



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA “LUIS RIVERA TERRAZAS”

**“ESTUDIO DEL EFECTO DE DOPAJE
ELECTRÓNICO EN LA ESTABILIDAD DE
HIDRUROS METÁLICOS ALCALINOS”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)**

**PRESENTA:
M.C. MÓNICA ARACELI OLEA AMEZCUA**

**ASESORES:
DR. OMAR DE LA PEÑA SEAMAN
DR. JUAN FRANCISCO RIVAS SILVA**

JULIO DE 2017

A mi familia...

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios de posgrado.

Al Dr. Omar de la Peña Seaman, Dr. Juan Francisco Rivas Silva, Dr. Rolf Heid y Dr. Klaus-Peter Bohnen por guiarme en la elaboración de este trabajo.

A los sinodales, Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez, Dra. Minerva González Melchor, Dr. Gregorio Hernández Cocoltzi y Dr. Jorge Garza Olguín, por sus aportaciones en el desarrollo de esta tesis.

Al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” (IFUAP) por el todo el apoyo brindado durante mi estancia doctoral.

Este trabajo fue apoyado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, México) a través del proyecto No. CB2013-221807-F, la Vicerrectoría de Investigación (VIEP), Benemérita Universidad Autónoma de Puebla a través del proyecto No. DPSO-EXC16-I, de los cuales es responsable el Dr. Omar de la Peña Seaman y el Cuerpo Académico de Física Computacional de la Materia Condensada (FCMC, IFUAP-CA-191).

RESUMEN

Los hidruros metálicos alcalinos y alcalino-térreos poseen altas densidades volumétricas y gravimétricas de hidrógeno, por lo que son capaces de almacenar grandes cantidades de hidrógeno en estado sólido, el cual se aloja en sitios intersticiales de la red metálica. Pero debido a su elevada estabilidad, estos hidruros presentan altas temperaturas de deshidrogenación y no pueden ser empleados en la industria del transporte. La reducción de estas temperaturas de deshidrogenación puede lograrse transformando estos hidruros en sistemas menos estables. En esta tesis se presenta un estudio sistemático de los efectos de dopaje electrónico en la estabilidad de hidruros metálicos alcalinos, por medio de la sustitución del metal alcalino por metales alcalino-térreos. Para realizar este estudio se han calculado las propiedades estructurales, electrónicas, vibracionales y termodinámicas de tres aleaciones propuestas: $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$, $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$ en diferentes rangos de concentraciones. Todas las propiedades estudiadas se han obtenido por medio de cálculos de primeros principios dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad usando la aproximación auto-consistente del cristal virtual para modelar las aleaciones, ambas implementadas en el método de pseudopotenciales y bases mezcladas. Las propiedades vibracionales han sido calculadas a través de la teoría de respuesta lineal y la teoría perturbativa del funcional de la densidad. Las dispersiones fonónicas fueron analizadas poniendo especial atención en la estabilidad cristalina y en sus correlaciones con la estructura electrónica de los sistemas, tomando en cuenta las contribuciones de la energía del punto cero. Con la introducción de los metales alcalino-térreos en el hidruro se encontró una reducción de las frecuencias vibracionales, conduciendo a inestabilidades dinámicas en cada sistema a partir de cierta concentración de metal aleante, definiendo rangos de estabilidad para cada sistema: $x \leq 0.05$ para $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$, $x < 0.25$ para $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y $x < 0.5$ en $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$. El origen microscópico de estas inestabilidades podría estar relacionado con la formación de superficies de Fermi en la estructura electrónica debido a la metalización de los hidruros con la incorporación del metal alcalino-térreo. Aplicando la aproximación cuasi-armónica se calcularon propiedades termodinámicas como energías vibracionales libres, coeficientes de expansión térmica, capacidades caloríficas a volumen constante y entropías vibracionales en función de la temperatura. De éstas se obtuvieron límites de temperaturas para cada aleación en cada una de las concentraciones dentro de las cuales el sistema permanece dinámicamente estable. Cada uno de estos límites se reduce con el aumento de contenido de metal aleante en el hidruro, indicando que la desestabilización del sistema puede favorecer el proceso de deshidrogenación.

ABSTRACT

Alkali and alkaline-earth metal hydrides have high volumetric and gravimetric hydrogen densities, but due to their high stability they possess high dehydrogenation temperatures, so these solid state hydrogen storage systems cannot be employed in the transport industry. The reduction of these dehydrogenation temperatures can be achieved by transforming the hydride into a less stable system. In this thesis we present a systematic study of the electron doping effects on the stability of the alkali metal hydrides, by the substitution of the alkali metals by alkaline earth metals. For developing this study, we calculated structural, electronic, vibrational and thermodynamic properties of three alloys: $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$, $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$ in different concentration ranges. All the properties have been obtained by first principles calculations within the framework of the density functional theory using the self-consistent version of the virtual crystal approximation to model the alloys, both of them implemented in the mixed basis pseudopotential method. The vibrational properties have been calculated by the linear response and the density functional perturbation theory. The phonon dispersions were studied paying special attention to the crystal stability and their correlations with the electronic structure taking into account the zero point energy contribution. We found that introduction of the alkaline earth metals in the hydride invokes a reduction of the frequencies, leading to dynamical instabilities for each system from certain concentration, defining the stability ranges: $x \leq 0.05$ for $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$, $x < 0.25$ for $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ and $x < 0.5$ for $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$. The microscopic origin of these instabilities could be related to the formation of Fermi surfaces in the crystalline structures due to the metallization of the hydride by the incorporation of the alkaline earth metal. Applying the quasi-harmonic approximation, thermodynamic properties like heat capacities, vibrational entropies and vibrational free energies as a function of temperature at zero pressure are obtained. They allow to extract a threshold temperature for the dynamical stability of each alloy in all the studied concentrations. We found a reduction of the threshold temperature as the concentration of the alkaline earth metal increases, indicating that the destabilization of the systems could favour the dehydrogenation process.

Índice

| | |
|--|-----------|
| Resumen | vii |
| Abstract | ix |
| 1 Propuesta de Investigación | 1 |
| 1.1 Introducción | 1 |
| 1.2 Planteamiento del problema | 5 |
| 1.3 Hipótesis | 5 |
| 1.4 Objetivo | 6 |
| 1.4.1 Objetivos particulares | 6 |
| 1.5 Metodología | 6 |
| 1.6 Esquema general de la tesis | 7 |
| 2 Almacenamiento de hidrógeno en estado sólido | 9 |
| 2.1 Introducción | 9 |
| 2.2 Adsorbentes | 9 |
| 2.2.1 Materiales basados en carbón | 10 |
| 2.2.2 Estructuras metal-orgánicas | 10 |
| 2.3 Materiales nanoestructurados | 11 |
| 2.4 Hidruros metálicos | 14 |
| 2.4.1 Hidruros intermetálicos | 14 |
| 2.4.2 Hidruros complejos | 16 |
| 2.4.3 Hidruros metálicos convencionales | 18 |
| 3 Teorías y aproximaciones de primeros principios | 25 |
| 3.1 Introducción | 25 |
| 3.2 Aproximación de Born-Oppenheimer | 26 |
| 3.3 Aproximación de Hartree-Fock | 27 |
| 3.4 Teoría del Funcional de la Densidad | 29 |
| 3.4.1 Ecuaciones de Kohn-Sham | 30 |
| 3.4.2 Funcionales de Intercambio y Correlación | 33 |
| 3.5 Teoría perturbativa del funcional de la densidad | 35 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.5.1 | Constantes de fuerzas interatómicas | 38 |
| 3.6 | Código de pseudopotenciales con bases mezcladas | 40 |
| 3.7 | Aproximación cuasi-armónica | 42 |
| 3.8 | Aproximación del cristal virtual | 45 |
| 3.9 | Parámetros numéricos | 47 |
| 4 | Propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas: | |
| | Li_{1-x}Be_xH, Na_{1-x}Mg_xH y K_{1-x}Ca_xH | 49 |
| 4.1 | Introducción | 49 |
| 4.2 | Propiedades estructurales | 49 |
| 4.2.1 | Curvas de energía | 50 |
| 4.2.2 | Parámetros de red | 51 |
| 4.2.3 | Módulos de compresibilidad | 54 |
| 4.3 | Propiedades electrónicas | 56 |
| 4.3.1 | Estructura de bandas electrónicas | 56 |
| 4.3.2 | Densidades de estados electrónicos | 59 |
| 4.3.3 | Mapas de densidad de carga electrónica | 62 |
| 5 | Propiedades vibracionales y termodinámicas de los sistemas: | |
| | Li_{1-x}Be_xH, Na_{1-x}Mg_xH y K_{1-x}Ca_xH | 67 |
| 5.1 | Introducción | 67 |
| 5.2 | Propiedades vibracionales | 67 |
| 5.2.1 | Dispersiones y densidades de estados fonónicos | 68 |
| 5.3 | Propiedades termodinámicas | 74 |
| 5.3.1 | Curvas de energía libre | 74 |
| 5.3.2 | Coefficientes de expansión térmica | 76 |
| 5.3.3 | Capacidad calorífica y entropía vibracionales | 78 |
| | Conclusiones | 81 |
| | Producción científica de este trabajo | 83 |
| | Referencias | 85 |

Capítulo 1

Propuesta de Investigación

1.1 Introducción

Debido al incremento incesante de la población mundial y a sus crecientes necesidades energéticas, así como también al agotamiento de los combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas natural) y sus efectos degenerativos en el medio ambiente (aumento de contenido de CO_2 en la atmósfera terrestre); la necesidad de nuevas fuentes de energía limpia, accesible, renovable, segura y sustentable se ha incrementado apreciablemente. En Estados Unidos de Norteamérica, por ejemplo, dos terceras partes del petróleo disponible están destinadas a la industria del transporte, por lo que estas fuentes alternativas de energía también deben ser capaces de satisfacer los requerimientos de esta importante industria [1].

Existen diferentes tipos de energías renovables: la eólica, geotérmica, hidroeléctrica, solar, biomasa, etc. Sin embargo, la implementación de estas fuentes de energía a los medios de transporte (automóviles eléctricos, aviones ultraligeros impulsados por placas solares o vehículos que funcionan con energía eólica) se ve limitada por los altos costos de producción y de consumo que implican un aumento de volumen y peso en la unidad móvil, así como también deficiencias en la potencia energética obtenida.

Una propuesta alterna de fuente de energía renovable es el hidrógeno molecular (H_2), el cual puede ser utilizado como combustible. El hidrógeno atómico es el elemento más simple, ligero y abundante existente en el planeta Tierra, sin embargo, menos del 1% está presente como H_2 y en su mayoría está enlazado químicamente con el oxígeno formando agua (H_2O) y en una menor proporción formando hidrocarburos, entre otras moléculas [2]. El hidrógeno posee una gran densidad de energía química por unidad de masa, alrededor de 39.4 kWh/kg, que es aproximadamente tres veces mayor que la densidad energética de hidrocarburos, como la gasolina (13.1 kWh/kg) [3]. Esto se debe a que la energía química se basa en la energía de los electrones de valencia no apareados de los átomos, que deben ser estabilizados por los electrones de otros átomos al formar algún compuesto.

En el caso del hidrógeno atómico, a causa de la condición de neutralidad de carga, su único electrón es acompañado por un solo neutrón y un solo protón; por lo que el hidrógeno posee la mayor razón de electrones de valencia con respecto a los protones de todos los elementos en la tabla periódica y por lo tanto la ganancia energética por electrón es muy alta. Otra gran ventaja del H_2 , es que su proceso de conversión es limpio, siendo que se genera agua como producto de la reacción de combustión exotérmica [4]:



Lamentablemente, el almacenamiento seguro y eficiente de hidrógeno para su aplicación como combustible de vehículos es uno de los mayores problemas a ser resueltos para que una economía energética basada en este elemento sea posible. Uno de los diversos requerimientos que esta tecnología debe cubrir es proporcionarle al vehículo la suficiente energía para transportarse al menos 400 km por carga. Lo anterior implica un consumo aproximado de 4 a 13 kg de hidrógeno [5]. Sin embargo, el H_2 posee una baja densidad volumétrica (0.08403 kg/m^3) debido a débiles fuerzas intermoleculares, lo que equivale a que 1 kg de hidrógeno tenga un volumen de 11.9 m^3 en condiciones ambiente ($20^\circ C$ y 1 atm), por lo que éste necesita ser almacenado en grandes volúmenes. Por lo tanto, el objetivo esencial es disminuir este volumen de almacenamiento.

