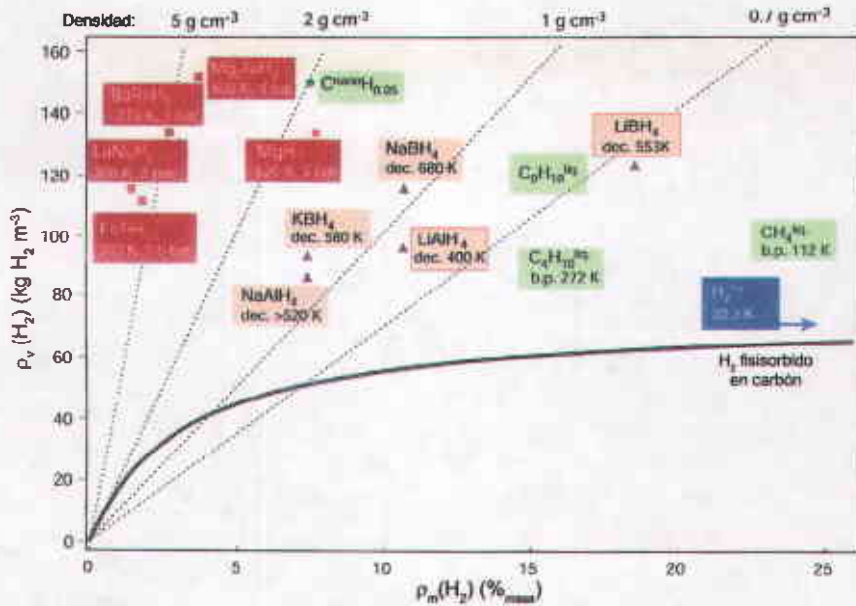


Figura 4: Hidrógeno almacenado en diferentes materiales y combustibles. Comparación de compuestos sólidos, líquidos y gaseosos [3].

A lo largo de esta tesis estudiaremos dos hidruros ligeros, el tetraboruro de litio (LiBH_4) y el tetraluminato de litio (LiAlH_4). Estos dos hidruros tienen propiedades que los hacen interesantes para almacenamiento.

En la Figura 4 se muestra la densidad de hidrógeno por unidad de masa en función de la densidad de hidrógeno por unidad de volumen. La densidad por masa es qué tanto del peso de la molécula es debido al hidrógeno. La densidad por volumen esta dada por la cantidad de hidrógeno que hay en un m^3 . La curva negra continua representa la cantidad de H_2 que se puede absorber en carbono por fisiorción. Las líneas punteadas representan la densidad (g/cm^3) de los materiales en ese punto.

En la Figura 4 podemos ver una comparación gráfica de diferentes materiales y combustibles. El material ideal para almacenar hidrógeno sería uno que se encontrara en la parte derecha lo más arriba posible, en este punto la cantidad de hidrógeno es muy alta. En el lado derecho de la figura tenemos un rectángulo el cuál representa al hidrógeno líquido, este tiene 100% en la densidad por masa, el problema es que este no se encuentra en la parte superior lo cual hace que el volumen necesario para

una cantidad dada de hidrógeno sea muy alto. Los combustibles fósiles se encuentran cerca del centro de la figura, de ese lado el porcentaje en masa es muy alto, se tiene mucho hidrógeno. Así el octano es uno de los mejores combustibles en la figura. Si nos fijamos a la derecha del octano veremos algo interesante, ahí se encuentra el tetraboruro de litio, y abajo a la izquierda del octano el tetraluminato de litio. Vemos que los dos materiales que escogimos para el estudio tienen propiedades cercanas a las del octano, lo cual los hace buenos candidatos para el almacenamiento de hidrógeno.

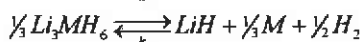
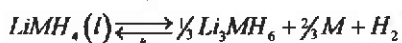
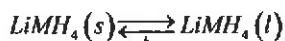
La cantidad teórica que puede almacenar el LiBH_4 es del 18.5 %_{masa}, tiene una densidad volumétrica de $121 \text{ kg H}_2 \text{ m}^{-3}$ y una temperatura de descomposición de 533 K. El LiAlH_4 por su parte tiene una capacidad de almacenamiento de 9.5 %_{masa}, una densidad volumétrica de $95 \text{ kg H}_2 \text{ m}^{-3}$ y una temperatura de descomposición de 400 K que es más atractiva que la del LiBH_4 . Los hidruros ligeros están en el centro de la Figura 4. Escogimos estos dos hidruros ya que podremos estudiar cómo cambian las propiedades cuando se tiene un metal diferente en la molécula. En la Tabla 5 tenemos las propiedades de algunos hidruros metálicos.

Tabla 5: Propiedades físicas de algunos hidruros metálicos; M, peso molecular, ρ , densidad; T_m , temperatura de fusión; T_{des} , temperatura de descomposición; x, %_{masa} de hidrógeno. [13]

Formula	M (g mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	T_m (°C)	T_{des} (°C)	x (% _{masa})
LiBH_4	21.784	0.66	268	380	18.4
NaBH_4	37.83	1.074	504	400	10.6
LiAlH_4	37.95	0.917	>125	125	9.5
NaAlH_4	54.0	1.27	178	210	7.4
Mg_2FeH_6	110.5	2.72	*	320	5.4

* No es conocida. El Mg_2FeH_6 se descompone antes de T_m .

Veamos algunas características de los dos materiales que estudiaremos. Desde hace tiempo se cree que la ruta que siguen los hidruros ligeros para descomponerse es la siguiente:



Donde M = Al, B

A diferencia de otros materiales donde el hidrógeno es desorbido, en los hidruros metálicos ligeros el material se descompone liberando el hidrógeno.

El LiBH_4 tiene dos estructuras diferentes para dos temperaturas dadas [16]. A temperatura ambiente presenta una estructura ortorrómbica, mientras que a 408 K cambia a una estructura hexagonal. Hay tres efectos endotérmicos que le suceden al material [17]. De 108 a 112 °C sufre una transformación polimórfica. De 268 a 376 °C sucede la fusión del LiBH_4 liberando aproximadamente el 2% de hidrógeno. A 380 °C se libera el 80% del hidrógeno. Por último, de 483 a 492 °C pasa algo (no conocido por el autor de la referencia [17]) y se desprende el 50% del hidrógeno que quedaba. En la Figura 5 se pueden apreciar estos diferentes puntos. La liberación de hidrógeno alcanza aproximadamente el 9%_{masa} del hidrógeno almacenado. Claramente esto está lejos de la cantidad que tiene el material en total (18.4 %_{masa}) sin embargo un 9%_{masa} es muy alto, el problema está en las temperaturas a las cuales sucede la desorción. Está muy lejos de los parámetros de la FreedomCAR.

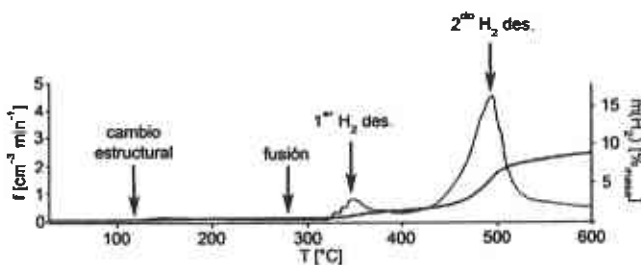


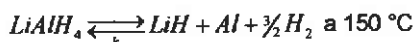
Figura 5: Ruta de desorción de hidrógeno en LiBH_4 [13]

La ruta de descomposición del LiBH_4 , con los datos ya mencionados, se puede ver químicamente en tres pasos de la siguiente manera:

1. $\text{LiBH}_4 \xrightleftharpoons[k]{k} \text{LiBH}_{4-\epsilon} + \frac{\epsilon}{2} \text{H}_2$ Transición estructural a 108 °C
2. $\text{LiBH}_{4-\epsilon} \xrightleftharpoons[k]{k} \text{"LiBH}_2\text{"} + (1 - \frac{\epsilon}{2}) \text{H}_2$ Primer pico, empezando en 200 °C
3. $\text{"LiBH}_2\text{"} \xrightleftharpoons[k]{k} \text{LiH} + \text{B} + \frac{1}{2} \text{H}_2$ Segundo pico, empezando en 453 °C

El compuesto LiBH_2 se encuentra entre comillas ya que no se conoce este compuesto. Este es el modelo que presenta Züttel [13]. También con este modelo se puede ver que la cantidad más alta que se puede obtener de hidrógeno es de 13.6%_{masa} ya que en la última reacción se forma LiH que es estable hasta aproximadamente 900 °C [18].

El tetraluminato de litio por su parte tiene una característica importante. Estudios recientes [19] han demostrado que en la descomposición del LiAlH_4 , éste no tiene que pasar a líquido para que la descomposición se lleve a cabo. Así el tetraluminato de litio se descompone a 150 °C sin pasar a líquido. El tetraluminato de litio podría muy bien seguir la siguiente ruta de descomposición:



Se elimina así uno de los pasos que se creía necesario en tiempos pasados. Este estudio revela datos importantes ya que la temperatura de 150 °C, aunque todavía 100 °C por encima de lo que pide la FreedomCAR, esta más cerca de ser viable como un material para almacenar hidrógeno.

Estas son algunas de las características de nuestros materiales seleccionados. Estas características nos ayudan para entrar al cálculo de propiedades que haremos posteriormente.

11.5 Estudios en hidruros ligeros

En esta tesis estudiaremos las propiedades de los hidruros. Esto nos ayudara a ver las diferencias en los enlaces y las variaciones que suceden en la estructura de los sólidos.

En el análisis de los fragmentos moleculares utilizaremos el método de Hartree-Fock. En este método se simplifica, con varias suposiciones, el Hamiltoniano que utilizamos para resolver moléculas poliatómicas. Con estas simplificaciones podemos resolver problemas cuantitativamente. Este método esta implementado en un programa el cual nos permite hacer estudios de geometría, ver las contribuciones de los átomos a los enlaces en la molécula y obtener las propiedades energéticas de la molécula.

Para analizar los materiales sólidos haremos uso de la teoría del funcional de la densidad o DFT (Density Functional Theory). La teoría DFT es la más usada para calcular las propiedades electrónicas de un sólido. Walter Kohn ganó el Premio Nobel en 1998 con esta teoría. DFT es una teoría universal

para resolver problemas de cuántica de muchos cuerpos donde la interacción de los electrones se aproxima de tal manera que el problema se convierte a un sistema más sencillo donde ya no hay interacciones entre los electrones. Usando esta teoría implementada en un programa de computadora es posible describir las propiedades electrónicas de los sólidos como es la densidad de estados o la misma energía total.

Dada la relevancia del LiBH_4 , el LiAlH_4 , y la teoría DFT, desarrollaremos en este trabajo distintos caminos para estudiar, con el uso de esta herramienta tan poderosa, las propiedades del tetraboruro de litio y el tetraluminato de litio.

III Metodología

En este capítulo abordaremos los métodos que utilizamos para obtener las propiedades de las moléculas y los sólidos cristalinos. Empezaremos por describir el método Hartree-Fock para moléculas, posteriormente introduciremos los métodos que nos ayudan a resolver propiedades en sólidos.

III.1 Moléculas

Para el estudio de moléculas describiremos dos partes: 1) el método Hartree-Fock y 2) su implementación usando bases gaussianas. También explicaremos qué nivel de teoría se utilizó para el estudio, es decir, qué bases y parámetros utilizamos para los cálculos de la estructura electrónica.

III.1.1 Método Hartree-Fock para moléculas

Un desarrollo clave en la química cuántica ha sido el cálculo de funciones de onda de campo autoconsistente (SCF) precisas para resolver muchas moléculas diatómicas y poliatómicas, aunque ciertas moléculas como las proteínas no se pueden resolver. Nos limitamos a las configuraciones de capa cerrada. Para las de capa abierta, las fórmulas son más complicadas. El desarrollo está basado en el libro de Química Cuántica de Levine [20]

Queremos resolver la ecuación de Schrödinger para moléculas, tenemos la ecuación de la siguiente manera:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1.1)$$

donde el operador Hamiltoniano para un sistema de n partículas en tres dimensiones está dado por

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (1.1.2)$$

donde V_{ee} es el potencial debido a las interacciones entre los electrones, V_{en} es el potencial debido a la interacción de los electrones con los núcleos y V_{nn} es el potencial debido a la interacción entre los núcleos.

La ecuación (1.1.2) no se puede resolver, así que tenemos que hacer ciertas aproximaciones para poder utilizar esta ecuación para sistemas complejos. La aproximación más importante es la de Born-Oppenheimer. Esta aproximación esencialmente dice que como la masa de un núcleo es más grande que la masa de un electrón, $m_n \gg m_e$, los electrones se mueven mucho más rápidamente que los núcleos, por lo que se puede considerar que los núcleos están fijos mientras que los electrones llevan a cabo su movimiento. Con esto podemos el término V_m es constante y así podemos pasar a la función de onda como se describe en el método Hartree-Fock.

La función de onda Hartree-Fock molecular se escribe como un producto antisimetrizado (determinante de Slater) de espín-orbitales, u_i , siendo cada capa espín-orbital (el 1S por ejemplo) el producto de un orbital espacial ϕ_i y una función de espín σ_i , que puede ser α o β . Donde la función de onda Hartree-Fock tiene la forma siguiente:

$$D = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \dots & u_n(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \dots & u_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_1(n) & u_2(n) & \dots & u_n(n) \end{vmatrix} \quad (1.1.3)$$

La expresión de la energía electrónica molecular Hartree-Fock, E_{HF} , se obtiene por el Teorema Variacional como $E_{HF} = \langle D | \hat{H}_{el} + V_{NN} | D \rangle$, donde D es la función de onda Hartree-Fock determinante de Slater, y el \hat{H}_{el} y V_{NN} vienen dados por

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.1.4)$$

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (1.1.5)$$

donde $r_{\alpha\beta}$ es la distancia entre los núcleos α y β , cuyos números atómicos son Z_α y Z_β . La distancia r_{ij} es la distancia entre los electrones i y j .

A lo largo del capítulo utilizaremos la notación de Dirac, donde $\langle D | \hat{V} | D \rangle$ significa que la operación que llevaremos a cabo es $\int D^* \hat{V} D dv$, esto nos ahorra tiempo en la escritura de las fórmulas.

Ahora bien, V_{NN} no involucra a las coordenadas electrónicas y D está normalizada, tenemos $\langle D | \hat{V}_{NN} | D \rangle = V_{NN}$. El operador \hat{H}_{el} es la suma de operadores de un electrón \hat{f}_i y operadores de dos electrones \hat{g}_{ij} ; tenemos en unidades fundamentales

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{f}_i + \sum_{i,j} \sum_{i>j} \hat{g}_{ij} \quad (1.1.6)$$

donde

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} / r_{i\alpha}, \text{ y } \hat{g}_{ij} = 1/r_{ij} \quad (1.1.7)$$

Así pues, la energía Hartree-Fock de una molécula biatómica o poliatómica solamente con capa cerrada es

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (1.1.8)$$

$$H_{ii}^{core} \equiv \langle \phi_i(1) | \hat{H}^{core}(1) | \phi_i(1) \rangle \equiv \langle \phi_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} / r_{1\alpha} | \phi_i(1) \rangle \quad (1.1.9)$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle, \quad K_{ij} = \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle \quad (1.1.10)$$

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

$$\hat{H}^{core}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad (1.1.11)$$

es la suma de la energía cinética para el electrón 1 y los operadores de energía potencial para las atracciones entre el electrón 1 y los núcleos; En $\hat{H}^{core}(1)$ se omiten las interacciones del electrón 1 con los otros electrones. Las sumas sobre i y j se extienden a los $n/2$ orbitales espaciales ocupados, ϕ_i , de la molécula n -electrónica. En las integrales de Coloumb, J_{ij} , y en las integrales de intercambio, K_{ij} , la integración extiende a las coordenadas espaciales de los electrones 1 y 2.

El método de Hartree-Fock busca aquellos orbitales ϕ_i que minimizan la integral variacional E_{HF} . Desde luego, cada OM se toma normalizado: $\langle \phi_i(1) | \phi_i(1) \rangle = 1$. Además, por conveniencia de cálculo se toman OM ortogonales $\langle \phi_i(1) | \phi_j(1) \rangle = 0$, para $i \neq j$.

La deducción de la ecuación que determina los ϕ , que minimizan E_{HF} , es complicada, y la omitiremos. Se obtiene que los OM Hartree-Fock ortogonales de capa cerrada satisfacen

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1) \quad (1.1.12)$$

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

$$\hat{F}(1) = H^{core}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (1.1.13)$$

$$\hat{H}^{core}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad (1.1.14)$$

donde el operador de Coulomb J_j , y el operador de intercambio K_j , están definidos por

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1) \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (1.1.15)$$

$$\hat{K}_j(1)f(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2 \quad (1.1.16)$$

donde f es una función arbitraria, y las integrales son definidas para todo el espacio.

El primer término del segundo miembro de (1.1.14) es el operador para la energía cinética de un electrón. El segundo término son los operadores energía potencial para las atracciones entre un electrón y los núcleos. El operador de Coulomb $\hat{J}_j(1)$ es la energía potencial de interacción entre el electrón 1 y una nube de electrones con densidad electrónica $|\phi_j(2)|^2$ el factor 2 en (1.1.13) aparece debido a que hay dos electrones en cada orbital espacial. El operador de intercambio no tiene una interpretación física simple, pero proviene del requerimiento de que la función de onda sea antisimétrica con respecto al intercambio de electrones. Los OM Hartree-Fock ϕ_i en (1.1.12) son funciones propias del mismo operador \hat{F} y los valores propios son las energías orbitales ε_i .

El verdadero operador Hamiltoniano y la función de onda implican a las coordenadas de los n electrones. El operador Hamiltoniano de Hartree-Fock \hat{F} es un operador de un electrón (esto es, solamente incluye las coordenadas de un electrón), y (1.1.12) es una ecuación diferencial de un electrón. Esto lo hemos indicado en (1.1.12) escribiendo \hat{F} y ϕ_i como funciones de las coordenadas del electrón 1; desde luego, podíamos haber usado las coordenadas de cualquier electrón. El operador \hat{F} es peculiar en el sentido de que depende de sus propias funciones propias [Ecuaciones (1.1.13) a

(1.1.16)], que no se conocen inicialmente. Por tanto, las ecuaciones Hartree-Fock se deben resolver mediante un procedimiento iterativo.

Para obtener la expresión de las energías orbitales ε_i , multiplicamos (1.1.12) por $\phi_i^*(1)$ e integramos en todo el espacio.

$$\langle \phi_i(1) | \hat{F}(1) | \phi_i(1) \rangle = \langle \phi_i(1) | \varepsilon_i | \phi_i(1) \rangle \quad (1.1.17)$$

$$\langle \phi_i(1) | \hat{F}(1) | \phi_i(1) \rangle = \varepsilon_i \langle \phi_i(1) | \phi_i(1) \rangle = \varepsilon_i \quad (1.1.18)$$

y entonces

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i(1) | \hat{H}^{core}(1) | \phi_i(1) \rangle + \sum_j \left[2 \langle \phi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \phi_i(1) \rangle - \langle \phi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \phi_i(1) \rangle \right] \quad (1.1.19)$$

$$\varepsilon_i = H_i^{core} + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.1.20)$$

donde H_i^{core} , J_{ij} y K_{ij} están definidas en (1.1.9) y (1.1.10).

La suma de (1.1.20) sobre los $n/2$ orbitales ocupados da

$$\sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} H_i^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.1.21)$$

Resolviendo esta ecuación para $\sum_i H_i^{core}$, y sustituyendo el resultado en (1.1.8), obtenemos la energía Hartree-Fock como

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (1.1.22)$$

Ya que hay dos electrones por OM, la cantidad $2 \sum_i \varepsilon_i$ es la suma de las energías orbitales. La substracción de la doble suma en (1.1.22) evita contar dos veces cada repulsión interelectrónica.

Un desarrollo clave, que ayudó a hacer más factible el cálculo de funciones de onda SCF moleculares precisas, fue el propuesto por Roothaan en 1951 de expandir los orbitales espaciales, ϕ_i , como combinaciones lineales de una serie de funciones de base de un electrón χ_s :

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (1.1.23)$$

Para representar exactamente los OM ϕ_i las funciones de base χ_s deberían formar una serie completa, lo que requiere un número infinito de funciones de base. En la práctica, tenemos que usar un número finito, b , de funciones de base. Si b es suficientemente grande y las funciones χ_s se eligen bien, se puede representar los OM con un error despreciable. Para evitar confusión, emplearemos las letras r, s, t, u para designar las funciones de base χ_s , y las letras i, j, k, l para designar los OM ϕ_i .

La sustitución del desarrollo (1.1.23) en las ecuaciones de Hartree-Fock (1.1.13) da

$$\sum_{s=1}^b c_{s\alpha} \hat{F} \chi_s = \varepsilon_\alpha \sum_s c_{s\alpha} \chi_s \quad (1.1.24)$$

La multiplicación por χ_r^* y la integración dan

$$\sum_{s=1}^b c_{s\alpha} (F_{rs} - \varepsilon_\alpha S_{rs}) = 0 \quad r=1,2,\dots,b \quad (1.1.25)$$

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle, \quad S_{rs} \equiv \langle \chi_r | \chi_s \rangle \quad (1.1.26)$$

Las ecuaciones (1.1.24) forman una serie de b ecuaciones homogéneas lineales simultáneas en las b incógnitas $c_{s\alpha}$, $s=1,2,\dots,b$ que describen a los OM ϕ_i de (1.1.23). Para una solución no trivial, debemos tener

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_\alpha S_{rs}) = 0 \quad (1.1.27)$$

Esta es una ecuación secular cuyas raíces dan las energías orbitales, ε_i . Las ecuaciones de (Hartree-Fock-) Roothaan (1.1.25) se deben resolver por un proceso iterativo, ya que las integrales F_{rs} dependen de los orbitales ϕ_i (a través de la dependencia de \hat{F} con ϕ_i), que a su vez dependen de los coeficientes $c_{s\alpha}$ que son las incógnitas.

Comenzamos eligiendo para los OM ocupados expresiones como combinaciones lineales de las funciones de base, tal como en (1.1.23). Esta serie inicial de OM se emplea para calcular el operador de Fock \hat{F} a partir de (1.1.13) a (1.1.16). Se calculan los elementos de matriz (1.1.26), y se resuelve la ecuación secular (1.1.27) para dar un conjunto inicial de ε_i . Estas se usan para resolver (1.1.25) y obtener un conjunto mejorado de coeficientes, dando un conjunto de OM mejorado, que se emplea, entonces, para calcular un \hat{F} mejorado, y así sucesivamente. Se continúa hasta que de un ciclo al siguiente no se obtiene ninguna mejora en los coeficientes y energías de los OM.

Vamos a considerar las funciones de base empleadas. Generalmente, cada OM se escribe como una combinación lineal de funciones monoeléctricas (orbitales) centradas en cada átomo. Para moléculas diatómicas se pueden usar para los OA funciones de Slater. Para tener un conjunto de funciones de base de OA completo se requiere un número infinito de orbitales de Slater, pero la verdadera función de onda molecular de Hartree-Fock se puede aproximar muy fielmente con un número de orbitales de Slater cuidadosamente elegido y razonablemente pequeño. Una base mínima para un cálculo SCF molecular consta de una función de base simple para cada OA de capa interna y cada OA de la capa de valencia de cada átomo. Una base extendida es una base que es mayor que la base mínima. Los cálculos SCF con bases mínimas son más fáciles que los cálculos con bases extendidas, pero estos últimos son considerablemente más precisos.

Hemos empleado los términos función de onda SCF y función de onda Hartree-Fock como intercambiables. En la práctica, el término función de onda SCF se aplica a cualquier función de onda obtenida por solución iterativa de las ecuaciones de Roothaan, sea o no la base lo suficientemente grande como para dar, realmente, una aproximación precisa de la función de onda Hartree-Fock. Solamente hay una función de onda Hartree-Fock verdadera, que es la mejor función de onda posible que se puede escribir como un determinante de Slater de espín-orbitales. Algunos de los cálculos con base extendida se aproximan mucho a la verdadera función de onda Hartree-Fock; tales funciones reciben el nombre de "funciones de onda casi Hartree-Fock" o, menos cautelosamente, "funciones de onda Hartree-Fock."

Los elementos de matriz de Fock. Para resolver las ecuaciones de Roothaan (1.1.25), primero debemos expresar los elementos de matriz de Fock (integrales) F_{rs} en términos de las funciones de base χ . El operador de Fock \hat{F} viene dado por (1.1.13), y

$$F_{rs} = \langle \chi_r(1) | \hat{F}(1) | \chi_s(1) \rangle = \langle \chi_r(1) | \hat{H}^{\text{core}} | \chi_s(1) \rangle + \sum_{\mu=1}^{n/2} \left[2 \langle \chi_r(1) | \hat{J}_\mu(1) | \chi_s(1) \rangle - \langle \chi_r(1) | \hat{K}_\mu(1) | \chi_s(1) \rangle \right] \quad (1.1.28)$$

Reemplazando f por χ en (1.1.15), y usando a continuación (1.1.23) tenemos

$$\hat{J}_\mu(1) \chi_s(1) = \chi_s(1) \int \frac{\phi_\mu^*(2) \phi_\mu(2)}{r_{12}} \partial v_2 = \chi_s(1) \sum_i \sum_\nu c_{\nu}^* c_{\nu} \int \frac{\chi_i^*(2) \chi_\nu(2)}{r_{12}} \partial v_2 \quad (1.1.29)$$

La multiplicación por $\chi_r^*(1)$ y la integración sobre las coordenadas del electrón 1, da

$$\langle \chi_r(1) | \hat{J}_\mu(1) | \chi_s(1) \rangle = \sum_i \sum_\nu c_{\nu}^* c_{\nu} \iint \frac{\chi_r^*(1) \chi_s(1) \chi_i^*(2) \chi_\nu(2)}{r_{12}} \partial v_1 \partial v_2 \quad (1.1.30)$$

$$\langle \chi_r(1) | \hat{J}_r(1) | \chi_s(1) \rangle = \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_t^* c_u (rs|tu) \quad (1.1.31)$$

donde la integral de repulsión bielectrónica se define como

$$(rs|tu) = \iint \frac{\chi_r^*(1) \chi_s(1) \chi_t^*(2) \chi_u(2)}{r_{12}} \delta v_1 \delta v_2 \quad (1.1.32)$$

La notación más ampliamente usada para (1.1.32) no se debe interpretar equivocadamente como una integral de solapamiento. Se emplean otras notaciones, algunas contradictorias, para las integrales de repulsión electrónica, de forma que siempre es deseable comprobar la definición del autor.

De forma similar, reemplazando f por χ en (1.1.16), se obtiene

$$\langle \chi_r(1) | \hat{K}_r(1) | \chi_s(1) \rangle = \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_t^* c_u (rs|tu) \quad (1.1.33)$$

Sustituyendo (1.1.33) y (1.1.31) en (1.1.28), y cambiando el orden de la suma, obtenemos la expresión deseada para F_{rs} en términos de integrales de las funciones base χ :

$$F_{rs} = H_{rs}^{core} + \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b \sum_{j=1}^{n/2} c_t^* c_u [2(rs|tu) - (ru|ts)] \quad (1.1.34)$$

$$F_{rs} = H_{rs}^{core} + \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b P_{tu} [(rs|tu) - \frac{1}{2}(ru|ts)] \quad (1.1.35)$$

$$P_{tu} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_j^* c_j, \quad t=1, 2, \dots, b, \quad u=1, 2, \dots, b, \quad (1.1.36)$$

$$H_{rs}^{core} = \langle \chi_r(1) | \hat{H}^{core}(1) | \chi_s(1) \rangle \quad (1.1.37)$$

Las cantidades P_{tu} se llaman elementos de la matriz de densidad o carga. Usando el desarrollo (1.1.23) podemos llegar a la densidad de probabilidad electrónica ρ , así para una molécula de capa cerrada

$$\rho = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \phi_j^* \phi_j = 2 \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b \sum_{j=1}^{n/2} c_r^* c_s \chi_r^* \chi_s = \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{rs} \chi_r^* \chi_s \quad (1.1.38)$$

Para expresar la energía Hartree-Fock en términos de integrales de las funciones de base χ , primero resolvemos (1.1.21) para $\sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$, y luego sustituimos el resultado en (1.1.22) para obtener

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \sum_{r=1}^{n/2} H_{rr}^{core} + V_{NN} \quad (1.1.39)$$

Tenemos, usando el desarrollo (1.1.23),

$$H_{rr}^{core} = \langle \phi_r | \hat{H}^{core} | \phi_r \rangle = \sum_r \sum_s \hat{c}_r^* \hat{c}_s \langle \chi_r | \hat{H}^{core} | \chi_s \rangle = \sum_r \sum_s \hat{c}_r^* \hat{c}_s H_{rs}^{core} \quad (1.1.40)$$

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \sum_r \sum_s \sum_{i=1}^{n/2} \hat{c}_r^* \hat{c}_s H_{rs}^{core} + V_{NN} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_r \sum_s \sum_{i=1}^{n/2} P_{rs} H_{rs}^{core} + V_{NN} \quad (1.1.41)$$

Es útil una expresión alternativa para E_{HF} . La multiplicación de $\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i$ por ϕ_i^* y la integración, dan $\varepsilon_i = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle$. La sustitución de $\phi_i = \sum_{s=1}^n c_{si} \chi_s$ da $\varepsilon_i = \sum_r \sum_s \hat{c}_r^* \hat{c}_s \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle = \sum_r \sum_s \hat{c}_r^* \hat{c}_s F_{rs}$. La primera suma en (1.1.41) se transforma en $\sum_i \varepsilon_i = \sum_r \sum_s \hat{c}_r^* \hat{c}_s F_{rs} = \sum_r \sum_s P_{rs} F_{rs}$, donde se ha usado la definición (1.1.36) de P_{rs} . La ecuación (1.1.41) se transforma en

$$E_{HF} = \frac{1}{2} \sum_r \sum_s P_{rs} (F_{rs} + H_{rs}^{core}) + V_{NN} \quad (1.1.42)$$

que expresa E_{HF} de una molécula de capa cerrada en términos de elementos de las matrices de densidad, de Fock, y del Hamiltoniano de core, calculándolos con las funciones base χ_s .

De esta forma concluimos el análisis molecular usando el método de Hartree-Fock. Dependiendo de las funciones base que escojamos el cálculo de las propiedades de la molécula será complicado o simple.

III.1.2 Conjunto de base [21]

El conjunto de base mas utilizado en mecánica cuántica contiene funciones de onda atómicas. Una selección obvia sería utilizar orbitales del tipo Slater para átomos con muchos electrones. Desgraciadamente los orbitales de Slater no son fáciles de utilizar en los cálculos moleculares. Esto es debido a que algunas de las integrales son difíciles de evaluar, particularmente cuando los orbitales atómicos están centrados en diferentes núcleos. En los cálculos moleculares es común reemplazar los orbitales tipo Slater por funciones Gaussianas. Una función Gaussiana tiene la forma $e^{-\alpha r^2}$, en general

se utilizan funciones que abarcan coeficientes en potencias de x, y, z para poder describir orbitales atómicos.

$$x^a y^b z^c e^{-ar^2} \tag{1.2.1}$$

α determina la extensión radial de la función Gaussiana; una función con un valor grande de α no se extiende lejos, una función con α chico se extiende ampliamente. El orden de estas funciones esta dado por las potencias de las variables cartesianas; una función de orden cero tiene a $a + b + c = 0$; una función de primer orden tiene a $a + b + c = 1$, y así sucesivamente. Entonces hay una sola función de orden cero, tres de primer orden y seis de segundo orden. Una gran ventaja de usar funciones Gaussianas es que el producto de dos funciones se puede expresar como una sola función Gaussiana, localizada a lo largo de la línea que une los centros de las dos Gaussianas m y n (Figura 6):

$$e^{-\alpha_m r_m^2} e^{-\alpha_n r_n^2} = e^{\left(\frac{-\alpha_m \alpha_n}{\alpha_m + \alpha_n} r_{mn}^2 \right)} e^{-\alpha r_c^2} \tag{1.2.2}$$

r_{mn} es la distancia entre los centros m y n , el exponente α de la función combinada esta correlacionado con los exponentes α_m y α_n por:

$$\alpha = \alpha_m + \alpha_n \tag{1.2.3}$$

$$y1(x) := e^{-0.1(x+1)^2} \quad y2(x) := e^{-.3(x-2.0)^2}$$

$$y3(x) := e^{-.3(x-2.0)^2} e^{-0.1(x+1)^2}$$

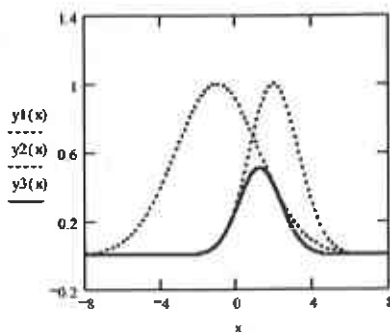


Figura 6: El producto de dos Gaussianas

Así, en una integral de dos electrones de la forma $(\mu\nu|\lambda\sigma)$, el producto $\phi_\mu(1)\phi_\nu(1)$ puede ser sustituido por una sola Gaussiana que esta centrada entre las dos funciones. La función Gaussiana de orden cero g , tiene la misma simetría angular que el orbital atómico 's' y las funciones Gaussianas de

primer orden g_x , g_y y g_z tienen la misma simetría que los orbitales $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$. En su forma normalizada estas funciones son:

$$g_s(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (1.2.4)$$

$$g_x(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} x e^{-\alpha r^2} \quad (1.2.5)$$

$$g_y(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} y e^{-\alpha r^2} \quad (1.2.6)$$

$$g_z(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} z e^{-\alpha r^2} \quad (1.2.7)$$

Para los orbitales 'd' se puede hacer lo mismo usando las seis funciones Gaussianas de segundo orden. No todas las funciones Gaussianas de segundo orden tienen la misma simetría que los orbitales, por lo tanto se hacen combinaciones lineales para obtener el resultado deseado.

Las ventajas de usar funciones Gaussianas se ven opacadas por una limitación bastante grave. A diferencia de los orbitales del tipo Slater las funciones Gaussianas no tienen un valor alto en el origen y el decaimiento de la función a cero es más rápido que en los orbitales tipo Slater. Se ha encontrado que al reemplazar un orbital del tipo Slater por una sola función Gaussiana se llega a errores de cálculo inaceptables. Sin embargo, este problema puede ser contrarrestado si cada orbital atómico es representado por una combinación lineal de funciones Gaussianas. Cada combinación será del siguiente tipo:

$$\phi_\mu = \sum_{i=1}^L d_{i\mu} \phi_i(\alpha_{i\mu}) \quad (1.2.8)$$

$d_{i\mu}$ es el coeficiente primitivo de la función Gaussiana ϕ_i , que tiene exponente $\alpha_{i\mu}$. L es el número de funciones en la expansión. Los coeficientes y los exponentes son encontrados usando mínimos cuadrados, en donde el traslape del orbital tipo Slater con la función Gaussiana se maximice. Por mucho que se utilicen muchas funciones Gaussianas el resultado nunca es igual al de un orbital del tipo Slater. Así las funciones Gaussianas decaen a cero más rápido y no logran describir el comportamiento cerca del núcleo.

Una expansión en Gaussianas tiene dos parámetros, el coeficiente y el exponente. La manera más flexible de utilizar Gaussianas en un cálculo molecular es permitir que estos dos parámetros varíen

a lo largo del cálculo. Este tipo de cálculos utilizan Gaussianas *primitivas* o *no contraídas*. Sin embargo, cálculos con Gaussianas primitivas requieren más poder computacional y así, en general, se utilizan bases Gaussianas *contraídas*. En una función contraída los coeficientes y exponentes están predeterminados y permanecen constantes a lo largo del cálculo. Una aproximación utilizada para hacer los cálculos de una manera más eficiente es usar el mismo exponente en la función Gaussiana para los orbitales s y p de un nivel dado. Esto restringe la flexibilidad de la base utilizada, pero disminuye el número de integrales diferentes que se necesitan calcular.

Los químicos cuánticos usan un método abreviado para nombrar las diferentes bases. Esto lleva a contracciones de diferentes tipos. Los códigos son fáciles de entender. Nos concentraremos en la notación más común en programas de este tipo.