Existen varios métodos de almacenamiento de H_2 . Algunos métodos físicos que contienen al hidrógeno en estado líquido (tanques criogénicos) o gas comprimido (tanques de alta presión) presentan dificultades con respecto a su estabilidad. Ya que el H_2 líquido tiene un punto de ebullición normal de $-252.76^\circ C$ al ser almacenado en un contenedor cerrado, su constante ebullición puede conducir a presiones de hasta 10^4 atm . Por otro lado, la temperatura crítica del hidrógeno es $-240.17^\circ C$ y su presión crítica es 13.25 atm , por lo que por encima de esta temperatura, el H_2 no puede ser licuado incrementando la presión. A temperatura ambiente, una presión mayor a 1000 atm sería requerida para alcanzar una densidad del orden de la fase líquida. Esto sólo se puede lograr usando cilindros reforzados con fibra de carbono para altas presiones, lo cual incrementaría el peso total del vehículo y el costo de su manejo y producción [6].

Como ejemplo de aplicación de esta tecnología, actualmente existen autobuses de transporte de pasajeros operando con hidrógeno como combustible; como es el caso del Karlsruhe Institute for Technology (KIT, por sus siglas en inglés), en Karlsruhe, Alemania; manufacturados por Evobus GmbH [7]. Funcionan gracias a dos celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico (PEM FC, por sus siglas en inglés) [8–10] de 60 KW , 35 kg de H_2 almacenado a 350 atm y baterías de ión de litio (en caso de emergencia, reserva para 10 km de recorrido). Con este sistema se puede alcanzar un rango de 300 km de recorrido constante [11].

La PEM FC es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química del hidrógeno gaseoso directamente en electricidad (su funcionamiento se muestra en el diagrama de la Fig. 1.1 [12]). Sin embargo, la reducción del volumen de almacenamiento de H_2 de este sistema de transporte sigue siendo una desventaja a resolver.

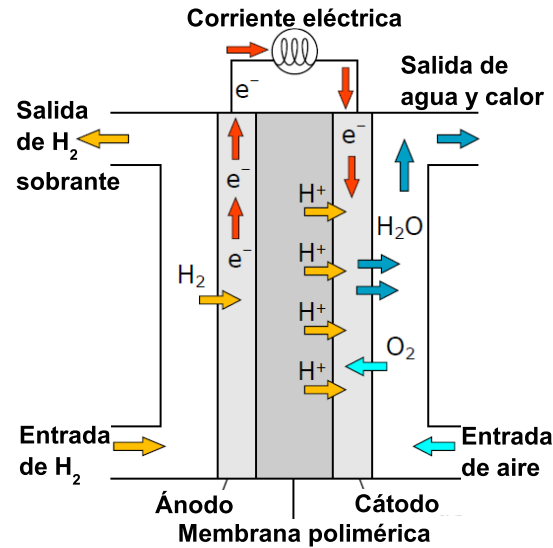


Figura 1.1: Diagrama de funcionamiento de una celda de combustible tipo membrana de intercambio protónico (PEM FC) [12].

Analizando otras alternativas, el almacenamiento de H_2 en estado sólido es considerado el método más conveniente y seguro, ya que puede reunir las condiciones necesarias para su aplicación según los requerimientos de almacenaje; aunado a que tiene la posibilidad de ser recargado simplemente aplicando hidrógeno a presión (por ejemplo: 90 MPa de H_2 y 400 °C para $Mg(BH_4)_2$) [13]. Este tipo de almacenamiento está diseñado para operar a temperatura constante y la liberación de hidrógeno es controlada por medio de la presión. La celda de combustible consume hidrógeno mientras la presión cae por debajo del valor de equilibrio del sistema, conduciendo a más deshidrogenación. Cuando la velocidad de liberación de hidrógeno excede la velocidad de consumo, la presión aumenta hasta alcanzar la presión de equilibrio [14]. Por medio de este método, se puede reducir el volumen de almacenamiento de 4 kg de hidrógeno, hasta un volumen de 26 L (Mg_2FeH_5) como se muestra en la Fig. 1.2; lo cual es 71% menor que el volumen ocupado por la misma cantidad de H_2 comprimido [2].

Empresas como Pragma Industries y FuelCellsEtc (Solid H^{TM} Metal Hydrides) se dedican a la manufactura de componentes para celdas de combustible, produciendo tanques que funcionan a bajas presiones donde la liberación de hidrógeno se logra por medio de la aplicación de calor. Utilizan como portadores de hidrógeno aleaciones del tipo AB_5 donde A representa un metal de tierras raras (La, Ce, Nd,

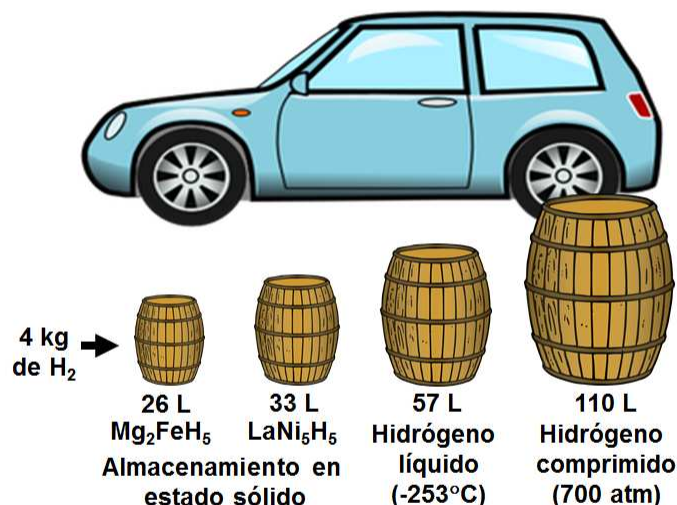


Figura 1.2: Volumen de 4 kg de hidrógeno almacenado por medio de diferentes métodos [2].

Pr, Y) y B un elemento no formador de hidruros como el níquel, dopado con otros metales como Co, Sn o Al, para mejorar su estabilidad. También se utilizan aleaciones del tipo AB₂ que contienen titanio, zirconio o hafnio en el sitio A y un metal de transición en el sitio B (Ni, V, Zr, Cr) [15, 16]. Sin embargo, el uso de estos elementos eleva en demasía los costos de producción de los dispositivos de almacenamiento.

En la Fig. 1.3 se muestra un ciclo ideal de hidrógeno, donde el H₂ es producido a partir de agua por medio de electrólisis y energía solar, posteriormente es almacenado reversiblemente en estado sólido, para después ser utilizado en celdas de combustible para producir energía limpia. Para poder lograr el desarrollo de este ciclo ideal, los materiales para ser candidatos como dispositivos para almacenamiento de hidrógeno deben cubrir ciertos criterios importantes. Estos son: poseer altas densidades gravimétricas y volumétricas de hidrógeno (7.5 wt% y 70 g/L), una cinética de descarga rápida (0.02 gH₂/s), alta resistencia a la corrosión, bajos costos de producción, soportar al menos 1500 ciclos de carga y descarga, buena reversibilidad y alta reactividad; todos éstos sin exceder los límites requeridos de temperatura de deshidrogenación y presión de trabajo (-40 a 85 °C y debajo de 12 atm). Estos criterios de funcionamiento han sido publicados por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE, por sus siglas en inglés) [5]. Un gran número de materiales han sido propuestos para este fin, como hidruros metálicos convencionales; adsorbentes (materiales basados en carbón y estructuras metal-orgánicas); hidruros complejos, como sales de metales alcalinos y alcalino-térreos [AlH₄]⁻ (alanatos), [NH₂]⁻ (amidas) y [BH₄]⁻ (borohidruros); y materiales nanoestructurados, compuestos por nanopartículas de hidruros complejos y materiales funcionalizados [1].

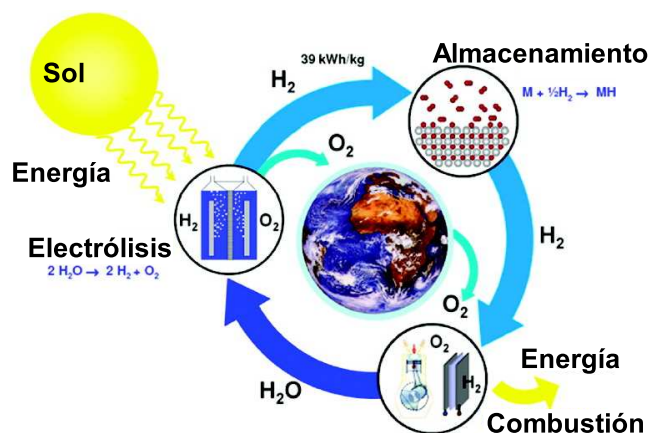


Figura 1.3: Ciclo ideal del hidrógeno como fuente de energía limpia y renovable [17].

1.2 Planteamiento del problema

El desarrollo del almacenamiento en estado sólido basado en hidruros metálicos convencionales (MH_x) sugiere que éstos son buenos candidatos debido a su alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno y bajo peso. Sin embargo, su temperatura de deshidrogenación es muy alta debido a su gran estabilidad y elevado grado de naturaleza iónica. A pesar de diversos esfuerzos realizados para disminuir la temperatura de deshidrogenación de algunos de los hidruros metálicos y mejorar su cinética y vida cíclica con el uso de elementos dopantes, actualmente el mecanismo que causa este efecto no está comprendido totalmente. No se ha desarrollado un estudio sistemático en esta familia de compuestos para determinar el efecto del dopaje en su estabilidad tomando en cuenta las propiedades vibracionales de la red, y así poder considerarlo como un mecanismo alternativo para mejorar el proceso de deshidrogenación de estos sistemas. Lo anterior ayudaría a trazar posibles mecanismos y/o sistemas para sintetizar un material que pueda cumplir los requerimientos necesarios para la aplicación de los hidruros metálicos como un sistema rentable de almacenamiento de hidrógeno, situación que no se ha conseguido a gran escala hasta ahora.

1.3 Hipótesis

La desestabilización de los hidruros alcalinos conduce a menores temperaturas de deshidrogenación. El dopaje electrónico de hidruros alcalinos con metales alcalinotérreos provoca una redistribución de carga electrónica que desestabiliza al sistema y debilita los enlaces entre el metal huésped y el hidrógeno.

1.4 Objetivo

Realizar un estudio sistemático de los efectos del dopaje electrónico en la estabilidad de hidruros metálicos alcalinos convencionales con metales alcalino-térreos.

1.4.1 Objetivos particulares

- Para cada uno de los hidruros metálicos convencionales LiH, NaH, KH y sus respectivas aleaciones propuestas: $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$, $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$, tomando en cuenta la energía del punto cero (E_{ZPE}), calcular y analizar:
 - Propiedades estructurales como parámetros de red óptimos y módulos de compresibilidad.
 - Propiedades electrónicas como estructuras de bandas, densidades de estados y densidades de carga electrónica.
 - Propiedades vibracionales como espectros de dispersión y densidades de estados fonónicos.
 - Propiedades termodinámicas como coeficientes de expansión térmica, capacidades caloríficas y entropías vibracionales.
- Establecer posibles correlaciones de la estabilidad dinámica con las propiedades electrónicas de cada uno de los sistemas propuestos.
- Encontrar un límite en la estabilidad de cada hidruro en función de la concentración de su respectivo metal aleante.

1.5 Metodología

Las propiedades obtenidas en esta tesis son calculadas usando la teoría del funcional de la densidad (DFT) [18] y la versión auto-consistente de la aproximación de cristal virtual (VCA) [19] para el modelado del dopaje de los hidruros. Las propiedades dinámicas de red son calculadas por medio de la teoría de respuesta lineal (LRT) [20, 21] y la teoría perturbativa del funcional de la densidad (DFPT) [22–24], implementadas en el método de pseudopotenciales y bases mezcladas (MBPP) [20, 25]. Por último, las propiedades termodinámicas son calculadas dentro del marco de la aproximación cuasi-armónica (QHA) [26], usando las propiedades dinámicas obtenidas para todo el rango de concentraciones de los elementos aleantes.