Una base mínima es aquella en la que, estrictamente hablando, solo se tiene un número de funciones necesario para acomodar todos los orbitales llenos de cada átomo. Así, para el hidrógeno y el helio es necesaria una sola función tipo-s; para los elementos del litio al neon se necesitarán funciones para el 1s, 2s y 2p. Las bases STO-3G, STO-4G, etc. (en general STO-nG) son bases mínimas en donde n Gaussianas se utilizan para representar cada orbital. Se ha encontrado que al menos tres Gaussianas se necesitan para representar un orbital, así, la base mínima más chica que se debe de utilizar es la STO-3G. La base STO-3G es muy buena para predecir la geometría de una molécula. Claro está que el esfuerzo computacional aumenta mientras mayor sea el número de Gaussianas en la expansión.

Las bases mínimas tienen varios problemas. Hay problemas con compuestos que contienen elementos que están cerca del final del período de la tabla periódica como el oxígeno o flúor. Estos átomos son descritos con el mismo número de Gaussianas que un elemento al principio del período sin importar que estos elementos tengan menos electrones. Una base mínima solo puede describir comportamientos esféricos en los orbitales, es decir, los orbitales 'p' no pueden distribuirse de otra manera.

Estos problemas son corregidos utilizando más de una función para cada átomo. Una base que tiene el doble de funciones que una base mínima se llama base *doble zeta*. Una combinación lineal de una función "contraída" y una "difusa" da una función que se comporta entre las dos. Los coeficientes de la función contraída y difusa son calculados por el proceso SCF que determina si se necesita una función más difusa o contraída para cierto orbital. Con esta técnica se aborda el problema de la simetría de los orbitales 'p', ahora cada orbital puede tener una representación con una combinación lineal diferente.

Una alternativa a la base doble zeta es duplicar el número de funciones usadas para describir los electrones de valencia pero mantener una sola función para los electrones de las capas internas. La razón para hacer esto es que los electrones de "core" casi no afectan sus propiedades químicas y varían

muy poco de un átomo al siguiente. La notación para estas bases es 3-21G. En esta base los orbitales de "core" son representados por tres funciones Gaussianas. Los electrones de valencia son representados también por tres funciones: la parte contraída por dos Gaussianas y la parte difusa por una Gaussianas. Las bases más usadas de este tipo son la 3-21G, 4-31G y 6-31G.

Simplemente incrementando el número de funciones base no necesariamente mejora el modelo. El problema más difícil de corregir es la polarización, cuando un átomo se une a otro puede que la carga se polarice dado la diferencia de electronegatividades. Así cuando un hidrógeno se une a otro la nube de electrones se parece más a la de un orbital p, haciendo una hibridación sp podemos explicar esta polarización. Para que las bases puedan predecir este tipo de comportamientos se introduce una función de polarización a la base. La función de polarización tiene un número cuántico angular mayor, así para un orbital s la función de polarización parecerá un orbital p. Para un orbital p parecerá un d.

El uso de una función de polarización se denota por un asterisco (*). Así, la base 6-31G* se refiere a una base 6-31G con una función de polarización para los átomos pesados. Dos asteriscos (6-31G**) indica que se usa polarización también para átomos ligeros.

Una deficiencia de las bases hasta ahora vistas es que tienen problemas cuando la molécula presenta mucha densidad electrónica lejos del centro del núcleo como en aniones y moléculas con pares de electrones libres. Esto ocurre ya que la amplitud de las Gaussianas es baja lejos del centro. Para remediar esta deficiencia se agregan funciones altamente difusas a la base. Estas funciones se denotan por un '+'; así la base 3-21+G contiene un juego de funciones altamente difusas para los orbitales s y p. El '++' indica que se utilizan las funciones altamente difusas para el hidrógeno así como para átomos pesados.

Con estas bases que hemos introducido se puede describir el comportamiento de casi cualquier molécula. Para ciertos casos especiales hay que crear una base especial para el átomo, en general cuando los átomos son muy pesados.

III.1.3 Nivel de teoría

Para los cálculos moleculares utilizamos el código GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) [22], éste es un programa para cálculos *ab-initio* en química cuántica. GAMESS puede hacer cálculos SCF para diferentes modelos como RHF, UHF, y MCSCF. Las correcciones de correlación de las funciones de onda SCF pueden llevarse a cabo por interacción de configuraciones y teoría de perturbaciones de segundo orden.

Para los cálculos de las moléculas BH_4^- y AlH_4^- utilizamos bases Gaussianas del tipo 6-31++G**, de Krishnan [23]. Para los diferentes cálculos utilizamos el método de Hartree-Fock restringido (RHF).

III.2 Estado sólido

En este capítulo abordaremos la teoría necesaria para llegar a estudiar los sólidos cristalinos. Empezaremos por explicar conceptos básicos de una red cristalina y las propiedades periódicas de los sólidos cristalinos. Explicaremos los modelos que nos ayudan a explicar los sólidos. Cada modelo tiene sus características y aplicaciones. Llegaremos al método que utilizaremos para el estudio de los sólidos, el Linearized Augmented Plane-Waves (LAPW). Por último, como hicimos para las moléculas, veremos qué nivel de teoría utilizaremos para los estudios de sólidos.

III.2.1 Red Cristalina

Los sólidos cristalinos tienen una propiedad muy importante: la periodicidad. Están formados por una celda unitaria la cual se repite en las tres dimensiones del espacio para generar el sólido.

En el siglo XIX Auguste Bravais, cristalógrafo francés, comprobó que existen 14 redes (matemáticas) que llenan el espacio; estas redes están clasificadas en 7 clases [24].

- Cúbico: Simple, centrado en las caras o centrado en el cuerpo
- Tetragonal: Simple o centrado en el cuerpo
- Ortorrómbico: Simple, centrado en el cuerpo, centrado en la base o centrado en las caras
- Romboédrico
- Hexagonal
- Monoclínico: Simple o centrado en la base
- Triclínico

Una red cristalina esta definida por los desplazamientos dados por tres vectores de base de tipo $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$. Así, los nodos de la red $\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, donde $\forall n_1, n_2, n_3 \in Z$, generan una red cristalina. Veamos un ejemplo simple en 2D. Sean

$$\vec{a}_1 = a\hat{i} + 0\hat{j} \quad (2.1.1)$$

$$\vec{a}_2 = 0\hat{i} + b\hat{j} \quad (2.1.2)$$

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 \quad (2.1.3)$$

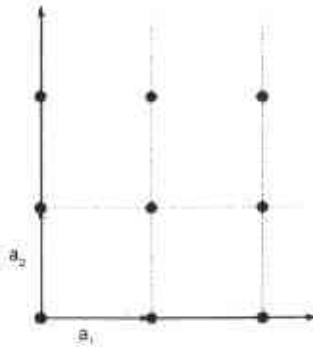


Figura 7: Red Cristalina en 2D, las flechas corresponden a los dos vectores base los cuales generan la red. Los puntos de red están representados por los puntos.

Las ecuaciones (2.1.1) y (2.1.2) son los vectores base, los cuales son ortogonales entre sí y definen una red cristalina cuadrada si $a = b$, y rectangular si $a \neq b$. La ecuación (2.1.3) se refiere a la traslación de estos dos vectores para formar la red cristalina.

Así el conjunto de $\{a_1, a_2, a_3\}$ genera cualquier red de Bravias si elegimos correctamente estos vectores base.

Así, si tenemos un espacio bidimensional (o tridimensional), tendremos las mismas propiedades en dos puntos 'A' dados.

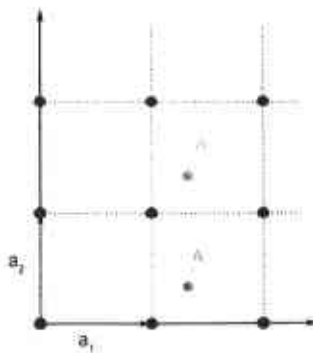


Figura 8: Una red cristalina en 2D, 'A' es un punto de medición de propiedades.

Con esto podemos observar que en el Hamiltoniano el potencial es periódico.

$$\hat{H} = \hat{T} + V \quad (2.1.4)$$

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_n) \quad (2.1.5)$$

III.2.2 Operador de traslación

A partir de la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2.1)$$

queremos encontrar un operador

$$\hat{T}\Psi = \lambda\Psi \quad (2.2.2)$$

que conmute con el Hamiltoniano y así resolviendo la ecuación con el nuevo operador resolver la ecuación de Schrödinger, encontrar E .

Ahora introducimos el operador de traslación \hat{T}_{R_n} , el cual traslada una función de r a $r + R_n$. Es decir,

$$\hat{T}_{R_n} \Psi(r) = \Psi(r + R_n) \quad (2.2.3)$$

$$\Psi(r) = \Psi(r + R_n) \quad (2.2.4)$$

Deseamos escribir la ecuación (2.2.4) como una ecuación de valores propios. El operador de traslación tendrá a su vez un valor propio de traslación T_{R_n} .

$$\hat{T}_{R_n} \Psi(r) = T_{R_n} \Psi(r) \quad (2.2.5)$$

Sigamos analizando el operador de traslación y probemos una propiedad muy importante: El Hamiltoniano conmute con el operador de traslación. Tenemos el Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V(r) \quad (2.2.6)$$

donde \hat{H}_0 es la energía cinética y V es el potencial periódico. Teniendo la ec. de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2.2.7)$$

aplicamos el operador de traslación

$$\hat{T}_{\vec{R}_n} [\hat{H}\Psi(\vec{r})] = \hat{T}_{\vec{R}_n} [E\Psi(\vec{r})] \quad (2.2.8)$$

$$\hat{T}_{\vec{R}_n} \hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\hat{T}_{\vec{R}_n} \Psi(\vec{r}) \quad (2.2.9)$$

$$\hat{H}\Psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = E\hat{T}_{\vec{R}_n} \Psi(\vec{r}) \quad (2.2.10)$$

vemos que

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V(\vec{r}) = \hat{H}_0(\vec{r} + \vec{R}_n) + V(\vec{r} + \vec{R}_n) \quad (2.2.11)$$

así

$$\hat{H}(\vec{r} + \vec{R}_n)\Psi(\vec{r}) = E\hat{T}_{\vec{R}_n} \Psi(\vec{r}) \quad (2.2.12)$$

ya que \vec{r} si se traslada a $\vec{r} + \vec{R}_n$

$$\hat{H}\Psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = E\Psi(\vec{r} + \vec{R}_n) \quad (2.2.13)$$

y demostramos que

$$\hat{T}_{\vec{R}_n} \hat{H} = \hat{H}\hat{T}_{\vec{R}_n} \quad \text{o} \quad \hat{T}_{\vec{R}_n} \hat{H} - \hat{H}\hat{T}_{\vec{R}_n} = 0 \quad (2.2.14)$$

por lo tanto $[\hat{T}_{\vec{R}_n}, \hat{H}] = 0$ y demostramos así que las funciones propias del Hamiltoniano y del operador de traslación son las mismas.

Veamos qué pasa ahora con el valor propio del operador de traslación, ¿Cuánto vale? Para esto introduzcamos primero las propiedades periódicas de Born-Von Karman. Para explicarlo necesitaríamos saber un poco de topología, la cual no vamos a explicar aquí. Supongamos una línea de longitud 'L' la cual tiene 'N' número de nodos a una distancia 'a' uno del otro.

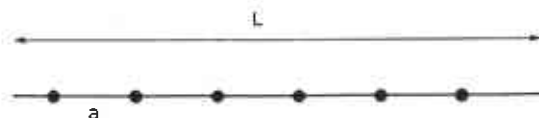


Figura 9: Representación de un arreglo unidimensional.

$$Na = L \quad (2.2.15)$$

Una explicación sencilla de las condiciones periódicas sería suponer que esa línea se puede tomar y generar un círculo, así el último nodo quedaría sobre el primero y sería cierto que el primer nodo es igual al último. Las propiedades de un cristal se pueden asociar a esta idea logrando así las condiciones periódicas de Born-Von Karman.

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

↓

$$\Psi(x) = \Psi(x + L) \tag{2.2.16}$$

$$\Psi(y) = \Psi(y + L)$$

$$\Psi(z) = \Psi(z + L)$$

Estas últimas tres ecuaciones son las condiciones periódicas de Born-Von Karman. Ahora utilicemos estas condiciones y nuestro operador de traslación para obtener el valor propio del mismo. Aplicamos el operador de traslación varias veces a la función de onda y llegaremos a una conclusión interesante

$$\hat{T}_a \Psi(x) = \Psi(x + a) = T_a \Psi(x) \tag{2.2.17}$$

$$\hat{T}_a \hat{T}_a \Psi(x) = \Psi(x + 2a) = T_a^2 \Psi(x) \tag{2.2.18}$$

$$[\hat{T}_a \dots \hat{T}_a]_N \Psi(x) = \Psi(x + Na) = T_a^N \Psi(x) \tag{2.2.19}$$

$$[\hat{T}_a \dots \hat{T}_a]_N \Psi(x) = \Psi(x + L) = \hat{T}_a^N \Psi(x) = \Psi(x) \tag{2.2.20}$$

luego $T_a^N = 1$, por las propiedades topológicas. Escogemos $T_a = e^{2\pi n i / L}$

$$T_a^N = 1 = e^{2\pi n i} = \cos(2\pi n) + i \text{sen}(2\pi n) \tag{2.2.21}$$

donde $\cos(2\pi n) = 1$ y $\text{isen}(2\pi n) = 0$ cuando n es muy grande. Así cuando quitamos el exponente N tenemos una función de la siguiente manera

$$T_a = e^{2\pi n i / N} \tag{2.2.22}$$

$$N = \frac{L}{a} \tag{2.2.23}$$

$$T_a = e^{2\pi n i a / L} \tag{2.2.24}$$

$$k = \frac{2\pi n}{L} \tag{2.2.25}$$

$$T_a = e^{i k a} \tag{2.2.26}$$

Con esto hemos obtenido el valor propio del operador de traslación. Teniendo este valor propio no nos cuesta llegar al valor propio en las coordenadas cartesianas

$$T_a = e^{ik_x a} \quad k_x = \frac{2\pi n_x}{L} \quad (2.2.27)$$

$$T_b = e^{ik_y b} \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L} \quad (2.2.28)$$

$$T_c = e^{ik_z c} \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L} \quad (2.2.29)$$

introducimos una k para cada coordenada ya que como vimos en las redes de Bravais no todas son un cubo y sería un error tener la misma k . Ya con esto el operador de traslación queda completo y aplicándolo a la función de onda obtendremos la forma final de este

$$\hat{T}_{\vec{R}_1} \Psi(\vec{r}) = e^{ik_x a} e^{ik_y b} e^{ik_z c} \Psi(\vec{r}) \quad (2.2.30)$$

$$T_{\vec{R}_1} = e^{ik_x a} e^{ik_y b} e^{ik_z c} = e^{i(k_x a + k_y b + k_z c)} \quad (2.2.31)$$

$$\vec{R}_1 = a\hat{i} + b\hat{j} + c\hat{k} \quad (2.2.32)$$

$$T_{\vec{R}_1} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_1} \quad (2.2.33)$$

cambiamos de n_x, n_y, n_z por $\bar{b}_1, \bar{b}_2, \bar{b}_3$

$$\vec{k} = \bar{k}_x \bar{b}_1 + \bar{k}_y \bar{b}_2 + \bar{k}_z \bar{b}_3 \quad (2.2.34)$$

$$\vec{R}_n = n_x \bar{a}_1 + n_y \bar{a}_2 + n_z \bar{a}_3 \quad (2.2.35)$$

con la condición:

$$\bar{a}_i \cdot \bar{b}_j = \delta_{ij} \quad (2.2.36)$$

III.2.3 Asociación del espacio recíproco

Como vimos $\{\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3\}$ definen una red de Bravais, mientras que $\{\bar{b}_1, \bar{b}_2, \bar{b}_3\}$ definen una red en el espacio recíproco, el cual nos será muy útil mas adelante.

\vec{k} es un vector del espacio recíproco definido por $\{\bar{b}_1, \bar{b}_2, \bar{b}_3\}$ sujeto a $\bar{a}_i \cdot \bar{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Observemos una propiedad de este vector, ¿Qué le sucede si se traslada en \vec{G}_m ?

$$\vec{G}_m = m_1 \bar{b}_1 + m_2 \bar{b}_2 + m_3 \bar{b}_3 \quad (2.3.1)$$

$$\bar{k} \rightarrow \bar{k} + \bar{G}_m$$

$$e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}_n}$$

$$e^{i(\bar{k} + \bar{G}_m) \cdot \bar{R}_n} = e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}_n} e^{i\bar{G}_m \cdot \bar{R}_n} \quad (2.3.2)$$

$$\bar{G}_m \cdot \bar{R}_n = (m_1 \bar{b}_1 + m_2 \bar{b}_2 + m_3 \bar{b}_3) \cdot (n_1 \bar{a}_1 + n_2 \bar{a}_2 + n_3 \bar{a}_3) = (n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3) 2\pi = 2\pi N \quad (2.3.3)$$

$$e^{2\pi N i} = \cos(2\pi N) + i \text{sen}(2\pi N) \quad (2.3.4)$$

$$e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}_n} = e^{i(\bar{k} + \bar{G}_m) \cdot \bar{R}_n} \quad (2.3.5)$$

es decir la traslación no lo afecta

Para un sistema cuántico periódico supongamos que la función de onda se puede escribir

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} U_{\bar{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.3.6)$$

pedimos que $U_{\bar{k}}(\mathbf{r})$ tenga la periodicidad del sistema.

Aplicamos el operador de traslación a esta función de onda

$$\hat{T}_{\bar{R}_n} \Psi(\mathbf{r}) = \hat{T}_{\bar{R}_n} \{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} U_{\bar{k}}(\mathbf{r})\} = e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \bar{R}_n)} U_{\bar{k}}(\mathbf{r} + \bar{R}_n) \quad (2.3.7)$$

ya que $U_{\bar{k}}(\mathbf{r})$ es periódica, $U_{\bar{k}}(\mathbf{r}) = U_{\bar{k}}(\mathbf{r} + \bar{R}_n)$

$$\hat{T}_{\bar{R}_n} \Psi(\bar{r}) = e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}} e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}_n} U_{\bar{k}}(\bar{r}) \quad (2.3.8)$$

$$\hat{T}_{\bar{R}_n} \Psi(\bar{r}) = e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}_n} \{e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}} U_{\bar{k}}(\bar{r})\} \quad (2.3.9)$$

$$\hat{T}_{\bar{R}_n} \Psi(\bar{r}) = \hat{T}_{\bar{R}_n} \Psi(\bar{r}) \quad (2.3.10)$$

III.2.4 Teorema de Bloch

Ya que tenemos la mayoría de la herramienta matemática que necesitaremos para explicar los sólidos cristalinos desde el punto cuántico, introduzcamos el teorema de Bloch.

El teorema de Bloch utiliza la periodicidad de un cristal para reducir el infinito número de funciones de onda de un e^- a ser calculadas simplemente con el número de e^- en la celda unitaria. La

función de onda del cristal se escribe como una parte periódica multiplicando a una función de onda. Esta es la función de Bloch:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.4.1)$$

si trasladamos $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{G}_m$

$$\Psi_{\vec{k}+\vec{G}_m}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}+\vec{G}_m)\cdot\vec{r}} U_{\vec{k}+\vec{G}_m}(\vec{r}) \quad (2.4.2)$$

aplicando $\hat{T}_{\vec{R}_n}$

$$\hat{T}_{\vec{R}_n} \Psi_{\vec{k}+\vec{G}_m}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}+\vec{G}_m)\cdot(\vec{r}+\vec{R}_n)} U_{\vec{k}+\vec{G}_m}(\vec{r}+\vec{R}_n) \quad (2.4.3)$$

$$\hat{T}_{\vec{R}_n} \Psi_{\vec{k}+\vec{G}_m}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}+\vec{G}_m)\cdot\vec{R}_n} e^{i(\vec{k}+\vec{G}_m)\cdot\vec{r}} U_{\vec{k}+\vec{G}_m}(\vec{r}) \quad (2.4.4)$$

$$\hat{T}_{\vec{R}_n} \Psi_{\vec{k}+\vec{G}_m}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} e^{i\vec{G}_m\cdot\vec{R}_n} \Psi_{\vec{k}+\vec{G}_m}(\vec{r}) \quad (2.4.5)$$

$$\hat{T}_{\vec{R}_n} \Psi_{\vec{k}+\vec{G}_m}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \Psi_{\vec{k}+\vec{G}_m}(\vec{r}) \quad (2.4.6)$$

luego $\Psi_{\vec{k}}$ y $\Psi_{\vec{k}+\vec{G}_m}$ son degeneradas ante $\hat{T}_{\vec{R}_n}$ pero $[\hat{T}_{\vec{R}_n}, \hat{H}] = 0$. Así las funciones propias de $\hat{T}_{\vec{R}_n}$ y \hat{H} son iguales; la energía $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k}+\vec{G}_m}$. Este resultado es de suma importancia, la energía en el sólido se puede describir en una región reducida del espacio \vec{k} .

III.2.5 Red Recíproca

Considérese un conjunto de puntos R constituyendo una red de Bravais, y una onda plana $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. Para una \vec{k} en general la onda plana no tendrá la periodicidad de la red de Bravais, solo para una selección de vectores. El conjunto de todos los vectores \vec{G} que hacen que la onda plana tenga la periodicidad de una red de Bravais dada es conocido como la red recíproca.

Para generar una red recíproca a partir de una red de Bravais usamos la $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$.

Definiendo

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.5.1)$$

Ejemplo: En la red recíproca de una red cúbica centrada en el cuerpo, los vectores base que forman la bcc son:

$$\begin{aligned}\bar{a}_1 &= a\hat{i} + 0\hat{j} + 0\hat{k} \\ \bar{a}_2 &= 0\hat{i} + a\hat{j} + 0\hat{k} \\ \bar{a}_3 &= \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j} + \hat{k})\end{aligned}\tag{2.5.2}$$

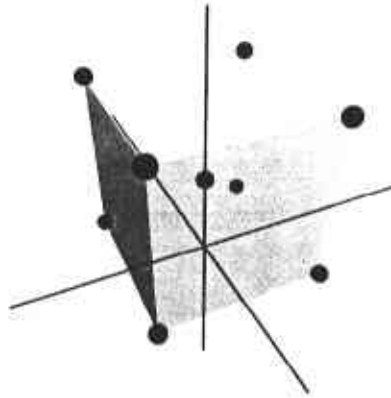


Figura 10: Red cúbica centrada en el cuerpo (bcc)

Ahora podemos obtener los vectores base de la red recíproca

$$\bar{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}\tag{2.5.3}$$

$$\bar{b}_1 = 2\pi \left[\frac{a^2\hat{i} - a^2\hat{j} + 0\hat{k}}{a^3} \right]\tag{2.5.4}$$

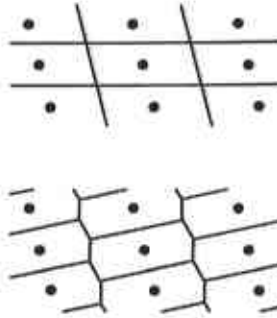
Si hacemos lo mismo para los otros dos vectores base

$$\bar{b}_2 = 2\pi \left[\frac{0\hat{i} - a^2\hat{j} + a^2\hat{k}}{a^3} \right]\tag{2.5.5}$$

$$\bar{b}_3 = 4\pi \left[\frac{0\hat{i} + 0\hat{j} + a^2\hat{k}}{a^3} \right]\tag{2.5.6}$$

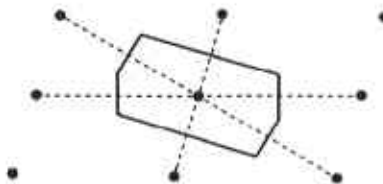
III.2.6 Celda primitiva y polígono de Wigner-Seitz

Definamos una celda primitiva como el volumen, que al trasladarse sobre todos los vectores de una red de Bravais, llena todo el espacio sin sobreponerse a sí misma o dejando huecos. Un par de ejemplos en 2D son:



Ahora definamos el polígono de Wigner-Seitz [25]: Existen celdas primitivas con la misma simetría que una red de Bravais, una de ellas es la celda de Wigner-Seitz y es la elección más común. La celda de Wigner-Seitz alrededor de un punto de red es la región de espacio que se forma con los vecinos más cercanos, entonces este punto estará asociado a una celda de Wigner-Seitz de un punto de red específico.

Un ejemplo rápido y claro es tomar una red de Bravais en dos dimensiones. En esta red cada punto de red tendrá seis vecinos más cercanos, estos son los que nos ayudan a formar el polígono de Wigner-Seitz. Primero conectamos el punto que nos interesa con sus seis vecinos con líneas y a la mitad de la distancia que separa a los dos puntos dibujamos una línea perpendicular a la línea que los une. Hacemos eso para los seis puntos, tendremos seis líneas las cuales se intersectan, entonces el área que generan esas seis líneas será el polígono de Wigner-Seitz.



Para una celda en tres dimensiones las indicaciones son básicamente las mismas, lo que cambia es que, en vez de hacer líneas perpendiculares a las líneas de unión, hacemos planos perpendiculares a las líneas de unión.

III.2.7 Primera zona de Brillouin

Introduzcamos una última definición antes de entrar al modelo de electrones libres.

La celda primitiva de Wigner-Seitz de una red recíproca es considerada como la primera zona de Brillouin. También se pueden definir zonas más altas. Aunque el término "celda de Wigner-Seitz" y "la primera zona de Brillouin" [25] se refieren a objetos geométricos idénticos, el segundo se aplica al espacio-k (recíproco). Por ejemplo, la red recíproca de una red cúbica centrada en el cuerpo es una red cúbica centrada en la cara. Así la primera zona de Brillouin de la red cúbica centrada en el cuerpo es una celda Wigner-Seitz que corresponde a una red cúbica centrada en las caras. Esto se puede ver en la figura:

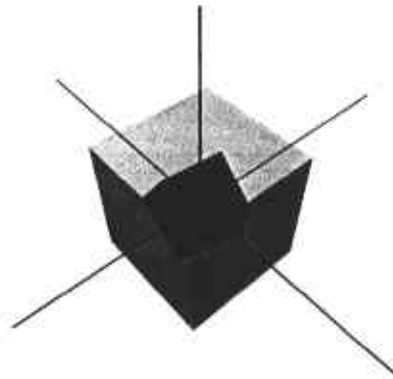


Figura 11: Primera zona de Brillouin para una red cúbica centrada en el cuerpo.

III.2.8 Modelo de electrones libres

Este modelo tiene algunas suposiciones y condiciones. "Electrones libres" quiere decir que el potencial es igual a cero. No existen interacciones electrón-electrón ni núcleo-electrón.

Sea un volumen macroscópico = L^3 ($\sim 1 \text{ cm}^3$). Tenemos que

$$V = V_{ee} + V_{nc} = 0$$

Así el Hamiltoniano para este modelo es únicamente la energía cinética del e⁻:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (2.8.1)$$

$$\hat{H}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.8.2)$$

Escojamos $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ como una función como la siguiente:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.8.3)$$

Aplicamos \hat{H} a esta función de onda logrando lo siguiente:

$$\frac{-\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = E e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.8.4)$$

$$i\vec{k} \cdot \vec{r} = i(k_x x + k_y y + k_z z) \quad (2.8.5)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[(ik_x)^2 + (ik_y)^2 + (ik_z)^2 \right] e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.8.6)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = E \quad (2.8.7)$$

La energía queda dependiente de k , de la siguiente manera

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k}|^2 \quad (2.8.8)$$

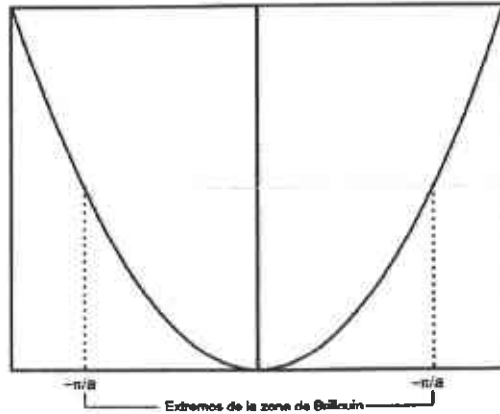


Figura 12: La banda que surge del modelo de electrones libres. La banda es continua.

Recordemos que la función de onda tiene que cumplir la condición de ortonormalidad

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \Psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \rangle = 1 \quad (2.8.9)$$

Hagamos cumplir la condición

$$\int_{R^3} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} dV = \int_{R^3} dV = V \quad (2.8.10)$$

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.8.11)$$

Usando otra vez las condiciones periódicas de Born-Von Karman

$$\Psi_{\mathbf{k}}(x, y, z) = \Psi_{\mathbf{k}}(x + L, y, z) \quad (2.8.12)$$

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k_x(x+L) + k_y(y+L) + k_z(z+L))} \quad (2.8.13)$$

$$e^{ik_x L} = 1 = \cos(k_x L) + i \operatorname{sen}(k_x L) \quad (2.8.14)$$

$$\cos(k_x L) = 1$$

$$\operatorname{sen}(k_x L) = 0$$

$$k_x L = 2\pi n_x \quad (2.8.15)$$

Procedemos de la misma manera para la dirección y y z

$$k_x = \frac{2\pi m_x}{L_x} \quad k_y = \frac{2\pi m_y}{L_y} \quad k_z = \frac{2\pi m_z}{L_z}$$

Sin pérdida de generalidad, podemos hacer $L_x = L_y = L_z = L$, luego

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x \hat{i} + n_y \hat{j} + n_z \hat{k}) \quad (2.8.16)$$

Esto es una red cúbica de nodos en el espacio recíproco

$$a_i \cdot b_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.8.17)$$

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k}|^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.8.18)$$

combinando diferentes números en $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ podemos obtener el mismo resultado en $|\vec{k}|^2$. La cual indica la existencia de estados degenerados. Esto genera esferas en el espacio recíproco que tienen una misma energía E .

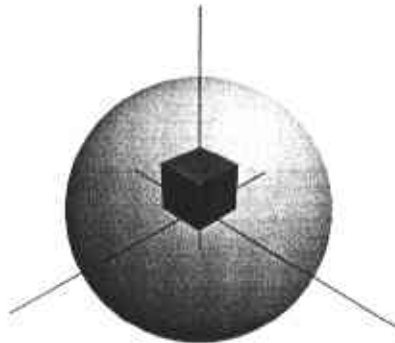


Figura 13: Representación de una esfera de energía en el espacio recíproco.

Analicemos algunas de las propiedades del espacio recíproco para poder introducir la densidad de estados. Tomemos una red cúbica pero veamos su red recíproca

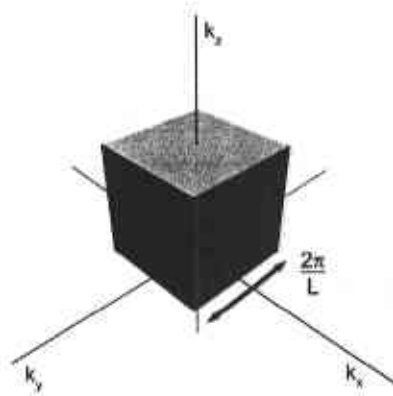


Figura 14: Red recíproca de una red cúbica simple.

Volumen por nodo

$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \quad (2.8.19)$$

de nodos/volumen de espacio recíproco

$$\frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \quad (2.8.20)$$

Si proponemos una E específica podemos obtener la k correspondiente

$$k_\epsilon = \left(\frac{2m\epsilon}{\hbar^2}\right)^{1/2} \quad (2.8.21)$$

$$\text{Volumen del espacio recíproco} = \frac{4}{3}\pi k_\epsilon^3 \quad (2.8.22)$$

Estados (nodos) hasta la energía ϵ

$$N(\epsilon) = \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \times \frac{4}{3}\pi k_\epsilon^3 = \frac{L^3}{6\pi^2} k_\epsilon^3 \quad (2.8.23)$$

o si la dejamos dependiente de la ε

$$N(\varepsilon) = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{3/2} \quad (2.8.24)$$

Si tomamos en cuenta el spin del electrón la fórmula cambia poco ya que ahora tenemos dos partículas

$$N(\varepsilon) = \frac{2V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{3/2} \quad (2.8.25)$$

Para asociar el número de estados con una cantidad que se pueda medir físicamente en un laboratorio hacemos lo siguiente. Tomamos la ε_F (energía en el nivel de Fermi) y si el volumen lo pasamos del lado izquierdo de la ecuación obtendremos la concentración de electrones libres, la cual se puede medir. Así

$$\varepsilon_F = \left(3\pi^2 \right)^{2/3} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^{2/3} \rho_e^{2/3} \quad (2.8.26)$$

Definamos ahora la densidad de estados

$$n(\varepsilon) = \lim_{\Delta\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta\varepsilon} = \frac{\partial N}{\partial\varepsilon} \quad (2.8.27)$$

$$n(\varepsilon) = \frac{\partial}{\partial\varepsilon} \left\{ \frac{2V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{3/2} \right\} \quad (2.8.28)$$

$$n(\varepsilon) = \frac{2V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{3}{2} \varepsilon^{1/2} \quad (2.8.29)$$

la ecuación (2.8.29) toma en consideración el spin de los electrones. La densidad de estados tendrá una forma como sigue:

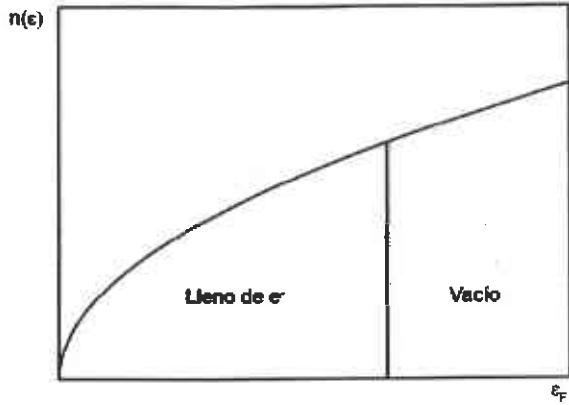


Figura 15: Densidad de estados en el modelo de electrones libres.

Para finalizar el modelo de electrones libres veamos un resumen:

1. Cuantización en el espacio recíproco (k)
2. Número de estados denso (semi-continuo)
3. No hay distancia entre el HOMO y LUMO (se trata siempre de un metal)

Como vimos la energía a cierta \vec{k} es

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2 \tag{2.8.30}$$

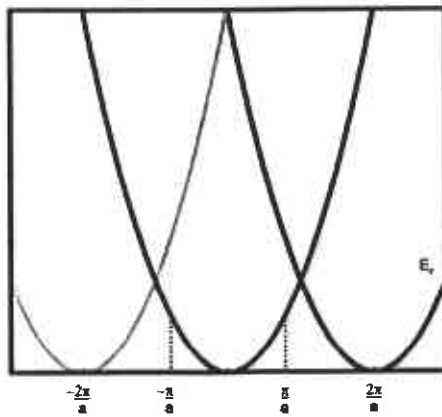


Figura 16: Bandas para tres celdas contiguas.

$$\varepsilon(\bar{k}) = \varepsilon(\bar{k} + G_m) \quad (2.8.31)$$

Así en el modelo de electrones libres el problema se reduce a lo siguiente:

$$V = 0$$

$$\hat{h}^0 \phi^\circ = \varepsilon_k^\circ \phi^\circ \quad (2.8.32)$$

III.2.9 Modelo de electrones cuasi-libres

En el modelo de electrones libres no teníamos un potencial externo. El Hamiltoniano se simplificó de gran manera. Ahora utilicemos un potencial diferente de cero pero periódico. Tomemos el siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{h}^0 + V \quad (2.9.1)$$

donde \hat{h}^0 es el Hamiltoniano que usamos en el modelo de electrones libres. Utilizando este Hamiltoniano y la siguiente función de onda

$$\Psi = a_k \phi_k^\circ + a_{-k} \phi_{-k}^\circ \quad (2.9.2)$$

donde la función de onda sea una combinación lineal de funciones de onda como las que utilizamos en el modelo de electrones libres y a_k , a_{-k} son los coeficientes

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.9.3)$$

Ahora las incógnitas de nuestro problema son E , a_k y a_{-k} .

$$(\hat{h}^0 + V)\Psi = E\Psi \quad (2.9.4)$$

$$(\hat{h}^0 + V)(a_k \phi_k^\circ + a_{-k} \phi_{-k}^\circ) = E(a_k \phi_k^\circ + a_{-k} \phi_{-k}^\circ) \quad (2.9.5)$$

$$\langle \phi_k^\circ | \phi_{-k}^\circ \rangle = \delta_{k,-k} \quad (2.9.6)$$

es decir las funciones de onda serán ortogonales entre ellas.