1.6 Esquema general de la tesis

La presente tesis está organizada del modo siguiente: el Capítulo 2 es una breve revisión sobre los diversos tipos de materiales capaces de almacenar hidrógeno en estado sólido, así como las ventajas y desventajas que presentan en los procesos de hidrogenación y deshidrogenación, y estudios previos tanto experimentales como teóricos que han sido desarrollados para mejorar la cinética de estos procesos. El Capítulo 3 expone la metodología utilizada para la obtención de las diferentes propiedades estudiadas en este trabajo, las principales ideas y fundamentos de las teorías DFT y DFPT, del método MBPP y de las aproximaciones QHA y VCA, además de presentar los parámetros numéricos utilizados en los cálculos computacionales. En el Capítulo 4 se discuten los resultados de las propiedades del estado base de los sistemas propuestos, es decir, los parámetros estructurales y las propiedades electrónicas. Mientras que en el Capítulo 5 se analizan las propiedades vibracionales y termodinámicas calculadas para cada una de las aleaciones bajo estudio. En ambos capítulos también se incluyen comparaciones con trabajos teóricos y experimentales existentes a la fecha. Finalmente, se presentan las conclusiones, las cuales resumen los principales resultados de este trabajo.

Capítulo 2

Almacenamiento de hidrógeno en estado sólido

2.1 Introducción

El método considerado más seguro para el manejo de hidrógeno es el almacenamiento en estado sólido, el cual consiste en el desarrollo de materiales capaces de absorber y desorber H_2 . Diversos estudios han emprendido la búsqueda de materiales que cumplan los requerimientos necesarios para lograr un desempeño óptimo en su aplicación a nivel industrial. En este capítulo se presenta el estado del arte de aquellos materiales que han sido considerados como candidatos a almacenar hidrógeno en estado sólido, las ventajas y desventajas que cada uno de ellos tiene, así como algunos trabajos previos desarrollados para mejorar sus propiedades de hidrogenación y deshidrogenación.

2.2 Adsorbentes

La adsorción de átomos, iones o moléculas, nombrados adsorbatos, en una superficie es consecuencia del campo de fuerzas en la superficie del sólido o adsorbente que los atrae. La adsorción física o fisisorción de un adsorbato en una superficie se debe a fluctuaciones resonantes de las distribuciones de carga, llamadas interacciones de van der Waals, que pueden ser dispersivas entre moléculas no polares o dipolo-dipolo entre moléculas polares. Este tipo de interacciones son consideradas débiles, del orden de 0.01-0.1 eV, por lo que sólo se presentan a bajas temperaturas (<273 K) [27]. Cabe mencionar que en esta tesis no se ahondará en el análisis de este tipo de procesos, ya que el estudio de los sistemas de interés de este trabajo parte de hidruros metálicos donde el hidrógeno ya está integrado en sitios intersticiales de la red cristalina.

En el caso de los adsorbentes, el hidrógeno es fisisorbido (Fig. 2.1), por lo que es débilmente enlazado al sustrato manteniendo su estructura molecular, sin

formación de enlaces químicos. La cantidad de H_2 fisisorbido depende del área superficial efectiva y de la fuerza de interacción de la superficie del adsorbente. En particular, existen dos tipos de adsorbentes que han llamado más la atención para ser candidatos como materiales para almacenamiento de hidrógeno: los materiales basados en carbón y las estructuras metal-orgánicas (MOF, por sus siglas en inglés) [28].

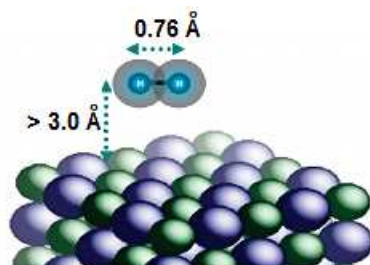


Figura 2.1: Fisisorción de hidrógeno en un adsorbente [1].

2.2.1 Materiales basados en carbón

Los materiales basados en carbón son atractivos debido a su simplicidad, bajo peso y bajo costo de manufacturación, sin embargo alcanzan muy bajos porcentajes de contenido gravimétrico de H_2 (1 wt% en promedio); además de que los grados de contaminación del hidrógeno aumentan debido a impurezas en los sistemas [29]. Algunos de estos materiales son el grafito, las fibras, los fullerenos, el grafeno, el carbón activado, entre otros.

El grafito es un material muy barato y se ha reportado que después de 80 horas de molienda a una presión de hidrógeno de 1 MPa puede llegar a contener 7.4 wt% de H_2 (Fig. 2.2), el cual puede ser desorbido a una temperatura de 600 K [2]. Diversos estudios teóricos se han desarrollado para comprender el proceso de absorción de hidrógeno y poder predecir estructuras óptimas de grafito que faciliten este proceso [30–32]. Desafortunadamente, ninguno de estos estudios proveen de un resultado confiable que asegure que el grafito puro puede alcanzar los requerimientos impuestos por el DOE para su funcionamiento como materiales de almacenamiento de H_2 .

2.2.2 Estructuras metal-orgánicas

Las estructuras metal-orgánicas son sólidos cristalinos altamente porosos relativamente fáciles de sintetizar y caracterizar. Están constituidas por cadenas orgánicas multidentadas que interconectan pequeños clusters (aglomerados) o iones metálicos por medio de canales internos inmersos en una red tridimensional [34]. Debido a que la MOF tiene una red dinámica interna con gran porosidad

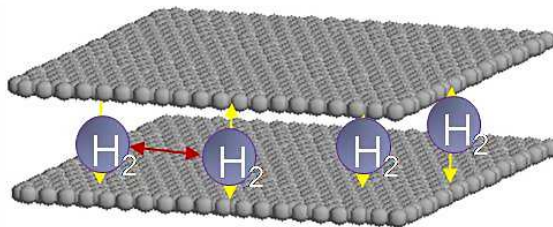


Figura 2.2: Representación de la absorción de moléculas de hidrógeno entre láminas de grafito [33].

y los iones metálicos poseen una alta actividad catalítica, el hidrógeno puede ser absorbido bajo condiciones favorables de operación. Se ha demostrado que a presiones moderadas (10-90 atm) una MOF puede almacenar hasta 10 wt% de H_2 , sin embargo a presiones menores (1-2 atm) no se obtiene una capacidad de absorción de hidrógeno considerable [35].

Una MOF común muestra una amplia área superficial del rango de $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ (basadas en escandio [36]) a $5500 \text{ m}^2/\text{g}$ (MOF-177, $Zn_4O(1,3,5\text{-tribenzoato de benceno})_2$, [37]). Se ha reportado que una MOF con área superficial menor a $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ no absorbe una gran cantidad de hidrógeno (0.5-3 wt%), debido a que la superficie disponible no es completamente cubierta por moléculas de H_2 a bajas presiones. La absorción de hidrógeno está influenciada por diferentes factores como lo son: tamaño del poro, ligandos funcionalizados, disponibilidad de sitios metálicos, etc., los cuales dificultan el entendimiento completo del proceso de absorción [38].

Un ejemplo de MOFs son las zeolitas, las cuales son materiales cristalinos compuestos por bloques de SiO_4 o AlO_4 que pueden atrapar moléculas de H_2 con capacidad de absorción menor a 2 wt % a 77 K, siendo que estudios teóricos sugieren que esta puede llegar a 2.86 wt% [39]. Debido a estas bajas capacidades gravimétricas las zeolitas no pueden ser consideradas como materiales de almacenamiento adecuados. En la Fig. 2.3 se muestra la variación de la capacidad gravimétrica de H_2 a 0.1 MPa y 77 K en función del área superficial específica de diferentes muestras de materiales porosos: basados en carbón, silicas, zeolitas y MOFs.

2.3 Materiales nanoestructurados

Se ha demostrado que en materiales nanoestructurados la reducción del tamaño y la baja dimensionalidad pueden conducir a propiedades muy diferentes a las correspondientes de su estado en bulto, mejorando su cinética y termodinámica. Diversos trabajos teóricos basados en nanoestructuras se han desarrollado, mostrando el gran potencial de éstos como materiales reversibles de almacenamiento de

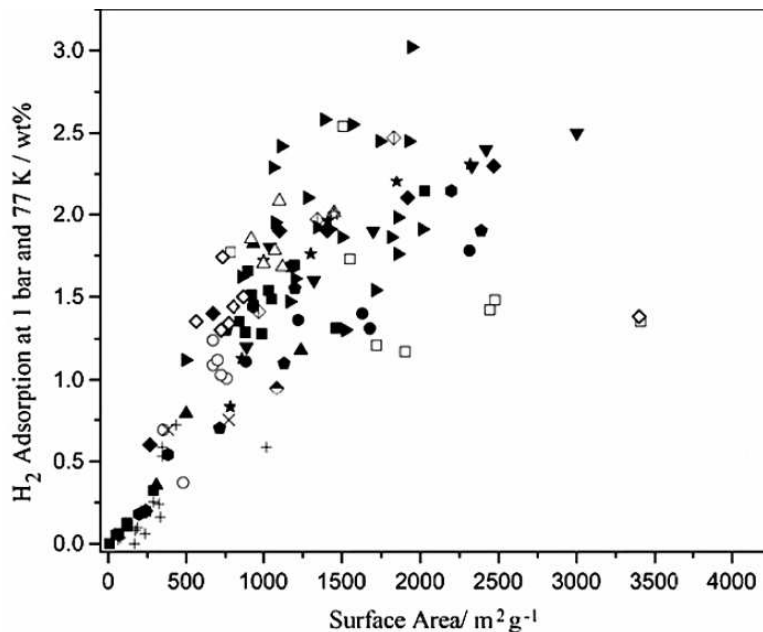


Figura 2.3: Variación de la capacidad gravimétrica de H_2 a 0.1 MPa y 77 K en función del área superficial específica de diferentes materiales porosos: materiales basados en carbono (símbolos sólidos), silicas y zeolitas (símbolos cruzados) y MOFs (símbolos abiertos) [42].

hidrógeno bajo condiciones ambiente, llegando a contenidos de H_2 del 9 wt% [40]. Sin embargo, otros estudios han comprobado que estos materiales no son muy estables durante repetidos ciclos de hidrogenación y deshidrogenación, tendiendo a formar clusters durante el proceso [41].

Las nanoestructuras de carbono (CNS, por sus siglas en inglés), especialmente los nanotubos, han sido ampliamente investigadas. Su alta relación superficie-volumen ofrece un gran área superficial de contacto como interfase para la reacción con el hidrógeno [43]. Estudios teóricos han reportado altas capacidades de almacenamiento de H_2 de nanotubos de carbono abiertos y aislados que llegan hasta 9.5 wt% [44]. No obstante, debido a las dificultades que presenta la síntesis y purificación de los nanotubos de carbono en las investigaciones experimentales reportadas [45, 46], las muestras contienen diversas impurezas, como catalizadores de síntesis residuales, que contaminan el hidrógeno almacenado. Por otro lado, estas impurezas no permiten resultados reproducibles confiables [47, 48] ya que las nanoestructuras sintetizadas presentan una serie considerable de anomalías en las capacidades gravimétricas de H_2 que van desde 0.1 wt% (grafeno [49]) hasta 10 wt% (fulereno [50]). En la Fig. 2.4 se muestra una gráfica de la capacidad gravimétrica de hidrógeno de diferentes muestras de nanotubos (círculos) y otras muestras nanoestructuradas de carbono (pirámides) en función de su área superficial específica [2]. En esta figura se puede apreciar que conforme aumenta el

área superficial de las muestras, se alcanza un mayor contenido de hidrógeno; sin embargo estas capacidades son muy pequeñas para poder utilizar estos materiales como almacenadores de hidrógeno.