Veamos qué sucede si aplicamos el producto escalar con la función de onda ϕ_k°

$$\langle \phi_k^\circ | \hat{h}^0 + V | a_k \phi_k^\circ + a_{-k} \phi_{-k}^\circ \rangle = E \langle \phi_k^\circ | a_k \phi_k^\circ + a_{-k} \phi_{-k}^\circ \rangle \quad (2.9.7)$$

$$a_k \langle \phi_k^\circ | \hat{h}^\circ | \phi_k^\circ \rangle + a_{-k} \langle \phi_k^\circ | \hat{h}^\circ | \phi_{-k}^\circ \rangle + a_k \langle \phi_k^\circ | V | \phi_k^\circ \rangle + a_{-k} \langle \phi_k^\circ | V | \phi_{-k}^\circ \rangle$$

$$= E \{ a_k \langle \phi_k^\circ | \phi_k^\circ \rangle + a_{-k} \langle \phi_k^\circ | \phi_{-k}^\circ \rangle \}$$
(2.9.8)

$$a_k \varepsilon_k^\circ + a_k \langle \phi_k^\circ | V | \phi_k^\circ \rangle + a_{-k} \langle \phi_k^\circ | V | \phi_{-k}^\circ \rangle = E a_k$$
(2.9.9)

donde las operaciones con el potencial son diferentes de cero y las llamaremos $V_{k,k}$ y $V_{k,-k}$ respectivamente

$$(\varepsilon_k^\circ + V_{k,k} - E) a_k + V_{k,-k} a_{-k} = 0$$
(2.9.10)

Si hacemos estos mismos pasos pero ahora aplicando ϕ_{-k}° en el producto escalar obtendremos

$$V_{-k,k} a_k + (\varepsilon_k^\circ + V_{-k,-k} - E) a_{-k} = 0$$
(2.9.11)

Al ser un potencial periódico no depende de las coordenadas y podemos afirmar que

$$V_{k,k} = V_{-k,-k}$$
(2.9.12)

$$V_{k,-k} = V_{-k,k}$$

asi las ecuaciones se simplifican

$$(\varepsilon_k^\circ + V_{k,k} - E) a_k + V_{k,-k} a_{-k} = 0$$
(2.9.13)

$$(\varepsilon_k^\circ + V_{k,k} - E) a_{-k} + V_{k,-k} a_k = 0$$
(2.9.14)

Este problema tendrá solución si el determinante secular es cero

$$\begin{vmatrix} (\varepsilon_k^\circ + V_{k,k} - E) & V_{k,-k} \\ V_{k,-k} & (\varepsilon_k^\circ + V_{k,k} - E) \end{vmatrix} = 0$$
(2.9.15)

De el determinante secular sale un polinomio de segundo orden que tiene que ser igual a cero

$$p^2(E) = 0$$
(2.9.16)

$$(\varepsilon_k^\circ + V_{k,k} - E)^2 - V_{k,-k}^2 = 0$$
(2.9.17)

$$E = \varepsilon_k^\circ + V_{k,k} \pm V_{k,-k}$$
(2.9.18)

Esto da una ruptura de degeneración en la zona de Brillouin

El término $V_{k,-k}$ cambia la energía y es el responsable para que el HOMO y el LUMO estén separados por una brecha de energía igual a $2V_{k,-k}$.

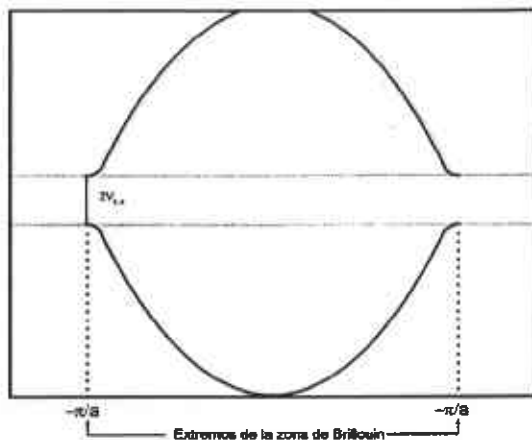


Figura 17: Banda para el modelo de electrones cuasi-libres. Hay una separación entre las bandas de $2V_{k,-k}$, esta es la diferencia entre el nivel HOMO y LUMO. Esto solo si el HOMO tiene su nivel lleno de e^- .

III.2.10 Modelo de enlace fuerte

Ahora veamos otro modelo, en este el potencial será del tipo atractivo, ya no será periódico.

$$u(x) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0|x|^2} \quad (2.10.1)$$

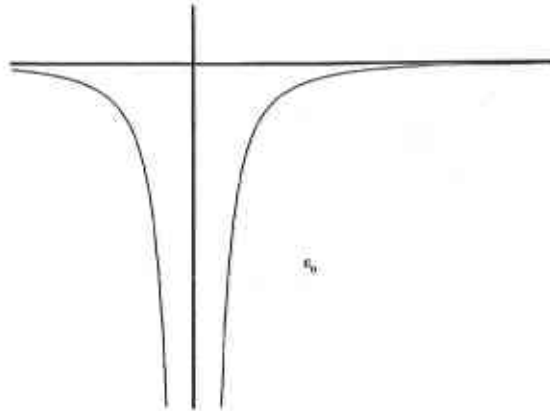


Figura 18: Gráfica del potencial.

En un átomo el Hamiltoniano será:

$$\hat{H} = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(x) \right\} \quad (2.10.2)$$

En un cristal por otro lado y usando un arreglo unidimensional ficticio, nos ayudara a entender que pasa en los cristales

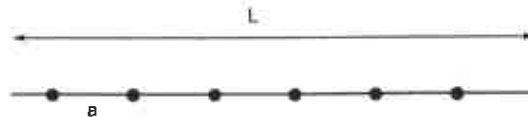


Figura 19: Representación de un arreglo unidimensional.

$$V(x) = \sum_n u(x - na) \quad (2.10.3)$$

es decir el potencial es disminuido por las interacciones de otros átomos en el cristal

Para simplificar el análisis posterior

$$V(x) = \sum_n u(x - na) + u(x) - u(x) = u(x) \sum_n u(x - na) - u(x) = u(x) + V'(x) \quad (2.10.4)$$

$V'(x)$ es el potencial debido a todas las celdas menos la celda donde se encuentra el electrón

El Hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(x) + V'(x) = \hat{H}^0 + V'(x) \quad (2.10.5)$$

Usaremos otra vez a la función de onda como una función de Bloch

$$\Psi(x+a) = e^{ika} \Psi(x) \quad (2.10.6)$$

ahora aproximamos la función de onda a una combinación lineal de orbitales atómicos

$$\Psi(x) = \sum_n e^{ikna} \phi(x-na) \quad (2.10.7)$$

y para normalizarla

$$\Psi(x) = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_n e^{ikna} \phi(x-na) \quad (2.10.8)$$

Multipliquemos $\hat{H}\Psi = E\Psi$ por nuestra nueva función de onda

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | E | \Psi \rangle = E \langle \Psi | \Psi \rangle = E \quad (2.10.9)$$

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.10.10)$$

$$E = \left\langle \frac{1}{N^{1/2}} \sum_n e^{-ikna} \phi^*(x-na) \middle| \hat{H} \middle| \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{n'} e^{ikn'a} \phi(x-n'a) \right\rangle \quad (2.10.11)$$

$$E = \frac{1}{N} \sum_n \sum_{n'} e^{ik(n-n')a} \langle \phi^*(x-na) | \hat{H} | \phi(x-n'a) \rangle \quad (2.10.12)$$

veamos ahora qué pasa cuando $n = n'$, es decir, qué pasa cuando nos fijamos en nuestra celda

$$n = n'$$

$$\begin{aligned} E &= \frac{N}{N} \left\{ \langle \phi^*(x-na) | \hat{H}^0 | \phi(x-na) \rangle + \langle \phi^*(x-na) | V'(x) | \phi(x-na) \rangle \right\} \\ &= \langle \phi^*(x-na) | \hat{H}^0 | \phi(x-na) \rangle - \alpha \end{aligned} \quad (2.10.13)$$

donde

$$\alpha = -\langle \phi^*(x-na) | V'(x) | \phi(x-na) \rangle \quad (2.10.14)$$

entonces la energía

$$E = \varepsilon^0 - \alpha \quad (2.10.15)$$

Ahora fijémonos en los primeros vecinos

$$n = n' \pm 1$$

$$N \left\{ e^{+ika} \langle \phi^*(x-na) | \hat{H}^0 | \phi(x-(n\pm 1)a) \rangle + e^{-ika} \langle \phi^*(x-na) | V'(x) | \phi(x-(n\pm 1)a) \rangle \right\} \quad (2.10.16)$$

$$N \left\{ (e^{ika} + e^{-ika}) \left(\varepsilon^0 \langle \phi^*(x-na) | \phi(x-(n\pm 1)a) \rangle + \langle \phi^*(x-na) | V'(x) | \phi(x-(n-1)a) \rangle \right) \right\} \quad (2.10.17)$$

$$N \left\{ (e^{ika} + e^{-ika}) (0 + (-\beta)) \right\} \quad (2.10.18)$$

$$-N (e^{ika} + e^{-ika}) \beta \quad (2.10.19)$$

donde

$$\beta = - \langle \phi^*(x-na) | V'(x) | \phi(x-(n\pm 1)a) \rangle \quad (2.10.20)$$

ahora bien

$$\cos ka + i \operatorname{sen} ka + \cos ka - i \operatorname{sen} ka = 2 \cos ka \quad (2.10.21)$$

$$-N 2 \beta \cos ka \quad (2.10.22)$$

segundos vecinos no interaccionan

$$E = \varepsilon^0 - \alpha - 2 \beta \cos ka \quad (2.10.23)$$

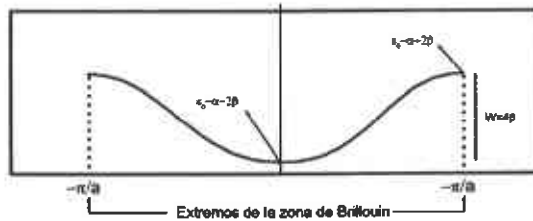


Figura 20: Banda para el modelo de enlace fuerte.

III.2.11 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), método APW

III.2.11.1 La ecuación de Kohn-Sham:

La teoría DFT es la más usada para calcular las propiedades electrónicas de un sólido; Walter Kohn ganó el Premio Nobel en 1998 por el desarrollo de la misma. DFT es una teoría universal para resolver problemas de cuántica de muchos cuerpos (sólidos cristalinos) donde la interacción de los electrones se aproxima de una manera donde el problema pasa a un sistema no-interactivo con la misma densidad electrónica total. Hohenberg y Kohn demostraron que la densidad electrónica define de manera única a la energía total E de un sistema y que ésta es un funcional de la densidad electrónica $E[\rho]$. Las partículas que no interactúan son relacionadas a un potencial de una sola partícula, que consiste en un campo significativo que es la selección de la primera zona de Brillouin

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_c[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] \Phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (2.11.1)$$

Usando el principio variacional podemos resolver las ecuaciones de Kohn-Sham (KS), estas ecuaciones consisten en un conjunto de ecuaciones para una partícula. La ecuación (2.11.1) muestra la forma de estas ecuaciones, escrita con generalización para moléculas y sólidos. El operador de energía cinética, $-\frac{1}{2}\nabla^2$, el potencial debido al núcleo, V_{ext} , el potencial de Coulomb, V_c , y el potencial de interacción y correlación, V_{xc} . Esta ecuación debe de ser resuelta con un proceso iterativo para llegar al resultado. En el método de KS la densidad electrónica se obtiene sumando la densidad de cada estado ocupado, es decir, llenando los orbitales KS [26].

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^{occ} [\phi_i(\vec{r})]^2 \quad (2.11.2)$$

La forma exacta del potencial V_{xc} no es conocida y tenemos que hacer aproximaciones para llegar a conocerla. Para resolver esto se tienen diferentes aproximaciones como la aproximación general de gradientes (GGA) y la aproximación de la densidad local (LDA). Esta última agrega gradientes a los términos de la densidad electrónica y logra llegar a obtener resultados que son comparables con los de experimentos.

III.2.11.2 Resolviendo la ecuación de DFT, la elección de bases y funciones de onda

Para resolver las ecuaciones de la DFT se necesita escoger una base y un tipo de funciones de onda. Para esto existen varias aproximaciones. Una de las bases que apareció primero fue la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO). Algunos utilizan bases Gaussianas u orbitales del tipo Slater (GTO's o STO's). Otros utilizan ondas planas (PW) con o sin aumento. Otros más llegan a utilizar orbitales del tipo muffin-tin (MTO's), como en LMTO (combinación lineal de MTO's) o ASW (Augmented Spherical Wave).

Nosotros nos enfocaremos a las ondas planas aumentadas (APW – Augmented Plane Waves) y también a las ondas planas aumentadas y linealizadas (LAPW – Linearized Augmented Plane Waves).

III.2.11.3 El método original APW

Todos los métodos descendientes del APW dividen el espacio en un espacio esférico centrado en el átomo y del tipo muffin-tin (MT) y rodeado de una región intersticial. Las bases utilizadas en APW son funciones que consisten de ondas planas en la región intersticial, que son aumentadas en soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger dentro de las esferas de MT. Estas funciones radiales u_l son mejores para describir el comportamiento de las eigenfunciones de Bloch cerca de los sitios atómicos. Para un sistema con un átomo por celda unitaria estas condiciones dan:

$$\phi_i^{APW}(r, k) = \begin{cases} e^{ik_G \cdot r} & r \in I \\ \sum_L a_L^{k_G} u_l(r, E) Y_L(\hat{r}) & r \in MT \end{cases} \quad (2.11.3)$$

donde G es el vector de la red recíproca, k es el "momento del cristal" y $k_G = k + G$. L es índice del momento angular condensado del cristal $\{l, m\}$ y $Y_L(\hat{r})$ los armónicos esféricos.

Para hacer los cálculos prácticos, la suma sobre L es finita. Los coeficientes $a_L^{k_G}$ son encontrados expandiendo cada onda plana en funciones de Bessel $j_l(k_G r)$ en las esferas de MT, $r = r_{MT}$, requiriendo que las funciones base sean continuas en el límite de las esferas. Esto da:

$$a_L^{k_G} = 4\pi i^l Y_L^*(\hat{k}_G) \frac{j_l(k_G r_{MT})}{u_l(r_{MT}, E)} \quad (2.11.4)$$

Mientras que las ondas planas no dependen de la energía, las soluciones radiales u_i dependen de la energía a la cual se evalúa la ecuación de Schrödinger. Una eigenfunción $\psi_i(r) = \sum_G C_{iG} \phi_G(r, k)$ solo puede ser efectivamente descrita por soluciones orbitales u_i evaluadas a la eigenenergía ξ_i de ψ_i . Un nuevo conjunto de APW debe de ser evaluado para cada energía tratada. Como los elementos de la matriz dependen de la base seleccionada, la ecuación secular no será lineal con respecto a la energía.

$$\det[T_{GG'}(E) + V_{GG'}(E) - E\mathcal{G}_{GG'}(E)] = 0 \quad (2.11.5)$$

$T_{GG'}$ representa el operador de energía cinética; $V_{GG'}$ es la energía potencial y $\mathcal{G}_{GG'}$ es la matriz de traslape. El procedimiento para evaluar el determinante para un número de energías diferentes, para encontrar la energía de los eigenvalores, hace que el método APW consuma mucho tiempo.

III.2.11.4 Método LAPW – Linearized Augmented Plane Waves

Andersen, Koelling y Arbman estudiaron, paralelamente, una forma de optimizar el método APW y a lo que llegaron fue al método LAPW [27] independiente de la energía. Parecido al método APW se utilizan dos ecuaciones para describir el espacio, en este caso la ecuación cambia un poco

$$\phi_G^{APW}(r, k) = \begin{cases} e^{ik_G \cdot r} & r \in I \\ \sum_L R_L^{LAPW}(r) Y_L(\hat{r}) & r \in MT \end{cases} \quad (2.11.6)$$

donde $R_L^{LAPW}(r) = a_L^{k_G} u_L(r, \xi_1) + b_L^{k_G} \dot{u}_L(\xi_1, r)$. $\dot{u}_i \equiv du_i / dE$ es la derivada de las funciones radiales con respecto a la energía. Los dos coeficientes $a_L^{k_G}$ y $b_L^{k_G}$ son determinadas forzando a cada función base a ser continua y diferenciable (continua con la primera derivada continua) en la superficie de las esferas de MT. $u_i(r, \xi_1)$ y $\dot{u}_i(\xi_1, r)$ son evaluadas para una energía linearizada ξ_1 , y ϕ_G^{APW} provee suficientes bases para las eigenfunciones en un rango de energías alrededor de la energía linearizada. Así la ecuación secular se convierte en lineal con respecto a la energía, y todas las eigenenergías pueden ser encontradas diagonalizando la matriz secular. Para este método se necesitan más funciones base que para el método APW. Así, la matriz secular del método APW será aumentada usando el método LAPW agregando más funciones base.

III.3 Nivel de Teoría

Al igual que para la parte molecular, en este subcapítulo introduciremos las variables y parámetros que utilizamos para calcular las propiedades de los sólidos. El código utilizado fue Wien2k [28], que es la implementación de LAPW por P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz para el estudio de sólidos cristalinos. Lo primero que se necesita es conocer la estructura del sólido. También es necesario introducir el tamaño de las esferas de muffin-tin. En la Tabla 6 se resumen los parámetros utilizados para los diferentes átomos.

Tabla 6: Parámetros para sólidos. R_{MT} es el radio de la esfera de muffin-tin (en unidades atómicas).