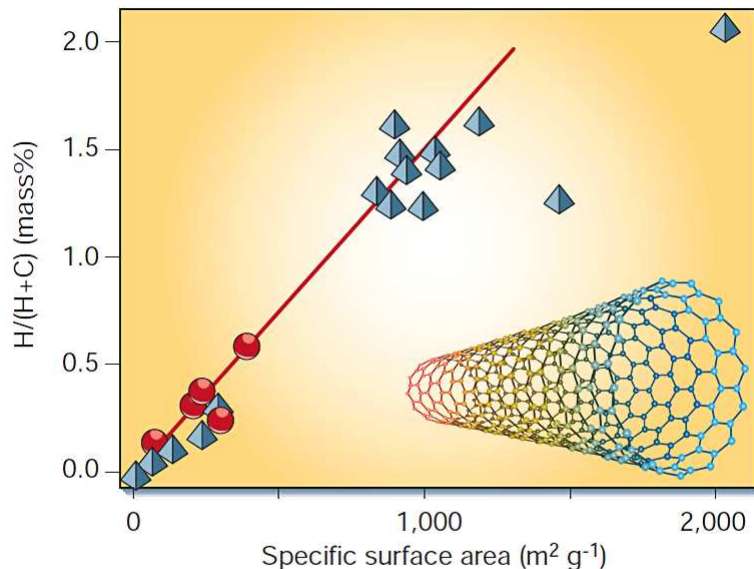


Figura 2.4: Capacidad gravimétrica de hidrógeno de diferentes muestras de nanotubos (círculos) y otras muestras nanoestructuradas de carbono (pirámides) en función de su área superficial específica. En la parte inferior derecha se esquematiza un nanotubo de carbono. [2].

Otro tipo de nanoestructura de interés es el aerogel de carbono (CA, por sus siglas en inglés), el cual alcanza una capacidad gravimétrica de H_2 de 5 wt% en muestras con un área superficial por poro de $2550 \text{ m}^2/\text{g}$ [51]. El CA funcionalizado con nanopartículas de TiCl_3 como catalizador y nanoconfinamiento de NaAlH_4 presenta una temperatura de desorción de hidrógeno de $125 \text{ }^\circ\text{C}$ [52] y mejores propiedades catalíticas, en comparación con sistemas de NaAlH_4 molidos con TiCl_3 ($425 \text{ }^\circ\text{C}$) [53] o aerogel de carbono con nanoconfinamiento de NaAlH_4 sin TiCl_3 ($160 \text{ }^\circ\text{C}$) [54]. En la Fig. 2.5 se muestra la capacidad gravimétrica de H_2 de diferentes muestras de CA con distinta área superficial de poro, a 77 K bajo un rango de presión de 1-40 atm. Se puede observar que el contenido de H_2 se incrementa cuando el área superficial aumenta [55], al igual que en el caso de las estructuras metal-orgánicas.

A pesar de las desventajas de estos materiales para su aplicación en el almacenamiento de hidrógeno, las CNS muestran un buen comportamiento electroquímico por lo que juegan un rol importante en el desarrollo de dispositivos de almacenamiento y conversión de energía como baterías de ion litio (LIB, por sus siglas en inglés) [56].

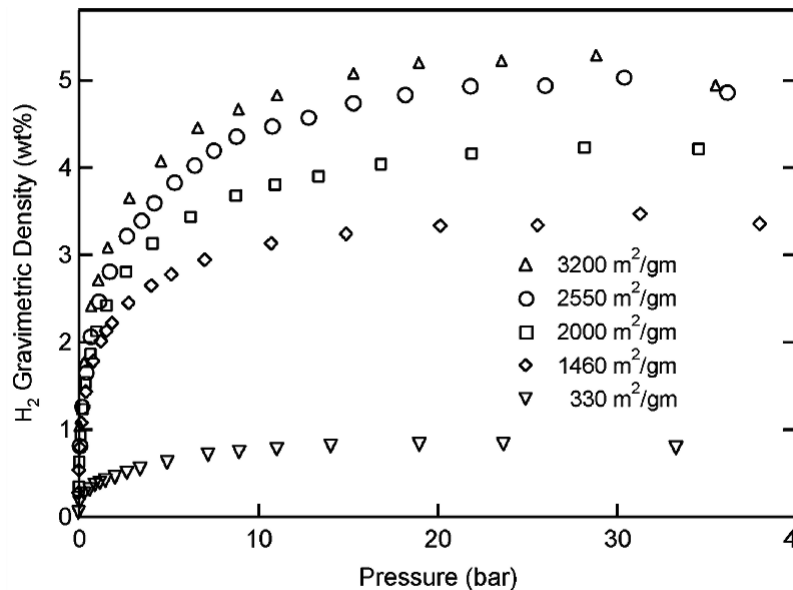


Figura 2.5: Capacidad gravimétrica de H₂ para diversas muestras de aerogeles con diferente área superficial de los poros en función de la presión [55].

2.4 Hidruros metálicos

Algunos metales tienen la propiedad de absorber hidrógeno gaseoso en el bulto (quimisorción) gracias a su capacidad de aceptar átomos de hidrógeno, derivados de la separación de la molécula H₂. Bajo ciertas condiciones de operación a altas presiones, los átomos de hidrógeno se alojan en sitios intersticiales de la red metálica huésped, la cual no se ve afectada al absorberlo ni al desorberlo. Estos sistemas forman una nueva fase sólida por medio de una reacción reversible lo cual es muy conveniente para el almacenamiento cotidiano de hidrógeno. Una reacción metal-hidrógeno típica puede ser escrita como:



Durante la interacción metal-hidrógeno, el calor puede ser tanto absorbido (endotérmica) como liberado (exotérmica), dependiendo del metal involucrado [57]; por lo que los hidruros metálicos también son considerados excelentes almacenadores de calor [58]. En la Fig. 2.6 se muestran la capacidad volumétrica y gravimétrica de H₂ para diferentes hidruros metálicos, los cuales pueden ser clasificados en tres familias: intermetálicos, complejos y convencionales.

2.4.1 Hidruros intermetálicos

Los hidruros intermetálicos son agrupados en cuatro categorías: AB (FeTi), A₂B (Mg₂Ni), AB₂ (TiMn₂) y AB₅ (LaNi₅). En general, en estas categorías los metales

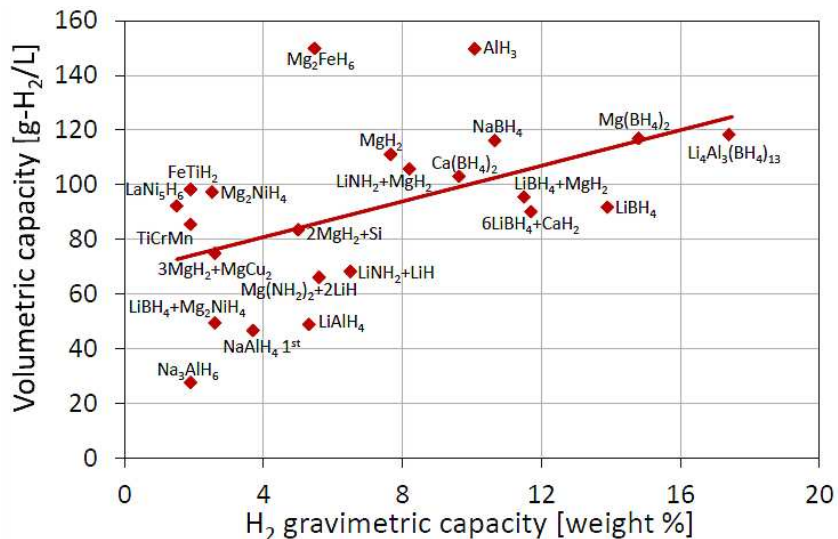


Figura 2.6: Capacidad volumétrica en función de la capacidad gravimétrica de H₂ de hidruros metálicos. La línea sólida representa una guía general de este comportamiento [59].

del grupo A forman hidruros binarios estables con el hidrógeno, mientras que los elementos del grupo B, constituido por metales de transición, forman hidruros menos estables. El grupo AB₅ forma hidruros ternarios que son capaces de absorber y liberar hidrógeno bajo condiciones cercanas a las ambientales [60].

El más estudiado de los hidruros intermetálicos es el LaNi₅H₆ a pesar de tener un costo relativamente alto. El interés en este hidruro se debe a que el H₂ reacciona rápidamente con la superficie de LaNi₅. Por medio de la acción catalítica del Ni, la molécula es disociada en átomos de hidrógeno que son quimisorbidos en el bulto bajo condiciones de temperatura y presión estándar [61]. En la Fig. 2.7 se muestran los resultados de un estudio de la absorción de hidrógeno de tres diferentes muestras de LaNi₅: la curva (a) representa una muestra policristalina, la curva (b) es una muestra nanocristalina y por último la curva (c) es una muestra nanocristalina con paladio como catalizador de la reacción de disociación del H₂. De esta figura se puede observar que la reducción de la dimensionalidad de la muestra y la inclusión del Pd como catalizador mejoran la cinética de absorción de hidrógeno.

Otro sistema modelo es el FeTi (grupo AB), sin embargo, su proceso de activación es algo problemático debido a la formación de capas de óxido de titanio en la superficie, por lo que requiere de altas presiones y temperaturas para absorber hidrógeno [62]. Lamentablemente, debido a que en general los hidruros intermetálicos presentan una insuficiente capacidad de almacenar hidrógeno (LaNi₅: 1.43 wt% [64], FeTi: 1.75 wt% [65], Mg₂Ni: 3.8 wt% [66], TiMn₂: 1.7 wt% [67]), no pueden alcanzar los requerimientos necesarios para su aplicación en el transporte. Sin embargo, para aplicaciones estacionarias como grandes cilindros subterráneos

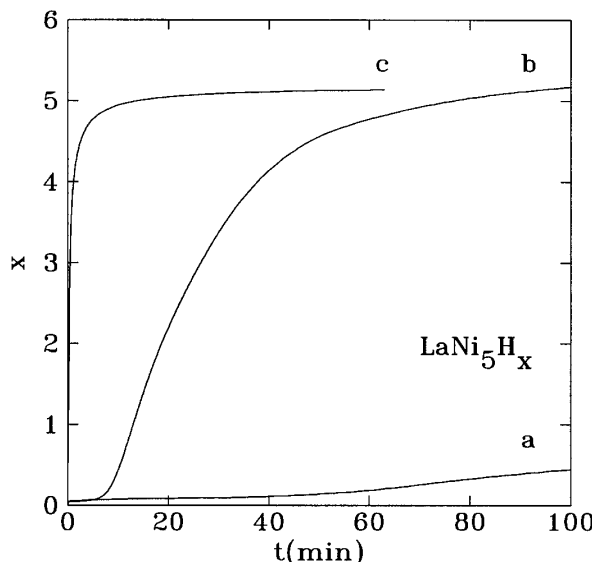


Figura 2.7: Razón de absorción de hidrógeno del LaNi_5 a 160°C y 15 atm: (a) policristalino, (b) nanocrystalino y (c) nanocrystalino catalizado con Pd [63].

en lugares de producción de H_2 , estaciones de servicio, edificios de viviendas, etc., estos hidruros son muy convenientes, ya que su peso no es un problema [68].

2.4.2 Hidruros complejos

Dentro de los hidruros complejos, las familias más estudiadas para el almacenamiento de hidrógeno son los borohidruros y los alanatos. Ambos son candidatos interesantes, ya que pueden alcanzar porcentajes gravimétricos de H_2 hasta de 10.5 wt% para los alanatos (LiAlH_4) [14] y 18.4 wt% para los borohidruros (LiBH_4) [1]. Lamentablemente, los hidruros complejos presentan limitantes cinéticas y termodinámicas, además de una alta reactividad y dificultad en su síntesis. Sin embargo, ambos sistemas tienen un amplio rango de módulos de compresibilidad con valores de 5 a 31 GPa, por lo que pueden ser desestabilizados mediante la aplicación de presión, incrementando con ello la razón de deshidrogenación.

Borohidruros

Los borohidruros son altamente estables, se descomponen a muy altas temperaturas que van desde 563 K para el $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ [69], hasta 933 K para el CsBH_4 [70]. Estas altas temperaturas de deshidrogenación se deben a que los átomos de hidrógeno son enlazados de manera covalente, estando localizados en las esquinas del anión tetraédrico $[\text{BH}_4]^-$. El efecto del *ball milling*, junto con aditivos como TiCl_3 , en las propiedades de deshidrogenación de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ha sido investigado. Se ha encontrado que la temperatura de deshidrogenación se reduce significativamente desde 535 K hasta 361 K, debido a la posible formación del compuesto

menos estable $\text{MgTi}_x(\text{BH}_4)_{2+nx}$ (Fig. 2.8) [71].