Atomo	R_{MT}
Li	2.4
Al	2.0
B	1.4
H	1.0

Usamos un potencial de intercambio y correlación tipo GGA (Generalized Gradient Approximation) (Perdew-Burke-Ernzerhof 96) [29], con una separación de energía entre los electrones de valencia y los de "core" de -6.0 Ry. Un factor de 3.0 para $R_{MT} \cdot K_{MAX}$ para el $LiBH_4$ y el $LiAlH_4$. Un factor de mezclado (entre una iteración y otra) de 15% para los dos sólidos. Por último escogimos 175 puntos-k en la zona irreducible de Brillouin para cada uno de los sólidos.

IV Resultados

Este capítulo se dividirá en tres partes. La primera será el estudio de los iones moleculares BH_4^- y AlH_4^- donde estudiaremos las propiedades de los enlace. En la segunda parte estudiaremos los sólidos cristalinos LiBH_4 y LiAlH_4 . En la tercera estudiaremos la energía total de los sólidos cristalinos.

IV.1 Estudio molecular de BH_4^- y AlH_4^-

El primer estudio es la geometría de los iones moleculares, la geometría inicial en el cálculo fue tetraédrica a una distancia de 2 Å. La optimización de geometría se estableció dejando la geometría libre, es decir, los átomos se pueden mover en cualquier dirección para disminuir la energía total del ion. Al optimizar la geometría del BH_4^- y AlH_4^- corroboramos que son iones moleculares tetraédricos con distancias de 1.24 Å y 1.65 Å respectivamente. Los ángulos en los dos iones son de 109.5° . Como sabemos esta es la configuración más estable para este tipo de moléculas. En la Figura 21 y Figura 22 vemos éstas condiciones.

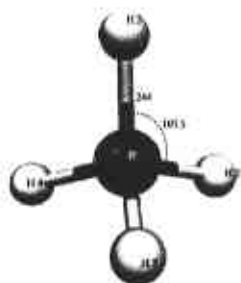


Figura 21: Visualización de la molécula BH_4^-

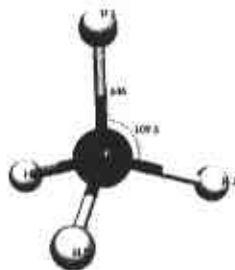


Figura 22: Visualización de la molécula AlH_4^-

La energía total del ion BH_4^- es de -733.97 eV . En la Figura 23 se presenta la ocupación de los orbitales moleculares (OM), la razón para que hayan cinco OM en el ion es que está cargado negativamente, así tenemos cinco e^- por el boro, uno por cada hidrógeno (cuatro en total) y la carga negativa. Tenemos diez electrones que ocupan completamente los cinco OM.

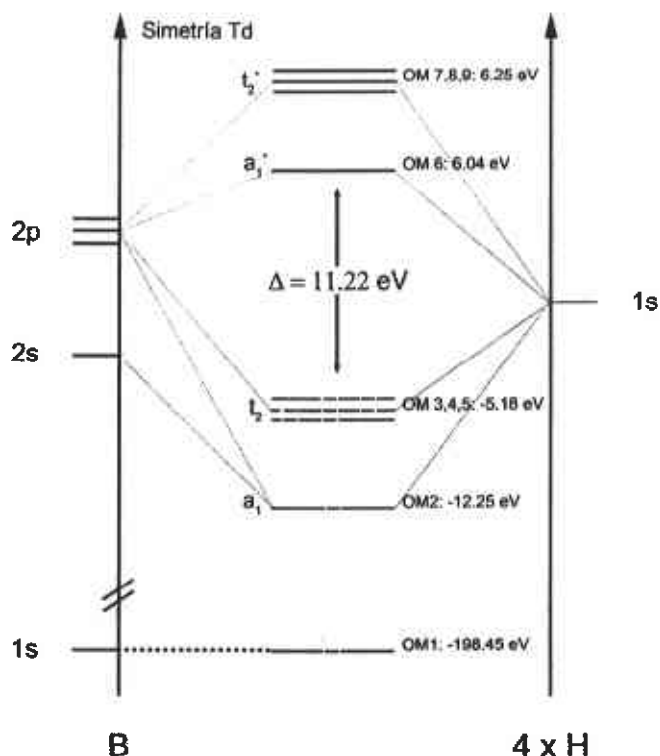


Figura 23: Orbitales moleculares del ion BH_4^- . Representación simple, cada OM con su respectiva energía y simetría.

Esta figura está basada en una tabla de ocupación de los OM de cada átomo en el ion (Tabla 7). Se aprecia claramente que el primer OM es el nivel 1s del boro. El segundo OM tiene contribución de los cinco átomos.

Los OM 3, 4 y 5 son triplemente degenerados, la ocupación del boro es la misma en los tres OM. Aunque la contribución de los hidrógenos no es la misma en cada OM se puede hacer el promedio de la contribución de estos.

Algo interesante en este ion es que el LUMO no es un orbital triplemente degenerado, en cambio tenemos un orbital simple que es 0.20 eV más estable que el siguiente nivel triplemente degenerado. El LUMO y HOMO están separados por 11.22 eV.

La simetría del ion molecular es tetraédrica con el grupo puntual T_d (Figura 23), en este grupo puntual los enlaces con el hidrógeno tienen simetría A_1 y T_2 . Esto sale de un pequeño análisis de simetría molecular con la teoría CLOA (combinación lineal de orbitales atómicos).

Tabla 7: Ocupación de los OM en el ion molecular BH_4^- .

OM →	1	2	3, 4 y 5
Energía (eV) →	-198.45	-12.25	-5.18
Átomo/Combinación de Orbitales →	B1s	B2s + H1s	B2p + H1s
B1	2.00	0.69	0.72
H's	0.00	0.33	0.32

En las siguientes figuras (

Figura 24, Figura 25 y Figura 26) se verá claramente como son estos OM. Las imágenes son generadas con Molekel [30].

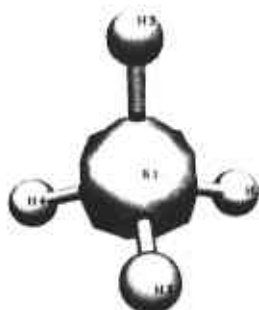


Figura 24: OM 1, nivel 1s del Boro.

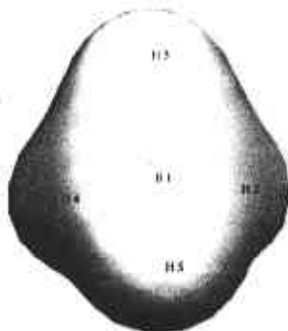


Figura 25: OM 2, enlace entre el nivel 2s del Boro y 1s de los Hidrógenos.

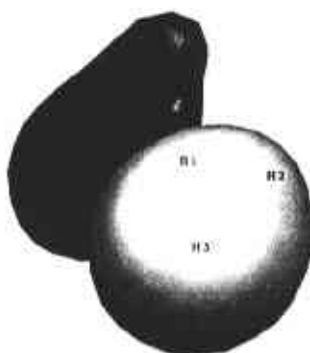


Figura 26: OM 3, 4 y 5, orbital triplemente degenerado. Enlace entre el nivel 2p del Boro y 1s del los Hidrógenos.

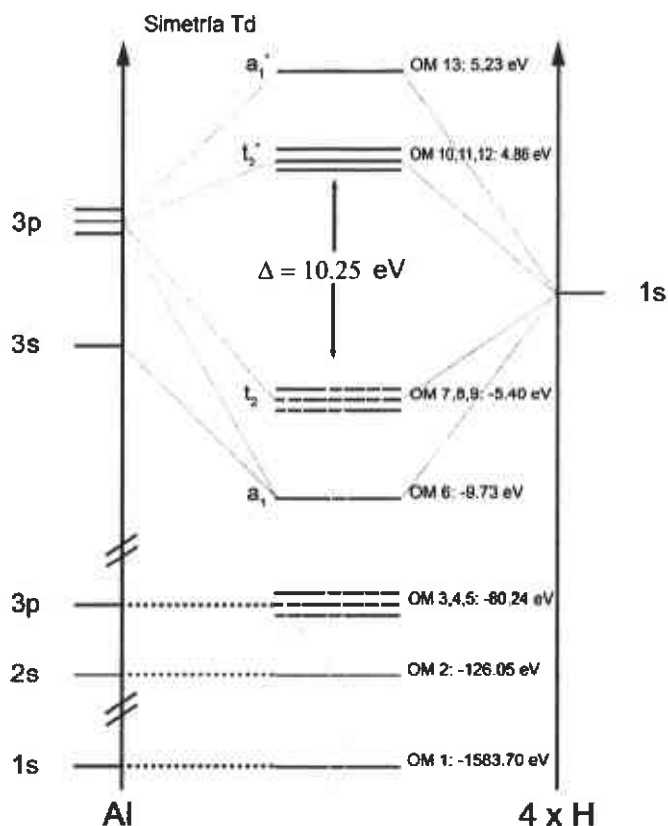


Figura 27: Orbitales moleculares del ion AlH_4^- . Representación simple, cada OM con su respectiva energía y simetría.

Por su parte el ion AlH_4^- tiene características similares a las del BH_4^- . La energía total de la molécula, mucho mayor que en el BH_4^- , es de -6643.48 eV. En la Figura 27 se presenta la ocupación de los orbitales moleculares (OM), hay nueve OM ya que el ion está cargado negativamente, hay trece e^- por el aluminio, uno por cada hidrógeno (cuatro en total) y la carga negativa. Tenemos dieciocho electrones que ocupan completamente los nueve OM.

En la Tabla 8 se presenta la ocupación de los OM. El primer OM es el nivel 1s del aluminio. El segundo OM corresponde al nivel 2s del Al. Los OM 3, 4 y 5 son triplemente degenerados y corresponden al nivel 2p del Al que no participa en el enlace. El OM 6 es la combinación del nivel 3s del Al con el 1s de los hidrógenos. Por último, entre los orbitales de enlace, tenemos los OM 7, 8 y 9 que son triplemente degenerados y que son la combinación del nivel 3p del aluminio y el 1s de los hidrógenos.

El HOMO y LUMO están separados por una brecha de 10.25 eV. El LUMO es un orbital triplemente degenerado al igual que el HOMO, a diferencia del BH_4^- donde el HOMO es un orbital triplemente degenerado y el LUMO es un orbital simple. Esta diferencia se debe de poder apreciar en un análisis espectroscópico. El siguiente OM después del LUMO esta a 0.37 eV de distancia.

Al igual que en el ion BH_4^- el grupo puntual es el T_d (Figura 27), por consiguiente los OM tienen la misma simetría que en el ion BH_4^- .

Tabla 8: Ocupación de los OM en el ion molecular AlH_4^- .

OM →	1	2	3, 4 y 5	6	7, 8 y 9
Energía (eV) →	-1583.71	-126.05	-80.24	-9.73	-5.40
Átomo/Combinación de Orbitales →	Al1s	Al2s	Al2p	Al3s + H1s	Al3p + H1s
Al1	2.00	2.00	2.00	0.78	0.59
H's	0.00	0.00	0.00	0.30	0.35

Visualicemos los OM de la molécula AlH_4^- .

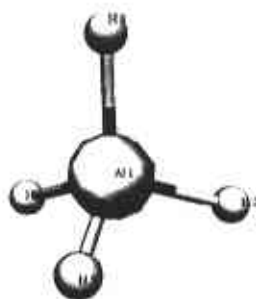


Figura 28: OM 1, nivel 1s del Al.

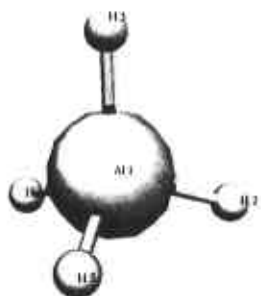


Figura 29: OM 2, nivel 2s del Al.

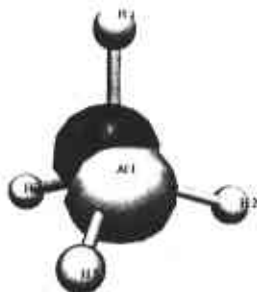


Figura 30: OM 3, 4 y 5. Orbital triplemente degenerado, nivel 2p del Al.

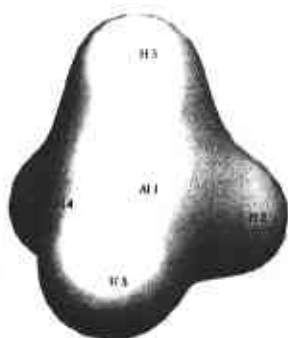


Figura 31: OM 6, nivel 3s del Al y 1s del los H's.

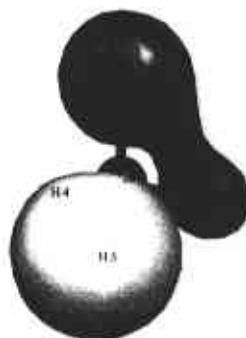


Figura 32: OM 7, 8 y 9, triplemete degenerados. Nivel 3p del Al y 1s de los H's

Como se puede apreciar en este estudio, los dos iones tienen la misma geometría, solo cambia la distancia de los hidrógenos al metal. Para ver cual de los dos iones moleculares es más estable calculamos la entalpía de reacción (ΔH_r) para los dos iones. Para esto necesitamos la energía total del B⁻, Al⁻ y H. En el estudio del B⁻, Al⁻ y H utilizamos los mismos parámetros y bases que para el estudio del BH₄⁻ y el AlH₄⁻.

Tabla 9: Entalpía de reacción de los dos iones moleculares. M⁻ + H → MH₄⁻

Ion	ΔH_r (eV)
BH ₄ ⁻	-13.92
AlH ₄ ⁻	-11.12

Como se ve en la Tabla 9 el ion molecular BH₄⁻ es más estable que el AlH₄⁻ por 2.8 eV. Por lo tanto el ion BH₄⁻ reaccionará más lentamente que el AlH₄⁻. Los OM son comparables si omitimos los niveles 1s, 2s y 2p del aluminio. Una diferencia notable, como habíamos dicho, es que el LUMO en el ion BH₄⁻ es simple y en el AlH₄⁻ es triplemente degenerado. La diferencia en energía entre el HOMO y LUMO entre los dos iones es de alrededor de 0.3 eV. La brecha de energía en los dos iones es de más de 10 eV, así los dos iones tienen carácter aislante.

Ahora veamos que pasa cuando estas moléculas se combinan con un metal y forman un sólido cristalino.

IV.2 Estudio de los sólidos cristalinos LiBH_4 y LiAlH_4

Para este estudio necesitamos los parámetros de red de los sólidos. En los dos casos utilizamos parámetros a temperatura ambiente. Para el LiBH_4 los parámetros fueron obtenidos por difracción de rayos X, Soulié [31]. Para el LiAlH_4 se obtuvieron por un estudio combinado por difracción de neutrones y rayos X, Hauback [32]. En las Tabla 10 y Tabla 11 se resumen los parámetros.

Tabla 10: Parámetros de red del LiBH_4 , a temperatura ambiente. Grupo espacial $Pnma$ (No. 62),
= 57.17858 nm, b = 54.43686 nm, c = 56.80321 nm. T = 298 K. [31]

Átomo	Sitio	Simetría	x/a	y/b	z/c
Li	4c	m	0.1568	0.2500	0.1015
B	4c	m	0.3040	0.2500	0.4305
H1	4c	m	0.9000	0.2500	0.9560
H2	4c	m	0.4040	0.2500	0.2800
H3	8d	1	0.1720	0.0540	0.4280

Tabla 11: Parámetros de red del LiAlH_4 , a temperatura ambiente. Grupo espacial $P2_1/c$ (No. 14),
= 48.254 nm, b = 78.040 nm, c = 78.968 nm. $\beta=112.268^\circ$. T = 298 K. [32]

Átomo	x/a	y/b	z/c
Li	0.5601	0.4657	0.8236
Al	0.1428	0.2013	0.9311
H1	0.1902	0.0933	0.7710
H2	0.3526	0.3726	0.9796
H3	0.2384	0.0840	0.1141
H4	0.8024	0.2644	0.8689

Estudiaremos dos características de los sólidos, cómo están formadas las bandas de energía y cómo es la densidad de estados (DOS). Las bandas de energía son como los orbitales moleculares de

los sólidos. La densidad de estados se puede estudiar para cada átomo en el sólido por separado, como veremos más adelante.

LiBH₄

Empecemos el estudio de las bandas de energía del sólido. En la Tabla 12 tenemos las bandas del LiBH₄.

Tabla 12: Bandas del LiBH₄. Análisis de los coeficientes de la función de onda en el centro de la zona de Brillouin (punto Γ).

E (eV)	Li s	Li p	B s	B p	H1 s	H2 s	H3 s
-10.205	1.30	0.04	3.46	0.07	1.11	0.71	1.54
-9.364	0.41	0.62	4.04	0.16	1.48	0.23	1.79
-9.119	0.27	0.42	4.12	0.26	0.73	0.33	2.13
-8.998	0.04	0.51	4.22	0.23	0.63	0.64	2.14
-7.328	0.66	1.22	0.10	2.05	1.78	1.47	1.41
-6.247	0.51	1.25	0.05	2.76	3.12	0.25	1.65
-5.528	0.26	0.96	0.44	2.66	1.29	3.08	1.14
-5.055	0.85	0.15	0.25	2.82	0.51	3.44	1.26
-4.406	0.30	1.01	0.23	2.65	5.02	0.60	0.16
-3.714	0.97	0.20	0.33	2.60	2.17	3.24	0.05
-3.347	0.08	0.97	0.00	2.96	1.35	4.70	0.27
-3.229	0.04	0.12	0.01	2.85	4.90	2.01	0.08
-2.135	0.00	1.88	0.00	3.03	0.00	0.00	1.87
-1.274	0.00	0.96	0.00	3.58	0.00	0.00	2.30
-1.172	0.00	1.23	0.00	3.70	0.00	0.00	2.19
-0.659	0.00	0.34	0.00	4.17	0.00	0.00	0.00

Para simplificar la descripción se toman los electrones de valencia de cada átomo. Para el boro se toman los electrones del nivel 2s y 2p, así tenemos tres electrones de valencia para el boro. Para el litio tenemos sólo el nivel 2s que tiene un electrón. En cada celda unitaria del sólido hay cuatro moléculas de LiBH₄. Al tener 8 e- de valencia (1 Li, 3 B y 4 H) por molécula de LiBH₄ y tener 4 moléculas por celda unitaria tenemos 32 e- para llenar 16 bandas de valencia. Si nos fijamos en la Tabla 12 en las dos columnas ocupadas por el Bs y el Bp podemos apreciar rápidamente que el nivel 2s del boro, al estar a una energía menor que el 2p, contribuye a las bandas primero. El boro es el átomo que

mantiene a este sólido unido, exceptuando las primeras cuatro bandas, en las demás el boro tiene un aporte importante.