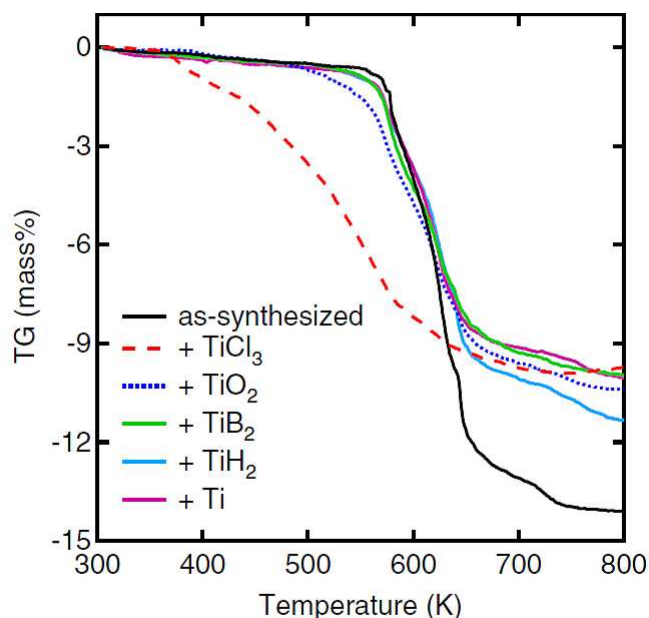


Figura 2.8: Curvas de termogravimetría para diferentes muestras de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ sin aditivos y con aditivos: TiCl_3 , TiO_2 , TiB_2 , TiH_2 y Ti [71].

También se ha investigado la estabilidad termodinámica del $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ y la formación del compuesto intermediario $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$ por medio de un estudio experimental y teórico de primeros principios. Se encontró que la reacción de deshidrogenación comienza a 520 K, llegando a un porcentaje de 14.9 wt% H_2 desorbido al alcanzar los 800 K; mientras que 6.1 wt% de hidrógeno puede ser reabsorbido por medio de la formación de $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$ [72].

Alanatos

Los alanatos se descomponen en dos pasos o más, bajo diferentes condiciones de reacción, generando mayores tiempos de deshidrogenación, además de que no se les considera recargables debido a su irreversibilidad y cinética pobre. Los elementos electropositivos como el Na, K, Li, Mg y Ca pueden formar alanatos con el anión $[\text{Al}_4]^-$; los cuales poseen temperaturas de deshidrogenación que varían desde 110 °C para el $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ [73], hasta 700 °C para el $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ [74]. Tales temperaturas son demasiado altas para poder aplicar estos materiales como portadores de hidrógeno en sistemas móviles.

En un estudio experimental se ha demostrado que el proceso de deshidrogenación del LiAlH_4 ocurre en tres pasos. En el primer paso la deshidrogenación comienza a 180 °C desorbiendo 5.3 wt% de H_2 , el segundo paso lo hace a 220 °C con una desorción de 2.6 wt% y finalmente el tercer paso ocurre a 400 °C [75]. Otro estudios experimentales de LiAlH_4 a alta temperatura usando espectroscopía

Raman *in situ* han encontrado una reducción en los modos vibracionales Al-H, sugiriendo un enlace más débil entre el aluminio y el hidrógeno, lo cual podría estar relacionado con el proceso de deshidrogenación en este sistema [76, 77].

También se ha estudiado el NaAlH_4 , cuya temperatura de deshidrogenación es de 183°C , pero cuya cinética de desorción es muy lenta en comparación con otros alanatos [78]. La capacidad de almacenamiento de H_2 de este alanato es de 7.4 wt% y la desorción de éste ocurre de igual manera en tres pasos. La primera reacción libera 3.7 wt% de H_2 y empieza a una temperatura entre 185 y 230°C . La segunda reacción ocurre alrededor de 260°C con una desorción de H_2 de 1.85 wt%. Finalmente, la tercera involucra la descomposición del NaH y requiere de una temperatura de 425°C con una liberación de 1.85 wt% del total de hidrógeno contenido inicialmente [79, 80]. En otro estudio se ha probado que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno del NaAlH_4 depende del tamaño de partícula, encontrando temperaturas de deshidrogenación menores a 100°C en nanopartículas (2-10 nm) de NaAlH_4 (Fig. 2.9) [81].

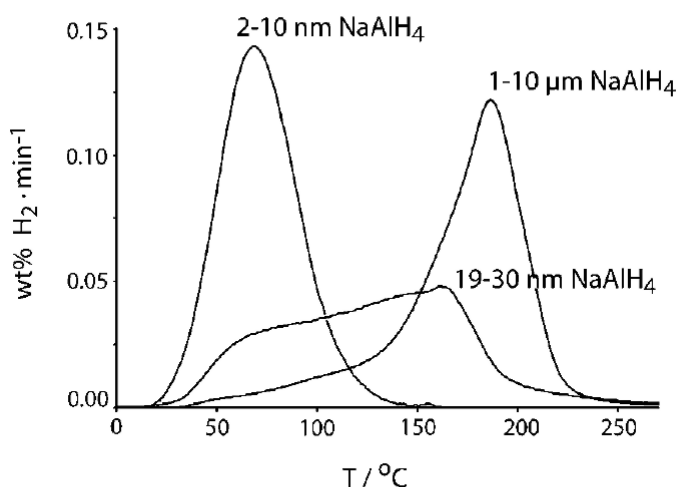


Figura 2.9: Curvas termogravimétricas de desorción de H_2 de muestras de NaAlH_4 de diferentes tamaños de partícula [81].

2.4.3 Hidruros metálicos convencionales

Los hidruros metálicos convencionales (MH_x) son buenos candidatos para almacenar hidrógeno en estado sólido ya que poseen altos contenidos volumétricos de éste y bajo peso. Sin embargo, debido a su gran estabilidad y alto grado de naturaleza iónica, sus temperaturas de deshidrogenación son muy elevadas. En la Tabla 1.1 se enlistan las capacidades de almacenaje de hidrógeno y las temperaturas de deshidrogenación de los hidruros metálicos alcalinos y alcalino-térreos [82].

El más ligero de estos hidruros es LiH, el cual puede alcanzar un gran contenido gravimétrico de hidrógeno (12.59 wt%), sin embargo, posee la mayor temperatu-

Tabla 2.1: Peso, contenido gravimétrico y volumétrico de hidrógeno, y temperatura de deshidrogenación (T_d) de hidruros alcalinos y alcalino-térreos. [82]

| Hidruro | Peso (g/mol) | Gravimétrico H (wt%) | Volumétrico H (kg/m ³) | T_d (°C) |
|------------------|-----------------|-------------------------|---------------------------------------|------------|
| LiH | 7.95 | 12.59 | 98.60 | 720 |
| NaH | 23.99 | 4.17 | 57.73 | 425 |
| KH | 40.11 | 2.49 | 36.01 | 417 |
| RbH | 86.47 | 1.18 | 30.44 | 170 |
| CsH | 133.91 | 0.75 | 25.86 | 170 |
| BeH ₂ | 11.01 | 18.16 | 138.08 | 250 |
| MgH ₂ | 26.31 | 7.60 | 110.03 | 327 |
| CaH ₂ | 42.09 | 4.75 | 92.37 | 600 |
| SrH ₂ | 89.62 | 2.23 | 74.00 | 675 |
| BaH ₂ | 139.34 | 1.44 | 60.41 | 675 |

ra de deshidrogenación comparado con los otros hidruros. El hidruro de sodio (NaH) le sigue en contenido de hidrógeno dentro de los hidruros alcalinos, sin embargo es notable su decremento, llegando a solo un 33 % con respecto al del LiH, presentando valores intermedios de temperatura de deshidrogenación en el rango observado (170 - 700 °C). Finalmente, el RbH y el CsH, siendo los hidruros alcalinos más pesados, tienen el menor contenido gravimétrico de hidrógeno, pero también las menores temperaturas de deshidrogenación.

Dentro de los hidruros alcalino-térreos, el más ligero y con mayor contenido de hidrógeno es el BeH₂, llegando hasta un 18.16 wt%, con una temperatura de deshidrogenación relativamente baja. Sin embargo, es un compuesto tóxico y su síntesis es extremadamente complicada [83]. El segundo en contenido de hidrógeno es el hidruro metálico convencional más estudiado MgH₂, que a pesar de su alta temperatura de deshidrogenación (327 °C), llega a un valor de 7.6 wt% cumpliendo con el mínimo solicitado por los requerimientos de almacenaje de hidrógeno del DOE. Por último, BaH₂ tiene el menor contenido de hidrógeno de los hidruros alcalino-térreos, con una temperatura de deshidrogenación relativamente alta, comparada con los demás hidruros.

Todos estos hidruros tienen valores de contenido de hidrógeno muy variados dentro de un rango que va desde 0.75 hasta 18.16 wt%, por lo que diversos esfuerzos se han realizado para reducir su estabilidad y mejorar sus propiedades de deshidrogenación, como la temperatura y cinética de desorción. Para conseguir este fin se ha propuesto, la adición de catalizadores [70] o dopantes con diferente número de valencia respecto al metal huésped del hidruro original. Bajo este segundo método, se ha desarrollado un estudio teórico sobre la aleación del hidruro

MgH_2 con Li y Al. Al dopar el hidruro con Li, el cual es un elemento monovalente, se crean huecos en la parte superior de la banda de valencia, donde la densidad de estados electrónicos es grande. De este modo, los hidrógenos pueden enlazar en promedio menos electrones, provocando una redistribución de carga localizada alrededor del hidrógeno, haciendo más inestable al hidruro [84].

Estudios experimentales han corroborado la mejora de la cinética de deshidrogenación del MgH_2 por medio de aleación mecánica. Para esto se han sintetizado mezclas de polvos ($\text{MgH}_2 + \text{M}$, $\text{M}=\text{Nb}$, Al), obtenidas por el proceso de *ball milling*; conduciendo a la formación de partículas homogéneas y soluciones sólidas de $(\text{Mg,Nb})\text{H}_x$ y $(\text{Mg,Al})\text{H}_x$ que desestabilizan el hidruro original. Esto se debe a que la adición de elementos aleantes en el hidruro producen cambios en su estructura, pasando de una fase con estructura tetragonal a una nueva fase bcc para $(\text{Mg,Nb})\text{H}_x$ y fcc para $(\text{Mg,Al})\text{H}_x$. Sin embargo, aún no se comprende el mecanismo de reacción del hidruro con el elemento aleante en la formación de hidruros intermediarios, mientras que la introducción de defectos e impurezas debido a la molienda son difíciles de caracterizar. Las mezclas de polvos molidos exhiben una mejora en la cinética de deshidrogenación y capacidad de desorción. Esta mejora se presenta en la Fig. 2.10, donde el análisis termogravimétrico muestra una mayor pérdida de hidrógeno en las mezclas de polvo comparado con el MgH_2 puro sin moler y molido bajo las mismas condiciones (20 horas) [85].

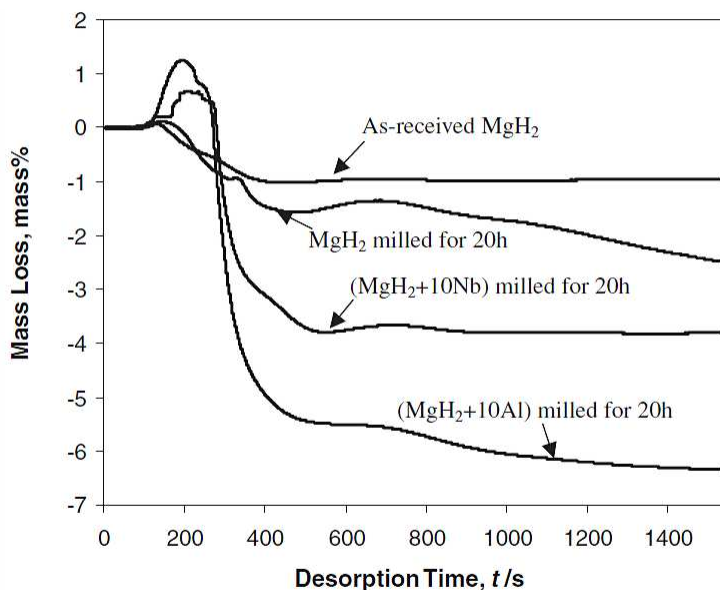


Figura 2.10: Curvas termogravimétricas de desorción de H_2 correspondientes a muestras de MgH_2 : sin moler y molido, con y sin la introducción de elementos aleantes [85].