El nivel 2s del litio tiene poca participación, pero contribuye junto al boro y a los hidrógenos para formar la quinta banda. El nivel 2s del boro se une a los hidrógenos en 4 bandas, muy parecido a lo que sucede en el BH_4^- . El nivel 2p del boro a partir de la banda que esta a -7.328 eV contribuye a todas las bandas, en las cuales se junta con hidrógenos y con el nivel 2p del litio. Estas interacciones son las que mantienen al sólido estable. Hay 10 bandas donde el Li y el B aparecen juntos, esta es la parte iónica del sólido. El litio actúa como donador de carga (reductor) el cual prefiere estar en su forma Li^+ .

Si vemos la Tabla 7 podremos apreciar que hay una relación directa entre el OM 2 y la banda 5. Todos los hidrógenos participan así como el nivel s del boro. Obviamente tenemos la adición del litio que también participa en esta banda.

Si dividimos las bandas en grupos de cuatro podremos comparar cómo es que estos cinco grupos de bandas cada uno tienen una estrecha relación a los cinco OM del BH_4^- . Las bandas no son en general degeneradas por que la geometría de la molécula tetraédrica (BH_4^-) se rompe y su simetría es menor al enlazarse con el Li^+ , la geometría ortorrómbica es menos simétrica que la tetraédrica.

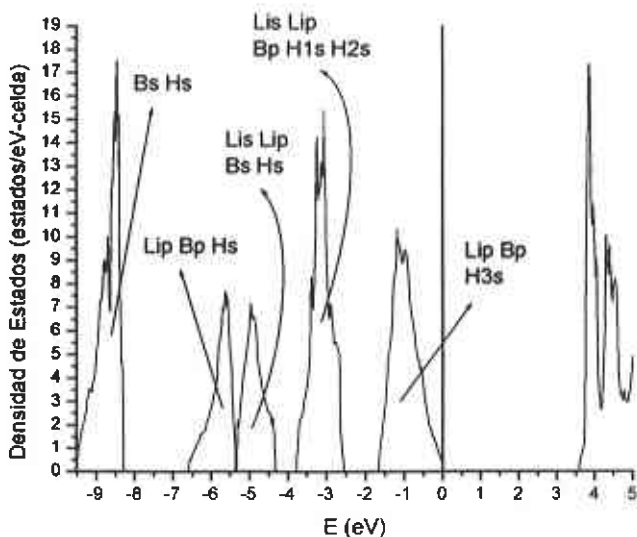


Figura 33: Densidad de estados del LiBH_4 .

En la Figura 33 vemos la densidad de estados por celda de cristal, aquí se puede ver algo interesante, al llegar a la energía del nivel de Fermi tenemos una brecha de unos 3.6 eV, esta cantidad

es tal que el carácter de este material es de un aislante, la brecha de los semiconductores es de menos de 2 eV. Es interesante observar que la brecha de energía que teníamos en el ion molecular BH_4^- era de 11.22 eV, cuando el ion se une al Li^+ la brecha disminuye.

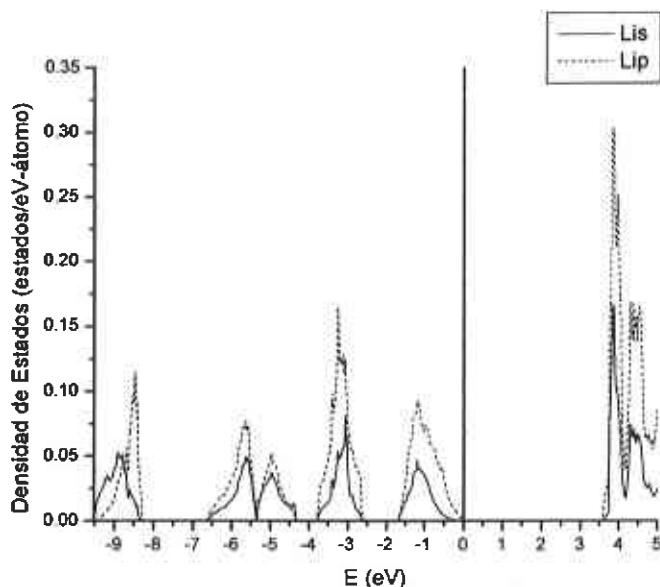


Figura 34: Densidad de estados del LiBH_4 . Contribución del Li, se marcan los dos niveles del litio.

En la Figura 34 tenemos la contribución del litio separada en sus orbitales (s y p). Aquí se ve claramente que los orbitales p son lo que mayor aporte tienen al enlace, sonará raro que el orbital p sea el que contribuye dado que el litio sólo tiene tres electrones, dos en el 1s y un electrón en el 2s. Lo que sucede es que la teoría utilizada toma en cuenta niveles de energía más altos, lo que supone este comportamiento es que los electrones al enlazarse cambian de energía.

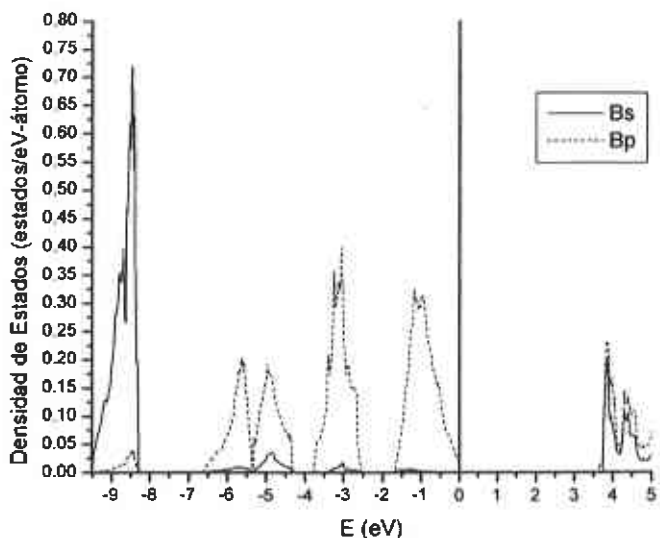


Figura 35: Densidad de estados del LiBH_4 . Contribución del B, se marcan los dos niveles del boro.

Para el boro tenemos la Figura 35. Si nos fijamos en la densidad de estados a energías alrededor de -9 eV podemos apreciar que la contribución a estos estados es por parte del nivel "s". Esta tendencia tan clara nos dice que a esa energía se encuentran los electrones del nivel $2s$ ya que el nivel $1s$ es más estable y no aparece en la figura. Después todas las contribuciones son de los orbitales p. Pasando la energía del nivel de Fermi encontramos de nuevo los niveles s, estos se refieren al nivel $3s$ del boro y no al $2s$.

Debido al grupo espacial de este sólido solo se necesita tener las coordenadas iniciales de tres hidrógenos, estos tres generan las coordenadas para los otros hidrógenos en la celda unitaria. En la celda unitaria se tienen cuatro moléculas de LiBH_4 . En esta estructura en particular el hidrógeno número tres (H3) genera las coordenadas de ocho hidrógenos mientras que el H1 y H2 solo generan las coordenadas de cuatro hidrógenos cada uno. En la densidad de estados esto genera un cambio, las contribuciones del H3 corresponden a dos hidrógenos mientras que en el H1 y H2 solo corresponden a un hidrógeno.

Por último tenemos las contribuciones de los hidrógenos en la Figura 36. En el rango de -4 a -2.5 eV las contribuciones del H1 y H2 son muy grandes en comparación a la del H3. Pasando al siguiente rango de energía se puede ver que la contribución más alta es la del H3. Pasando la energía del nivel de Fermi los hidrógenos contribuyen de una manera igual.

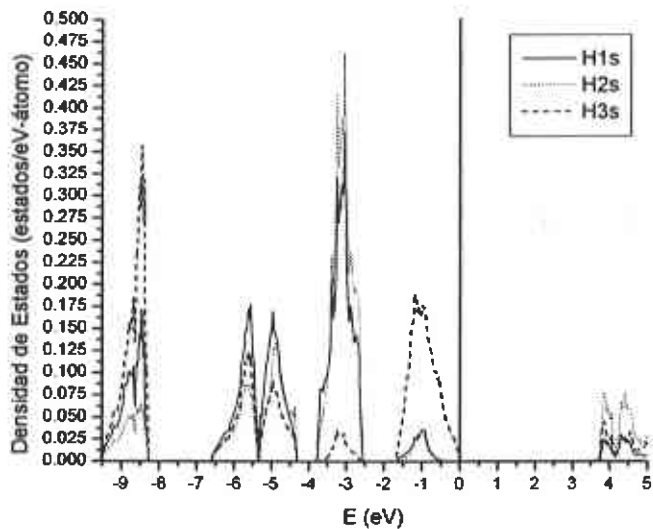


Figura 36: Densidad de estados del LiBH₄. Contribución de los H's.

LiAlH₄

El LiAlH₄ tiene 8 e⁻ de valencia (1 Li, 3 Al y 4H), la celda unitaria tiene 4 moléculas por celda. Los electrones que se toman como de valencia en el aluminio son los que están en el nivel 2p, 3s y 3p. Así tenemos 32 e⁻ de valencia para llenar completamente 16 bandas. En la Tabla 13 tenemos dichas bandas.

Tabla 13: Bandas del LiAlH₄. Análisis de los coeficientes de la función de onda en el centro de la zona de Brillouin (punto Γ).

E(eV)	Li s	Li p	Al s	Al p	H1 s	H2 s	H3 s	H4 s
-7.657	1.18	0.00	4.00	0.00	0.92	1.00	1.08	0.86
-6.474	0.04	0.84	4.85	0.05	0.92	1.35	0.70	1.21
-6.342	0.03	0.72	4.98	0.03	0.59	1.20	1.51	1.00
-5.623	0.32	0.19	5.08	0.17	1.41	1.33	0.08	1.78
-4.700	2.25	0.19	0.00	1.57	0.96	3.04	1.16	0.10
-4.025	1.05	0.49	0.64	1.76	1.29	0.83	3.14	0.03
-3.678	0.33	1.78	0.04	1.80	0.18	3.94	1.91	0.00
-3.410	0.01	1.14	0.13	2.19	3.28	0.01	2.25	0.16
-2.930	0.07	1.58	0.01	1.99	0.58	1.21	0.09	4.54
-2.911	0.73	0.81	0.01	1.69	2.83	0.63	2.75	0.31
-2.823	0.34	0.99	0.04	1.94	2.19	0.04	0.58	3.96
-2.656	0.06	1.58	0.34	1.88	2.25	1.89	2.58	0.33
-2.360	0.03	1.04	0.01	2.12	0.20	0.99	1.88	4.08
-2.300	0.08	0.37	0.00	2.28	0.73	2.13	0.12	4.10
-1.948	0.00	0.74	0.00	2.12	5.26	0.03	0.88	1.44
-1.810	0.29	0.27	0.14	2.07	0.10	4.55	2.67	0.38

Podemos apreciar que el átomo que contribuye a más enlaces es el aluminio. Este es el que mantiene al sólido unido. El nivel 2p del litio también contribuye ampliamente al enlace. Los hidrógenos por su parte se alternan la participación en las diferentes bandas. Cada hidrógeno contribuye a 13 bandas.

Relacionar las bandas con los orbitales moleculares en este caso es mucho más difícil. La simetría se rompe de tal manera que es complicado separar grupos de bandas. Dado que la simetría se rompe ya no existe degeneración en las bandas.

Ahora pasemos al estudio de la densidad de estados. En la Figura 37 vemos la densidad de estados por celda del cristal. La brecha que tenemos en la energía del nivel de Fermi es de

aproximadamente 4.5 eV. Al igual que en el LiBH_4 , el material es un aislante. La brecha en el ion molecular correspondiente era de 10.25 eV, gracias al cambio en la simetría y el aporte de carga del Li^+ la brecha disminuye sin cambiar el carácter aislante del material.

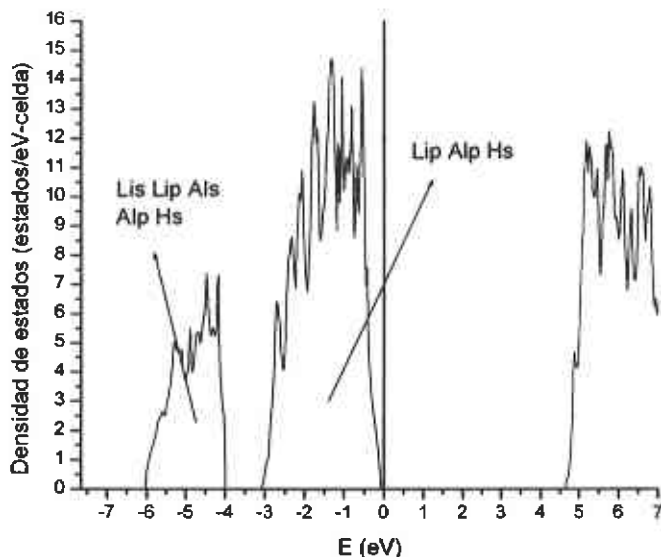


Figura 37: Densidad de estados del LiAlH_4 .

En la Figura 38 tenemos la contribución del litio separada en sus orbitales. Aquí se ve claramente que los orbitales p son los que mayor aporte tienen al enlace. Al igual que en el estudio del LiBH_4 , los orbitales p son tomados en cuenta dada la teoría utilizada. Pasando la brecha entre lo que es comparable con el HOMO y LUMO, tenemos que los orbitales p son los que más contribuyen a la densidad de estados. A esta energía ya no hay electrones, el nivel de Fermi marca el último punto ocupado por electrones.

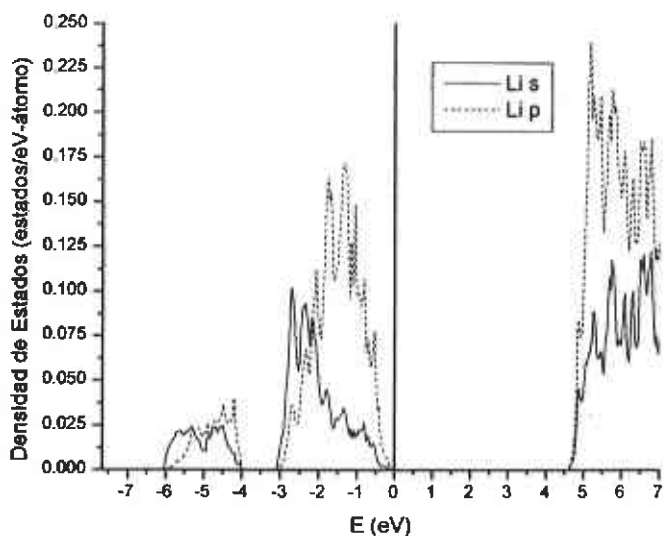


Figura 38: Densidad de estados del LiAlH_4 . Contribución del Li, se marcan los dos niveles del litio.

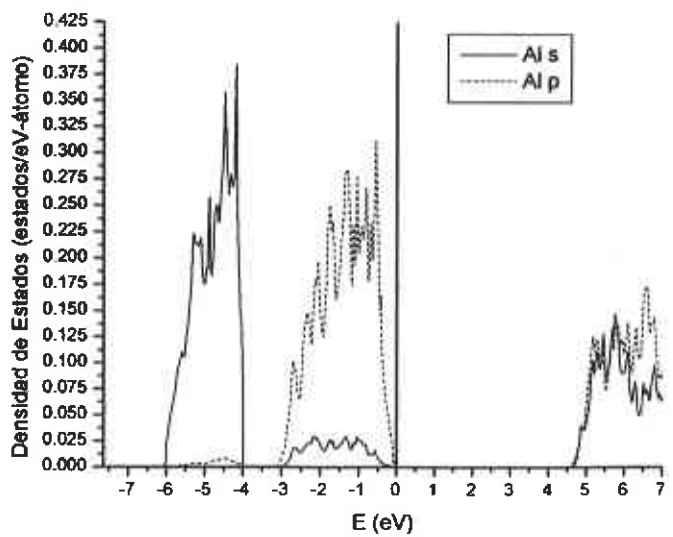


Figura 39: Densidad de estados del LiAlH_4 . Contribución del Al, se marcan los dos niveles del aluminio.

En la Figura 39 tenemos la densidad de estados debida al aluminio. Si nos fijamos en los estados en energías de -6 a -4 eV podemos apreciar que la contribución a los estados es completamente de los orbitales s. Si regresamos un poco a la Figura 27 podemos ver que esta contribución es gracias al nivel 3s. El nivel 1s, 2s y 3p no aparecen en la gráfica ya que se encuentra a energías menores. Después todas las contribuciones son de los orbitales p. Pasando el nivel de Fermi encontramos de nuevo los niveles s, estos se refieren al nivel 4s del aluminio y no al 3s.

Ahora veamos las contribuciones de los hidrógenos en la Figura 40. A lo largo de las dos gráficas la tendencia es la misma en los 4 hidrógenos, esto es dado que el cristal es bastante simétrico y los hidrógenos contribuyen de la misma manera.

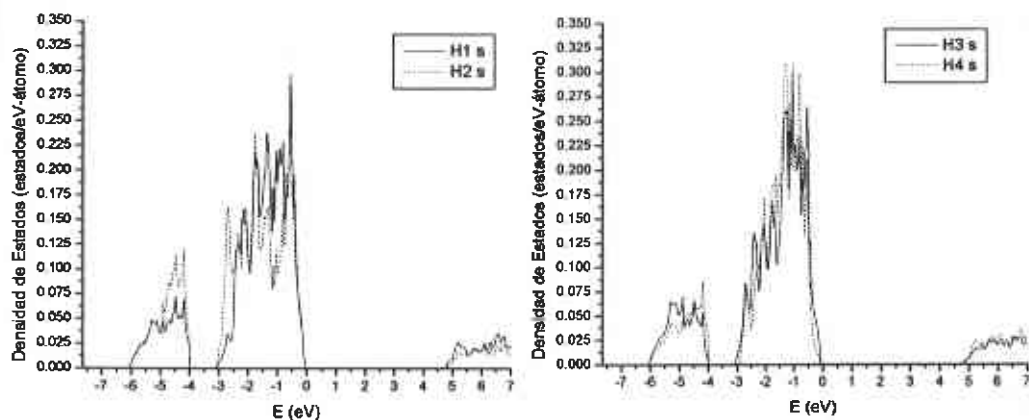


Figura 40: Densidad de estados del LiAlH_4 . Gráfica dividida. Contribución de los H's.

IV.3 Estudio de la energía total en los sólidos cristalinos

Para ver cuál de las dos redes de los sólidos cristalinos es más estable ocuparemos el siguiente criterio de estabilidad. Usando el mismo nivel de teoría y los mismos parámetros de red, calculamos la energía total de la red cristalina del LiBH_4 sin poner el Li y otra vez más sin poner los átomos de BH_4 . Para el tetraluminato de litio hacemos lo mismo. Ahora con estos datos hacemos algo muy parecido a la entalpía de reacción y así podemos ver cual de los dos sólidos es más estable. En las Tabla 14 y Tabla 15 podemos apreciar la comparación de las redes modificadas y el sólido cristalino.

Tabla 14: Comparación de energías entre $\text{Li}_{(s)} + \text{BH}_{4(s)}$ y LiBH_4

Fórmula	Energía (eV)
$\text{Li}_{(s)} + \text{BH}_{4(s)}$	- 894.37
LiBH_4	- 943.56
Diferencia	- 49.19

Tabla 15: Comparación de energías entre $\text{Li}_{(s)} + \text{AlH}_{4(s)}$ y LiAlH_4

Fórmula	Energía (eV)
$\text{Li}_{(s)} + \text{AlH}_{4(s)}$	- 6779.37
LiAlH_4	- 6875.78
Diferencia	- 96.41

Los dos sólidos cristalinos son más estables que la suma de sus partes. La diferencia en estabilidad entre el LiBH_4 y el LiAlH_4 es de 47.22 eV. La red cristalina del tetraboruro de litio es menos estable que la del tetraluminato de litio.

Con las herramientas usadas hasta el momento podemos obtener la entalpía de formación de los compuestos (ΔH_f). Para esto haremos uso de la teoría molecular para obtener la energía total del hidrógeno gaseoso. El nivel de teoría de los dos métodos (molecular y sólido) es diferente por lo que la entalpía de formación de los compuestos no será la misma que se obtiene en experimentos. Sin embargo la podemos obtener para fines de comparar los dos compuestos. La Tabla 16 resume las energías totales de los elementos que forman los compuestos.

Tabla 16: Energía total para obtener la entalpía de formación

Compuesto	E_T (eV)
$\text{Li}_{(m)}$	-204.54
$\text{H}_{2(g)}$	-30.80
$\text{B}_{(m)}$	-675.54
$\text{LiBH}_{4(s)}$	-943.56
$\text{Al}_{(m)}$	-6604.74
$\text{LiAlH}_{4(s)}$	-6875.78

Así la entalpia de formación del LiBH_4 será de 1.88 eV y la del LiAlH_4 será de 4.85 eV. Así sintetizar el tetraluminato de litio necesita de más energía.

V Conclusiones

A lo largo de este trabajo estudiamos dos hidruros ligeros, el tetraboruro de litio (LiBH_4) y el tetraluminato de litio (LiAlH_4). Para eso hicimos dos análisis, uno molecular y otro de estado sólido.

En el estudio de los iones moleculares BH_4^- y AlH_4^- describimos las propiedades geométricas de las moléculas. Son moléculas tetraédricas con distancias de enlace de 1.24 Å y 1.65 Å, respectivamente. Estudiamos el enlace en las moléculas, así como la distribución de los orbitales moleculares. Encontramos que aunque el HOMO de las dos moléculas es triplemente degenerado, el LUMO del BH_4^- es un OM simple, mientras que el del AlH_4^- es un OM triplemente degenerado. Los OM ocupados de las dos moléculas son iguales geométricamente. Los dos iones moleculares son aislantes con una brecha de energía entre el HOMO y LUMO de 11.2 eV para el BH_4^- y 10.3 para el AlH_4^- . Al hacer un análisis de energía y obtener la entalpía de reacción encontramos que el ion BH_4^- es más estable que el AlH_4^- por 2.8 eV.

En el estudio de los sólidos estudiamos las bandas de energía, éstas comparables a los orbitales moleculares. En el LiBH_4 la simetría tetraédrica (del BH_4^-) se rompe y cambia a una simetría ortorrómbica rompiendo casi por completo la degeneración de los enlaces, aunque se pueden relacionar los OM del BH_4^- con las bandas. El LiAlH_4 cambia de tetraédrica a hexagonal; en este caso la degeneración se rompe por completo y se dificulta ver una relación entre los OM y las bandas.

En la densidad de estados (DOS) encontramos que la brecha de energía entre el nivel de Fermi y el siguiente nivel de energía que se puede ocupar con electrones (parecido a la brecha entre el HOMO y LUMO) es de 3.6 eV para el LiBH_4 y 4.5 eV para el LiAlH_4 . Con esta brecha los dos materiales son aislantes, pero la brecha disminuye 7.6 eV para el compuesto con boro y 5.8 eV para el compuesto con aluminio; esto generado por la adición de un donador de carga como el Li^+ .

En el estudio de DOS encontramos la contribución de cada nivel de energía de cada átomo al enlace del sólido. En general los niveles "p" del B y Al contribuyen a los estados más cercanos al nivel de Fermi.

El estudio de estabilidad de la red cristalina de LiBH_4 y LiAlH_4 mostró que la red del tetraboruro de litio es más estable que la del tetraluminato de litio. El estudio posterior de la entalpía de formación nos dice que se gasta más energía al formar el LiAlH_4 (4.9 eV/molécula) que el LiBH_4 (1.9 eV/molécula).

Bibliografía

- 1 Departamento de energía de Estados Unidos:
http://www.fuelcellstore.com/information/generating_hydrogen.html
- 2 Schlapbach Louis and Züttel Andreas. (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*. Vol. 114. 15 November, 353-358
- 3 Dresselhaus M. et al. (2003). Basic Research Needs for the Hydrogen Economy. *Office of Science, U.S. Department of Energy*.
- 4 Fuel cells. Energy Efficiency and Renewable Energy. U.S. Department Energy.
http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html
- 5 BMW. (2002). BMW – powering ahead with hydrogen. Science Club. December 10, 2002.
- 6 Pagina Web Oficial de BMW. <http://www.bmw.com>
- 7 Schrope Mark. (2001). Which way to energy utopia?. *Nature*. Vol. 414, 13 December, 682-684
- 8 Pettersson Joakim and Hjortsberg Ove. (1999). Hydrogen storage alternatives – a technological and economic assessment. *Volvo Teknisk Utveckling AB. KFB-Meddelande 1999:27*.
- 9 Züttel A. and Orimo S.. (2002). Hydrogen in Nanostructured, Carbon-related, and Metallic Materials. *MRS Bulletin* 27 705–711 (2002).
- 10 Chambers, A., Park, C., Baker, R. T. K. & Rodriguez, N. M. (1998). Hydrogen storage in graphite nanofibers. *Phys. Chem. B* 102, 4253–4256.
- 11 Endo M., Kim Y.A., Masay E., Koji O., Yanahisawa T., Hayashi T., Terrones M., and Dresselhaus M. (2003). Selective and Efficient Impregnation of Metal Nanoparticles on Cup-stackedtype Carbon Nanofibers. *Nano Letters* 3(6):723–726 (2003).
- 12 Hydride Information Center. <http://hydpark.ca.sandia.gov>
- 13 Züttel A., Rentsch S., et al. (2002). Hydrogen storage properties of LiBH₄. *Journal of Alloys and Compounds*. Article in press.
- 14 Yvon K., *Chimia* 52 (10) (1998) 613–619.
- 15 Sandrock, G. & Thomas, G. (2001). The IEA/DOC/SNL on-line hydride databases. *Appl. Phys. A* 72, 153–155 (2001).
- 16 Soulié J-Ph., Renaudin G., et al. (2002). Lithium boro-hydride LiBH₄ I. Crystal Structure. *Journal of Alloys and Compounds*. 346 (2002) 200-205.
- 17 Stasinevich D.S., Egorenko G.A., *Russian J. Inorg. Chem.* 13 (3) (1968) 341–343.

-
- 18 Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K. (Eds.), Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 2nd Edition, *Springer-Verlag*, Berlin, Heidelberg, New York, 1991.
- 19 J.W. Wiench, V.P. Balema, et. al. Solid-state ^{27}Al NMR investigation of thermal decomposition of LiAlH_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 648-653.
- 20 Levine, Ira N. *Química Cuántica*. Quinta edición, Prentice Hall. 2001.
- 21 Ashcroft, Neil W. *Solid State Physics*. Primera Edición. Brooks Cole. 1976.
- 22 The General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS).
<http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
- 23 R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72, 650 (1980)
- 24 Shackelford James F. *Ciencia de Materiales para Ingenieros*. Tercera Edición. Pearson Education. 1995.
- 25 Leach Andrew R. *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Longman, Essex, 1996.
- 26 Schwarz Karlheiz, Blaha Peter. Quantum Mechanical Computations at the Atomic Scale for Material Science. *WCCM V*. 2002.
- 27 Sjöstedt E., Nordström L., Singh D. J. An Alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Communications*. 114 (2000) 15-20. 2000.
- 28 Página de los creadores de Wien2K. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz.
www.wien2k.at/
- 29 J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- 30 Flükiger Peter F. Molekel 4.2. <http://pobox.cscs.ch/molekel/>
- 31 Soulié J-Ph., Renaudin G., et al. (2002). Lithium boro-hydride LiBH_4 . I. Crystal Structure. *Journal of Alloys and Compounds*. 346 (2002) 200-205.
- 32 B.C. Hauback, H.W. Brinks, H. Fjellvag. (2002). Accurate structure of LiAlD_4 studied by combined powder neutron and X-ray diffraction. *Journal of Alloys and Compounds*. 346 (2002) 184-189.

Perspectivas

Al finalizar esta tesis se plantea continuar con el trabajo a futuro. Se puede continuar el estudio de los hidruros metálicos ligeros para almacenar hidrógeno. La desorción de hidrógeno está ligada con la entalpía de reacción de los materiales, así se pretende analizar los hidruros más a fondo, ya que no se conoce la estructura cristalina de los productos que se obtienen cuando se produce la desorción deberíamos de aproximar las estructuras y optimizar los parámetros de red para obtener la mínima energía para cada compuesto. Con esto se puede llegar a entender la cinética de absorción y desorción y aproximar, así, cual de los materiales es mejor para almacenar hidrógeno.

Otros estudios nos pueden llevar a determinar que lo mejor para almacenar hidrógeno es una combinación de diferentes hidruros metálicos. Posiblemente no encontremos ningún hidruro que el solo cumpla con todas las características necesarias. Al combinar dos o más hidruros es posible llegar a estas características. Un ejemplo es bajar la temperatura de desorción manteniendo una alta relación de hidrógeno en el material. Algunos hidruros tienen temperaturas de desorción más bajas que el tetraboruro de litio, sin embargo no almacenan tanto hidrógeno como este.

Una respuesta teórica no es lo que se busca en ingeniería química. Después del estudio teórico de los materiales tendríamos que hacer las pruebas correspondientes para ver cuáles son las propiedades reales de los materiales que nos interesan. La cinética de absorción/desorción, así como el número de ciclos de recarga/descarga que soporta un material depende de demasiados factores como para describirlo con pura teoría.

Seguramente se encontrará más de un material adecuado para almacenar hidrógeno para su uso en fuentes móviles. Creemos que los hidruros metálicos ligeros tienen un brillante futuro, son ligeros y absorben grandes cantidades de hidrógeno. Su manejo es sencillo ya que son materiales sólidos. El uso de hidruros en baterías ha aumentado en los últimos años, desplazando a otras tecnologías. El estudio de estos materiales será de gran interés para la sociedad en un futuro cercano.

Índice de Tablas

Tabla 1: Tipo de celda y características: el electrolito es la parte líquida de la celda por donde se conducen los iones, el ion conductor es el portador de carga. La temperatura es la normal de operación.	11
Tabla 2: Tanques diseñados para que un auto estándar recorra 680 km. Estimaciones de costos: \$500 a 1000 US por tanque a 344 bar y \$450 a 900 por el tanque criogénico a 344 bar.	14
Tabla 3: Especificaciones de la FreedomCAR para almacenamiento de hidrógeno. Aquí se dan las especificaciones para el sistema de almacenamiento que se quiere para un automóvil. Tanto características que dan el tamaño al sistema como las condiciones de carga y descarga del H ₂ . Cada año muestra el cambio deseado en la norma para el sistema.	17
Tabla 4: Algunos ejemplos de hidruros y propiedades para almacenar hidrógeno.	18
Tabla 5: Propiedades físicas de algunos hidruros metálicos; M, peso molecular; ρ, densidad; T _m , temperatura de fusión; T _{des} , temperatura de descomposición; x, % _{masa} de hidrógeno.	20
Tabla 6: Parámetros para sólidos. R _{MT} es el radio de la esfera de muffin-tin (en unidades atómicas).	64
Tabla 7: Ocupación de los OM en el ion molecular BH ₄ ⁻	67
Tabla 8: Ocupación de los OM en el ion molecular AlH ₄ ⁻	70
Tabla 9: Entalpía de reacción de los dos iones moleculares. M ⁺ + H → MH ₄ ⁺	72
Tabla 10: Parámetros de red del LiBH ₄ , a temperatura ambiente. Grupo espacial Pnma (No. 62), a = 57.17858 nm, b = 54.43686 nm, c = 56.80321 nm. T = 298 K.	73
Tabla 11: Parámetros de red del LiAlH ₄ , a temperatura ambiente. Grupo espacial P2 ₁ /c (No. 14), a = 48.254 nm, b = 78.040 nm, c = 78.968 nm. β=112.268°. T = 298 K.	73
Tabla 12: Bandas del LiBH ₄ . Análisis de los coeficientes de la función de onda en el centro de la zona de Brillouin (punto Γ).	74
Tabla 13: Bandas del LiAlH ₄ . Análisis de los coeficientes de la función de onda en el centro de la zona de Brillouin (punto Γ).	79
Tabla 14: Comparación de energías entre Li _(s) + BH _{4(s)} y LiBH ₄	83
Tabla 15: Comparación de energías entre Li _(s) + AlH _{4(s)} y LiAlH ₄	83
Tabla 16: Energía total para obtener la entalpía de formación.	83

Índice de Figuras

Figura 1: Celda de combustible PEM.....	12
Figura 2: Prototipo de la BMW, el 745h.....	14
Figura 3: Materiales nano-estructurados.....	16
Figura 4: Hidrógeno almacenado en diferentes materiales y combustibles. Comparación de compuestos sólidos, líquidos y gaseosos.....	19
Figura 5: Ruta de desorción de hidrógeno en LiBH_4	21
Figura 6: El producto de dos Gaussianas.....	33
Figura 7: Red Cristalina en 2D, las flechas corresponden a los dos vectores base los cuales generan la red. Los puntos de red están representados por los puntos.....	39
Figura 8: Una red cristalina en 2D, 'A' es un punto de medición de propiedades.....	39
Figura 9: Representación de un arreglo unidimensional.....	41
Figura 10: Red cúbica centrada en el cuerpo (bcc).....	46
Figura 11: Primera zona de Brillouin para una red cúbica centrada en el cuerpo.....	48
Figura 12: La banda que surge del modelo de electrones libres. La banda es continua.....	50
Figura 13: Representación de una esfera de energía en el espacio recíproco.....	51
Figura 14: Red recíproca de una red cúbica simple.....	52
Figura 15: Densidad de estados en el modelo de electrones libres.....	54
Figura 16: Bandas para tres celdas contiguas.....	54
Figura 17: Banda para el modelo de electrones cuasi-libres. Hay una separación entre las bandas de $2V_{k,-k}$, esta es la diferencia entre el nivel HOMO y LUMO. Esto solo si el HOMO tiene su nivel lleno de e^-	57
Figura 18: Gráfica del potencial.....	58
Figura 19: Representación de un arreglo unidimensional.....	58
Figura 20: Banda para el modelo de enlace fuerte.....	60
Figura 21: Visualización de la molécula BH_4^-	65
Figura 22: Visualización de la molécula AlH_4^-	65
Figura 23: Orbitales moleculares del ion BH_4^- . Representación simple, cada OM con su respectiva energía y simetría.....	66
Figura 24: OM 1, nivel 1s del Boro.....	67
Figura 25: OM 2, enlace entre el nivel 2s del Boro y 1s de los Hidrógenos.....	68
Figura 26: OM 3, 4 y 5, orbital triplemente degenerado. Enlace entre el nivel 2p del Boro y 1s del los Hidrógenos.....	68
Figura 27: Orbitales moleculares del ion AlH_4^- . Representación simple, cada OM con su respectiva energía y simetría.....	69
Figura 28: OM 1, nivel 1s del Al.....	70
Figura 29: OM 2, nivel 2s del Al.....	71
Figura 30: OM 3, 4 y 5. Orbital triplemente degenerado, nivel 2p del Al.....	71
Figura 31: OM 6, nivel 3s del Al y 1s del los H's.....	71
Figura 32: OM 7, 8 y 9, triplemente degenerados. Nivel 3p del Al y 1s de los H's.....	72
Figura 33: Densidad de estados del LiBH_4	75

Figura 34: Densidad de estados del LiBH_4 . Contribución del Li, se marcan los dos niveles del litio.	76
Figura 35: Densidad de estados del LiBH_4 . Contribución del B, se marcan los dos niveles del boro.	77
Figura 36: Densidad de estados del LiBH_4 . Contribución de los H's.	78
Figura 37: Densidad de estados del LiAlH_4	80
Figura 38: Densidad de estados del LiAlH_4 . Contribución del Li, se marcan los dos niveles del litio.	81
Figura 39: Densidad de estados del LiAlH_4 . Contribución del Al, se marcan los dos niveles del aluminio.	81
Figura 40: Densidad de estados del LiAlH_4 . Gráfica dividida. Contribución de los H's.	82