También se han realizado aleaciones con metales de transición (TM, por sus siglas en inglés) y MgH_2 , produciendo nanoestructuras con mayores áreas superficiales, aumentando de este modo su capacidad de absorción y de almacenamiento

de hidrógeno [86–88]. Se ha encontrado que los TM funcionan como catalizadores, ya que la interface entre el metal y el hidruro actúa como un sitio activo de nucleación para la nueva fase intermediaria [89]. Diversos estudios sobre el dopaje de MgH_2 con metales de transición como Ti, V, Fe, Cu, Ni, Al y Mn; reportan mejoras en la cinética de hidrogenación y deshidrogenación. Esto es consecuencia del debilitamiento de las interacciones entre los átomos de Mg y H con la introducción del TM [88, 90–96]. La influencia de los elementos aleantes en la estabilidad de MgH_2 ha sido estudiada empleando cálculos *ab initio* tomando en cuenta efectos puramente electrónicos, obteniendo así la energía total y la evolución de la densidad de carga electrónica del hidruro con y sin dopaje. El dopaje se ha realizado por medio del uso de superceldas y el remplazo directo de átomos del metal huésped del hidruro original por átomos del elemento aleante. Los resultados muestran que la energía de formación es mayor en la aleación que en los sistemas estequiométricos, de lo cual se infiere que la fuerza de enlace entre los átomos de Mg y H del hidruro dopado es menor en comparación con el hidruro sin dopar, pudiendo mejorar así las propiedades de deshidrogenación [97].

En otro estudio teórico también se analizó la estabilidad del hidruro de magnesio como función del dopaje con $3d$ TM, por medio del análisis de la energía de formación y la evolución de las densidades de carga en los hidruros dopados, tomando en cuenta las contribuciones de efectos vibracionales introduciendo la energía del punto cero (ZPE, por sus siglas en inglés) en sus cálculos. En la Fig. 2.11 se muestra que la entalpía de formación es mayor en las aleaciones que en el sistema original, tanto para el caso estático (obtenido solo con la información del estado base) como para el caso a 0 K (incluyendo ZPE), el cual está en mejor acuerdo con resultados experimentales. Una entalpía de formación mayor implica que el sistema requiere menos energía para ser desestabilizado y por tanto el hidrógeno puede ser desorbido a menores temperaturas. Este trabajo concluye que debido a la formación de enlaces covalentes entre los metales de transición $3d$ y los iones de hidrógeno, como consecuencia de un incremento de la densidad de carga electrónica entre ellos, el enlace iónico entre los iones Mg y H en las aleaciones es más débil que en el sistema original MgH_2 , conduciendo a sistemas menos estables [98].

Las entalpías de formación y las densidades de carga del MgH_2 dopado con Al y Si han sido calculadas en otro trabajo teórico de primeros principios por medio del uso de superceldas. Se ha encontrado que la introducción de Al y Si en el hidruro también producen un aumento de la entalpía de formación. En el análisis realizado de las densidades de carga se observa la naturaleza iónica del MgH_2 (Fig. 2.12 (a)), ya que la carga electrónica se localiza alrededor de los iones de hidrógeno. Por otro lado, en los sistemas dopados con Al y Si (Fig. 2.12 (b) y (c), respectivamente) se hace presente una redistribución de carga entre

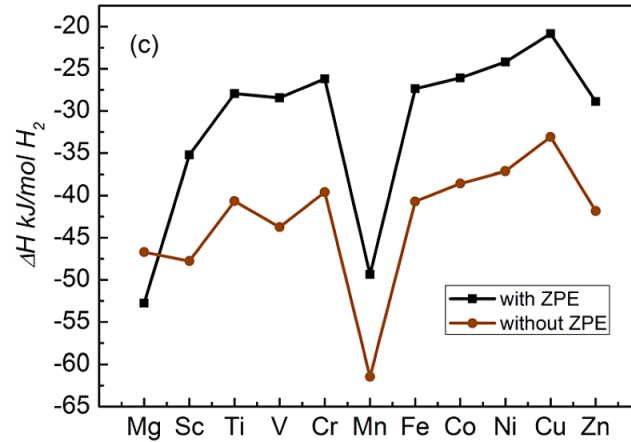


Figura 2.11: Entalpías de formación calculadas para los sistemas MgH_2 y $\text{MgH}_2\text{-}3d$ TM [98].

los átomos del metal dopante y el hidrógeno, sugiriendo la formación de enlaces covalentes en esta región. Estos enlaces son más fuertes para el caso del sistema dopado con silicio. En este estudio se concluye que la presencia de enlaces de naturaleza covalente reducen la fuerza de los enlaces iónicos entre los iones de H y Mg, generando sistemas menos estables con mayores entalpías de formación [99].

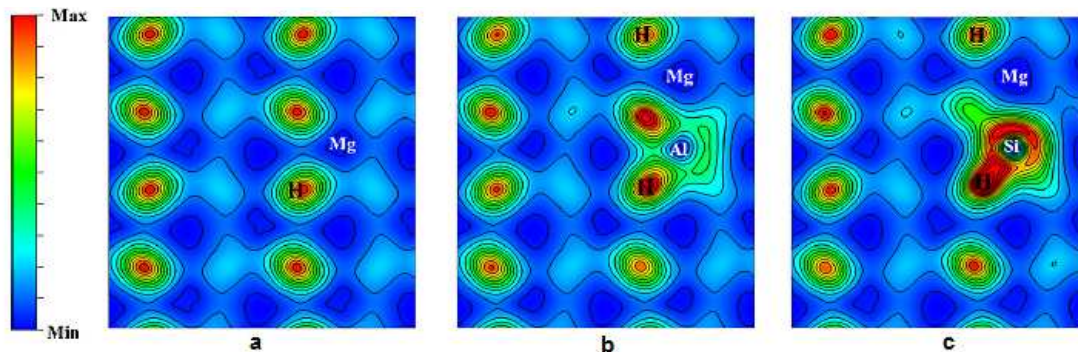


Figura 2.12: Distribuciones de carga electrónica de los sistemas: (a) $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64}$, (b) $\text{Mg}_{31}\text{H}_{64}\text{Al}$ y (c) $\text{Mg}_{31}\text{H}_{64}\text{Si}$, graficadas dentro del rango entre 0.003 (min) y 0.058 (max) $e/\text{\AA}^3$ en el plano (001) [99].

Otro hidruro binario de interés es el hidruro de aluminio o alano (AlH_3), el cual es metaestable a temperatura ambiente, por lo que requiere de una capa protectora de óxido de aluminio para mantenerse intacto bajo condiciones ambiente. El AlH_3 posee una capacidad gravimétrica de hidrógeno alta (10.1 wt%) y una temperatura de deshidrogenación de 100°C ; sin embargo, debido a una termodinámica desfavorable, este proceso no es reversible [100]. Debido a ello se han desarrollado estudios para mejorar la regeneración del alano, sin embargo, este proceso conlleva tres pasos y requiere del uso del precursor dimetiletanolamina (DMEA), como se representa en la Fig. 2.13. En el primer paso, la alano amina compleja

($\text{AlH}_3\text{-C}_4\text{H}_{11}\text{N}$) es formada por el Al catalizado con DMEA bajo una atmósfera de hidrógeno. En el paso dos se lleva a cabo una transaminación seguida de remoción del grupo trietilamina por medio de una separación de aductos, para obtener finalmente el alano [101]. También se ha estudiado la influencia del tratamiento mecánico del alano aleado con LiH , MgH_2 , TiH_2 y LiNH_2 , donde se encontró una reducción de la estabilidad térmica de este hidruro con la introducción de dichos aditivos [102].

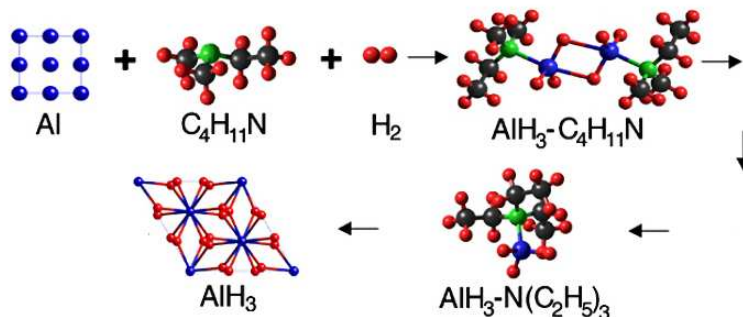


Figura 2.13: Proceso de tres pasos de regeneración del AlH_3 [101].

Analizando los resultados de estos trabajos sobre el dopaje de hidruros metálicos convencionales para mejorar su cinética y disminuir su temperatura de deshidrogenación, se puede concluir que sin importar la clase de metal elegido para dopar el sistema, su inestabilidad y el debilitamiento de los enlaces entre el metal huésped y el hidrógeno se deben principalmente a una redistribución de carga consecuencia del dopaje electrónico. Sin embargo, no se ha realizado un estudio sistemático en la familia de los hidruros alcalinos para comprender el efecto del dopaje en su estabilidad considerando las propiedades vibracionales de la red.

Capítulo 3

Teorías y aproximaciones de primeros principios

3.1 Introducción

Toda materia puede ser descrita en términos de sus propiedades, así como del comportamiento de las mismas bajo diferentes condiciones. Diversos esfuerzos se han desarrollado no sólo para poder determinar dichas propiedades de forma experimental, si no también para poder predecirlas por medio de teorías y aproximaciones que buscan resolver las ecuaciones fundamentales del sistema estudiado. Actualmente existen diferentes métodos teóricos de cálculo numérico, entre los cuales se encuentran los llamados *ab initio* o de primeros principios, cuya única información de entrada es la configuración electrónica de los átomos involucrados y la estructura cristalina del sistema más constantes universales. Éstos son desarrollados bajo leyes y técnicas de mecánica cuántica para determinar el estado base de sistemas en estado sólido, a partir de las soluciones del problema de movimiento de un electrón en un potencial periódico, como se presenta en una red cristalina.

En general, las propiedades de un sistema de muchos cuerpos en la aproximación no-relativista pueden ser descritas por la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo: $\hat{H}\Psi = E\Psi$. Esta ecuación de valores propios o eigenvalores para el operador de energía \hat{H} (Hamiltoniano) define el eigenvector o función de onda Ψ del sistema y su energía E (en unidades del Sistema Internacional):

$$\left[-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \dots \right. \\ \left. \dots + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (3.1)$$

donde \hbar es la constante de Planck reducida (1.0545×10^{-34} J·s), \mathbf{R}_I y \mathbf{r}_i son los

vectores de posición del I -ésimo núcleo y del i -ésimo electrón, M_I y m_i sus respectivas masas, $\mathbf{r} \equiv \{\mathbf{r}_i\}$ y $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_I\}$ son los conjuntos de todas las coordenadas electrónicas y nucleares, Z_I es el número atómico del I -ésimo núcleo, ϵ_0 es la constante dieléctrica o permeabilidad del vacío ($8.85418 \times 10^{-34} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$), y e es la carga del electrón ($-1.60217 \times 10^{-19} \text{ C}$). El primer y el segundo término de esta ecuación son los operadores de la energía cinética nuclear y electrónica respectivamente, mientras que los términos restantes son las interacciones electrostáticas (Coulómbicas) entre electrones (tercero), entre núcleos (cuarto) y entre el i -ésimo electrón y el I -ésimo núcleo (quinto).

La dependencia simultánea de la ecuación de Schrödinger en diversas coordenadas de posición, tanto nucleares como electrónicas, dificultan enormemente su solución. Por lo que, la aproximación de Born-Oppenheimer [103] propone un mecanismo alternativo para solucionar esta ecuación.

3.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación adiabática de Born-Oppenheimer [103] supone que los núcleos son mucho más pesados que los electrones y por lo tanto mucho más lentos; permitiendo así desprestigiar su movimiento al considerarlos estáticos, para finalmente sólo tomar en cuenta el movimiento de los electrones. De tal forma que el Hamiltoniano electrónico, H_{elec} , describe el movimiento de electrones interactuantes en un campo de núcleos fijos:

$$H_{elec} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}. \quad (3.2)$$

La ecuación que involucra el Hamiltoniano electrónico, $H_{elec}\Psi_{elec} = \epsilon_{elec}\Psi_{elec}$, tiene como solución la función de onda electrónica $\Psi_{elec} = \Psi_{elec}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, la cual depende explícitamente de las variables electrónicas (\mathbf{r}) y depende paramétricamente de las posiciones específicas (\mathbf{R}) de los núcleos, así como la energía electrónica $\epsilon_{elec} = \epsilon_{elec}(\mathbf{R})$.

La energía total, ϵ_{tot} , para un sistema de núcleos fijos, también llamada superficie de energía de Born-Oppenheimer, queda descrita por:

$$\epsilon_{tot} = \epsilon_{elec} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (3.3)$$

donde la repulsión entre los núcleos se puede considerar como constante. Cualquier constante sumada a algún operador no tiene efecto en las eigenfunciones, sólo se suma en los eigenvalores.

Una vez resuelto el problema electrónico, ya que los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos, en la ecuación (3.1) se pueden reemplazar las coordenadas electrónicas por sus valores promedio, promediados sobre la función de onda electrónica. Generando de este modo un Hamiltoniano nuclear, H_{nucl} , para el movimiento de los núcleos en un campo promedio de electrones:

$$\begin{aligned} H_{nucl} &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2} + \varepsilon_{elec}(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\ &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2} + \varepsilon_{tot}(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (3.4)$$

La energía total, $\varepsilon_{tot}(\mathbf{R})$, provee un potencial para el movimiento nuclear. La solución, $\Psi_{nucl} = \Psi_{nucl}(\mathbf{R})$, de la ecuación que involucra el Hamiltoniano nuclear, $H_{nucl}\Psi_{nucl} = \varepsilon\Psi_{nucl}$, describe el movimiento de los núcleos. Mientras que, bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, ε es la energía total de la ecuación (3.1) cuya función de onda total es:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{elec}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_{nucl}(\mathbf{R}). \quad (3.5)$$

Sin embargo, este esfuerzo por simplificar la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo aún sigue siendo complejo de resolver, en especial debido al cálculo de las interacciones electrostáticas entre electrones.

3.3 Aproximación de Hartree-Fock

La esencia de la aproximación de Hartree-Fock [104, 105] es reemplazar el complicado problema de un sistema de muchos electrones por el problema de un sólo electrón, en el cual la repulsión electrón-electrón es tratada como un promedio (campo promedio). Este método supone que la función de onda electrónica, Ψ_{elec} , es un producto antisimétrico de N orbitales monoeléctronicos $\psi_i(\mathbf{x}) = \phi_k(\mathbf{r})\sigma(s)$, donde $\phi_k(\mathbf{r})$ son orbitales espaciales, $\sigma(s) = \alpha(s)$ o $\beta(s)$ es la función de espín y las coordenadas \mathbf{x} comprenden las coordenadas espaciales \mathbf{r} y de espín s , teniendo así el llamado determinante de Slater:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1\psi_1 \cdots \psi_N]. \quad (3.6)$$

Mientras que el principio variacional establece que cuando un sistema se encuentra en el estado Ψ_{HF} , el valor de expectación o el valor promedio de las mediciones de la energía está dado por:

$$E_{HF} = \frac{\langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle}{\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle} = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (3.7)$$

donde la integral de normalización $\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle$ es igual a 1 y en unidades atómicas:

$$H_i = \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{x}) \right] \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (3.8)$$

$$J_{ij} = \int \int \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (3.9)$$

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(\mathbf{x}_2) \psi_j^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{x}_2) \psi_j(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (3.10)$$

donde $v(\mathbf{x}) = -(Z_I)/(\mathbf{r}_{iI})$ es el potencial externo debido a los núcleos actuando sobre el electrón i . J_{ij} son llamadas integrales de Coulomb y K_{ij} integrales de intercambio, las cuales son reales y $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$. Además, cumplen la igualdad $J_{ii} = K_{ii}$, por esta razón, la doble suma en la ecuación (3.7) puede incluir los términos $i = j$ (autointeracción).

La minimización de la ecuación (3.7) sujeta a la condición de ortonormalización: $\int \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij}$, genera las ecuaciones diferenciales de Hartree-Fock:

$$\hat{F} \psi_i(\mathbf{x}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v + \hat{g} \right] \psi_i(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \psi_j(\mathbf{x}), \quad (3.11)$$

donde \hat{F} es el operador efectivo de Fock de un electrón y $\hat{g}(\mathbf{x}_1) = \hat{j} - \hat{k}$ es el campo promedio experimentado por un electrón debido a la presencia de los demás electrones, llamado potencial de Hartree-Fock.

La energía de intercambio es la correspondiente reducción energética del sistema electrónico debida a la antisimetría de la función de onda que produce una separación espacial entre los electrones que tienen el mismo espín. Lo cual origina un hueco en la probabilidad de densidad electrónica debido al principio de exclusión de Pauli, dicho principio establece que dos electrones no pueden ocupar el mismo orbital. Cabe mencionar que debido a que esta metodología es una aproximación, se encuentra una diferencia entre la energía exacta de un sistema multielectrónico y la energía calculada con el método de Hartree-Fock. A esta diferencia se le llama energía de correlación y se debe al hueco resultante de la interacción electrostática Coulómbica que impide a los electrones acercarse entre ellos [106].

3.4 Teoría del Funcional de la Densidad

Por otro lado, la energía total aproximada de un sistema de partículas puede ser obtenida por medio del empleo de la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) [18]. Ya que el principio fundamental de esta teoría es que cualquier propiedad de un sistema de muchas partículas interaccionando entre ellas, puede ser vista como un funcional de la densidad del estado base $\rho_0(\mathbf{r})$. El primer acercamiento por utilizar la densidad de la carga electrónica como funcional de la energía fue desarrollado por Thomas y Fermi en 1927 [107, 108]. En el método de Thomas-Fermi se considera a la energía cinética de los electrones como una función aproximada explícita de la densidad de un sistema de electrones no-interactuantes en un gas homogéneo, con densidad igual a la densidad local en cualquier punto dado. Posteriormente, en 1930 Dirac extiende esta formulación con una aproximación local para el intercambio entre los electrones [109].

La formulación moderna de la teoría del funcional de la densidad fue desarrollada por Hohenberg y Kohn en 1964 [110] como una teoría exacta de sistemas de muchos cuerpos, que se puede aplicar a un sistema de partículas interactuantes bajo la influencia de un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$; tomando en cuenta que dos potenciales diferentes actuando en un sistema de electrones no pueden generar la misma densidad de carga del estado base. Esta teoría se basa en dos teoremas fundamentales:

Teorema I: *Para cualquier sistema de partículas interactuantes en cualquier potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, el potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$ es determinado unívocamente, excepto por una constante, por la densidad del estado base $\rho_0(\mathbf{r})$.*

Teorema II: *Un funcional universal $E[\rho]$ puede ser definido en términos de la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$, válido para cualquier potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Para un $V_{ext}(\mathbf{r})$ particular, la energía del estado base del sistema es el valor mínimo local de este funcional, y la densidad $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza el funcional es la densidad exacta del estado base $\rho_0(\mathbf{r})$.*

Estos teoremas concluyen que si el Hamiltoniano es completamente determinado por la densidad electrónica del estado base $\rho_0(\mathbf{r})$ como variable básica, también todas las propiedades del sistema. De esta manera se simplifica el problema de la ecuación completa de Schrödinger para muchos cuerpos, a un sólo cálculo de la densidad de carga total del sistema. Sin embargo, DFT no provee de una guía sobre la forma de la energía como funcional de la densidad de carga.

3.4.1 Ecuaciones de Kohn-Sham

En 1965, Kohn y Sham proponen remplazar el problema original de muchos cuerpos interactuantes por un problema auxiliar de partículas independientes [111]. Este *ansatz* es un método auto-consistente que establece que la densidad del estado base del sistema interactuante original es igual a la densidad del sistema no-interactuante propuesto, introduciendo un funcional de energía de intercambio y correlación $E_{xc}[n]$ que incluye, entre otros, los efectos que producen los electrones al interactuar entre ellos mismos. Debido a que la aproximación de Thomas-Fermi del funcional de la energía cinética de un sistema de electrones interactuantes, $T[\rho]$, no es muy buena, se propone descomponer dicho funcional en dos cantidades: $T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho]$. $T_s[\rho]$ es el funcional de la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes y $T_c[\rho]$ es un término que representa la diferencia restante. De acuerdo con esta propuesta, el funcional exacto de la energía toma la forma:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho], \quad (3.12)$$

donde el segundo término es el potencial bajo el cual se mueven los electrones producido por los iones y el tercer término es la auto-interacción electrostática clásica entre distribuciones de densidad de carga electrónica. $E_{xc}[\rho]$ a su vez puede ser descompuesta en $E_{xc}[\rho] = E_x + E_c$, donde E_x es la energía de intercambio debida al principio de exclusión Pauli y E_c es la energía debida a la correlación. Ésta última contiene la diferencia $T_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]$. Cabe mencionar que aunque la ecuación (3.12) es el funcional exacto, la forma exacta de $E_{xc}[\rho]$ no se conoce.

$T_s[\rho]$ se puede expresar en términos de orbitales auxiliares de Kohn-Sham, $\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})$, de la i -ésima partícula en un sistema no-interactuante con densidad ρ :

$$T_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.13)$$

debido a que, para partículas no interactuantes, la energía cinética total es la suma de las energías cinéticas individuales.

En esta formulación, la distribución de densidad de carga del estado base está dada por el valor de expectación:

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi_{KS} | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi_{KS} \rangle, \quad (3.14)$$

donde Ψ_{KS} es la función de onda del estado base del sistema de partículas auxiliares no interactuantes, la cual puede estar escrita como un determinante de Slater de los orbitales $\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})$:

$$\Psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\psi_{1\sigma}, \psi_{2\sigma}, \dots, \psi_{N\sigma}], \quad (3.15)$$

mientras que el operador de densidad está dado por:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (3.16)$$

quedando de este modo:

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2. \quad (3.17)$$

Esta distribución de densidad de carga está dada en términos de los orbitales de Kohn-Sham, $\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})$, y es equivalente a la del sistema real por construcción.

La ecuación (3.12) puede ser resuelta aplicando el principio variacional resultante del Teorema II:

$$E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \geq E[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.18)$$

La búsqueda variacional del mínimo de $E[\rho]$ puede ser efectuada en el espacio de los orbitales $\{\psi_{i\sigma}\}$, los cuales deben cumplir la condición de ortonormalización: $\int \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{x}) \psi_{j\sigma}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij}$. Esto implica que la densidad obtenida por la ecuación (3.17) está normalizada como lo requiere la restricción de que el número de electrones N permanezca constante ($N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$). Definiendo el funcional de N orbitales:

$$\Omega[\{\psi_{i\sigma}\}] = E[\rho] - \sum_i^N \sum_j^N \varepsilon_{ij} \int \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{x}) \psi_{j\sigma}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (3.19)$$

donde $E[\rho]$ es el funcional de $\psi_{i\sigma}$ (ver ecuaciones 3.12, 3.13 y 3.17) y ε_{ij} son los multiplicadores de Lagrange para la restricciones de ortonormalización. Para obtener el mínimo de $E[\rho]$ es necesario que: $\delta\Omega[\{\psi_{i\sigma}\}] = 0$, lo que lleva a las ecuaciones:

$$\hat{h}_{SCF} \psi_{i\sigma} = \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{SCF}(\mathbf{r}) \right] \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_j^N \varepsilon_{ij} \psi_{j\sigma}(\mathbf{r}). \quad (3.20)$$

donde el potencial efectivo $V_{SCF}(\mathbf{r})$ (campo auto-consistente, SCF, por sus siglas en inglés) es:

$$V_{SCF}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}^\sigma(\mathbf{r}), \quad (3.21)$$

y

$$v_{xc}^\sigma(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r})}, \quad (3.22)$$

es la variación de la energía de intercambio y correlación respecto a la densidad, también llamado potencial de intercambio y correlación.

Ya que el operador de un solo electrón \hat{h}_{SCF} es un operador hermítico, ε_{ij} es una matriz hermítica y puede ser diagonalizada por una transformación unitaria de los orbitales. Dicha transformación deja invariante el determinante de la ecuación (3.15), la densidad (ecuación (3.17)) y el operador \hat{h}_{SCF} , teniendo así un conjunto de ecuaciones que representan las ecuaciones de Kohn-Sham en su forma canónica:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{SCF}(\mathbf{r}) \right] \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad (3.23)$$

siendo que $\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})$ corresponde a los orbitales y $\varepsilon_{i\sigma}$ son los eigenvalores de la energía de la i -ésima partícula en un sistema auxiliar no-interactuante. Este sistema de N ecuaciones independientes describen un sistema de N electrones no interactuantes sujetos a un potencial efectivo $V_{SCF}(\mathbf{r})$.

Finalmente, la densidad de carga del estado base es encontrada de manera auto-consistente por medio de métodos iterativos, que comienzan el cálculo con una densidad de carga de prueba construída por medio de la superposición de orbitales de átomos aislados. A partir de esta densidad de carga se construye el potencial efectivo $V_{SCF}(\mathbf{r})$ de las ecuaciones de Kohn-Sham para obtener los orbitales $\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})$. Una vez obtenidos estos orbitales se procede a encontrar una nueva densidad de carga usando la ecuación (3.17), la cual es comparada con la densidad de carga previamente usada. Este proceso se repite hasta que cierto criterio de convergencia entre las densidades de carga de entrada y de salida es alcanzado.

Finalmente, mientras que la energía total del sistema auxiliar de partículas independientes viene dada como la suma de los eigenvalores de los orbitales ocupados $\varepsilon_{i\sigma}$, para el sistema real la energía total esta dada por:

$$\begin{aligned} E[\rho] = & \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_{i\sigma} \left| -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right| \psi_{i\sigma} \right\rangle + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + \dots \\ & \dots + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho]. \end{aligned} \quad (3.24)$$

3.4.2 Funcionales de Intercambio y Correlación

Como ya se ha mencionado antes, la forma exacta del funcional $E_{xc}[\rho]$ no se conoce, por lo que existen diversas aproximaciones que intentan describir el funcional de intercambio y correlación. Entre ellas se encuentran la aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés) [112] y la aproximación del gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) [113].

LDA supone que en cada punto la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto, asumiendo un sistema de gas homogéneo de electrones donde la densidad electrónica es finita y constante en cualquier punto, dentro del volumen infinitesimal alrededor del considerado. En este tipo de sistemas los electrones se mueven en un fondo de distribución de carga positiva tal que el ensamble total es electricamente neutro. Bajo esta aproximación el funcional de intercambio y correlación toma la forma:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{unif}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow], \quad (3.25)$$

donde ϵ_{xc}^{unif} es la energía de intercambio y correlación por unidad de volumen en un gas homogéneo de electrones con densidad uniforme. LDA es una aproximación bastante precisa en casos donde la distribución de densidad de carga varía lentamente y en materiales débilmente correlacionados como metales simples. Sin embargo, en la mayoría de los casos sobreestima las energías de cohesión cristalinas y de enlace molecular [114].

Por otro lado, GGA es una aproximación semilocal que considera en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes espaciales, $|\nabla\rho|$, es decir, su variación alrededor de ese valor. Sin embargo, los gradientes en materiales reales son muy extensos por lo que la convergencia de la expansión en gradientes es bastante problemática. GGA denota una variedad de formas propuestas para funciones que modifican el comportamiento en gradientes grandes de tal modo que ciertas propiedades deseadas sean preservadas, cuyo funcional generalizado de intercambio y correlación es:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow, \nabla\rho^\uparrow, \nabla\rho^\downarrow]. \quad (3.26)$$

Detallando la expresión anterior para el caso no-polarizado se tiene:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x^{unif}[\rho] F_{xc}[\rho, \nabla\rho], \quad (3.27)$$

donde ϵ_x es la energía de intercambio definida por:

$$\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{2}{\pi} \rho \right)^{1/3} = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3}, \quad (3.28)$$

siendo r_s es el radio de la esfera que contiene un electrón en promedio, es decir, una medida de la distancia promedio entre electrones, $r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3}$. Para el caso de sistema polarizados, la energía de intercambio es la suma de términos para los dos canales de espín: $\rho = \rho^\uparrow + \rho^\downarrow$, introduciendo el término de polarización fraccional como:

$$\zeta = \frac{\rho^\uparrow - \rho^\downarrow}{\rho}, \quad (3.29)$$

quedando ϵ_x de la siguiente manera:

$$\epsilon_x(r_s, \zeta) = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \left[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} \right] / 2. \quad (3.30)$$

En esta tesis se usó la parametrización GGA de Perdew, Burke y Ernzerhof, conocida como PBE96 [113]. Este funcional no-empírico solamente utiliza reglas generales de mecánica cuántica y condiciones límite especiales para determinar los parámetros en una forma general, los cuales no son ajustados a ninguna propiedad molecular. En esta aproximación los efectos de gradiente en la energía de intercambio están dados por la forma simple del factor de ensanchamiento adimensional F_x , donde $F_x(0) = 1$ para recobrar la aproximación local y $F_x \rightarrow \text{constante}$ para valores grandes de s :

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}. \quad (3.31)$$

En esta aproximación s es el gradiente adimensional reducido de la densidad dado por:

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho}, \quad (3.32)$$

donde $k_F = 3(2\pi/3)^{1/3}r_s^{-1}$ es el vector de onda de Fermi y los valores numéricos de los parámetros son $\kappa = 0.804$ y $\mu = 0.21951$. Estos valores son escogidos para satisfacer las condiciones de frontera y recobrar la forma de respuesta lineal de la aproximación local.

Por otro lado, en la parametrización PBE96, la forma de la energía de correlación es expresada como la correlación local más un término aditivo, ambos dependientes de la polarización del espín:

$$E_c^{GGA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho[\epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)], \quad (3.33)$$

donde ζ es la ya mencionada polarización fraccional del espín, r_s es el valor local del parámetro de la densidad y $t = |\nabla\rho|/(2\phi k_{TF}\rho)$ es un gradiente adimensional escalado por el vector de onda de apantallamiento $k_{TF} = \sqrt{4k_F/\pi a_0}$ ($a_0 =$ radio de Bohr) y con $\phi = [(1 + \zeta)^{2/3} + 1 - \zeta]^{2/3}/2$ se llega a:

$$H = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \left(1 + t^2 \frac{\beta}{\gamma} \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right), \quad (3.34)$$

el factor e^2/a_0 es 1 en unidades atómicas y la función A está dada por:

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp\left(\frac{-\epsilon_c}{\gamma \phi^3 e^2/a_0}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (3.35)$$

donde los valores de los parámetros son: $\beta = 0.066725$ y $\gamma = 0.031091$.

Cabe mencionar que uno de los problemas que estas dos aproximaciones no han logrado resolver es el llamado problema de banda prohibida (*band gap problem*). Éste está relacionado con la auto-interacción electrostática espuria, la cual se cancela de forma exacta en el método de Hartree-Fock, pero en el $E_{xc}[\rho]$ aproximado, dicha cancelación es incompleta y la diferencia restante es conocida como el error de auto-interacción. El problema de banda prohibida puede ser corregido por medio de métodos más elaborados y costosos computacionalmente hablando. Entre estos métodos se encuentran correcciones de auto-interacción (SIC, por sus siglas en inglés) [115], funciones de Green basadas en la aproximación GW [116] y funcionales híbridos [117].

El funcional PBE arroja resultados razonables para el cálculo de las propiedades de interés en esta tesis [118–125].

3.5 Teoría perturbativa del funcional de la densidad

Como una evolución a la teoría del funcional de la densidad, la aplicación de la teoría perturbativa a ésta dio lugar a la DFPT (por sus siglas en inglés) [22–24]. Ésta provee de dos principales formalismos para derivar ecuaciones que permiten el cálculo de las respuestas de los campos fonónicos y electrónicos dentro del cristal. El primero fue desarrollado por Baroni en 1987 y se enfoca en obtener una serie de ecuaciones que pueden ser resueltas usando el método de funciones de Green y técnicas de respuesta lineal [23].

El segundo formalismo, formulado por Gonze en 1995 [126], se basa en una expansión perturbativa del funcional de energía de Kohn-Sham; generando un problema variacional. Esta teoría asume que un potencial externo actuando sobre los electrones es una función diferenciable con respecto a un conjunto de parámetros $\lambda \equiv \{\lambda_i\}$, que cuantifican la magnitud o el efecto de la perturbación ($\lambda_l \equiv \mathbf{R}_l$, donde \mathbf{R}_l son coordenadas nucleares en el caso de dinámica de red). Si se resuelve el Hamiltoniano no-perturbado para ciertos valores de estos parámetros, la solución para valores suficientemente cerca de la referencia puede ser obtenida por medio de una expansión en series de Taylor con respecto a los parámetros diferenciales. Esto nos permite calcular la respuesta lineal de las propiedades del sistema bajo una perturbación externa, donde las respuestas a las perturbaciones de diferentes longitudes de onda están desacopladas. De esta manera se permite el cálculo de las frecuencias fonónicas en cualquier vector de onda \mathbf{k} sin el uso de superceldas y con un costo computacional independiente de la longitud de onda de los fonones. En DFT estándar, el principio variacional es usado para obtener la estructura electrónica del estado base del sistema, que minimiza la energía total. En DFPT, por otro lado, el principio variacional se aplica al cambio de la estructura electrónica debido a la presencia de una perturbación externa, lo cual se utiliza para conocer la respuesta del sistema ante tal perturbación, en este caso fonones.

Para poder calcular la geometría en equilibrio o con menor energía de un sistema de muchos cuerpos es necesario que se cumpla la condición de que las fuerzas que actúan sobre un núcleo individual se anulen, (ver ecuaciones (3.3 y 3.4)) lo cual ocurre sí:

$$F_I = -\frac{\partial \varepsilon_{tot}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = 0. \quad (3.36)$$

Las frecuencias vibracionales de los núcleos son determinadas por los eigenvalores de la matriz de constantes de fuerzas interatómicas (IFC, por sus siglas en inglés), también llamada Hessiano de la energía de Born-Oppenheimer, $\varepsilon_{tot}(\mathbf{R})$, escalados por las masas nucleares:

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \frac{\partial^2 \varepsilon_{tot}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j} - \omega^2 \delta_{ij} \right| = 0. \quad (3.37)$$

De las ecuaciones anteriores se observa que el cálculo de la geometría en equilibrio y de las propiedades vibracionales requieren de la primera y segunda derivada de la energía de Born-Oppenheimer. Una herramienta útil para lograr este objetivo es hacer uso del teorema de Hellmann-Feynman [127, 128], que establece que la primera derivada de los eigenvalores del Hamiltoniano H , que depende del

parámetro λ_i , está dada por el valor esperado de la derivada del Hamiltoniano respecto a λ_i :

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = \left\langle \Psi_{\lambda_i} \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda_i} \right| \Psi_{\lambda_i} \right\rangle, \quad (3.38)$$

donde Ψ_{λ_i} es la eigenfunción de H correspondiente al eigenvalor E . Por lo tanto, de acuerdo a este teorema, la primera y segunda derivada de la energía del estado base son:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\lambda_i)}{\partial \lambda_i} &= \int \frac{\partial V_{\lambda_i}(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} \rho_{\lambda_i}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \\ \frac{\partial^2 E(\lambda_i)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} &= \int \frac{\partial^2 V_{\lambda_i}(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \rho_{\lambda_i}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \frac{\partial V_{\lambda_i}(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} \frac{\partial \rho_{\lambda_i}(\mathbf{r})}{\partial \lambda_j} d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

De esta última ecuación se puede concluir que el cálculo del Hessiano de la energía de Born-Oppenheimer requiere del cómputo de la densidad de carga electrónica del estado base, así como de su respuesta lineal a una distorsión de la geometría nuclear, $\partial \rho_{\lambda}(\mathbf{r})/\partial \lambda_j$ (teoría de respuesta lineal, LRT, por sus siglas en inglés [20, 21]). Esta respuesta lineal se puede obtener linealizando la ecuación (3.17) con respecto a los orbitales:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} = 4\text{Re} \sum_{n=1}^{N/2} \psi_n^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_n(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i}. \quad (3.40)$$

Por otro lado, la variación de los orbitales de Kohn-Sham, $\partial \psi_n(\mathbf{r})/\partial \lambda_i$, se obtiene por medio de la teoría estándar de perturbación a primer orden:

$$(H_{SCF} - \varepsilon_n) \left| \frac{\partial \psi_n(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} \right\rangle = - \left(\frac{\partial V_{SCF}(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} - \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \lambda_i} \right) |\psi_n(\mathbf{r})\rangle, \quad (3.41)$$

donde

$$H_{SCF} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{SCF}, \quad (3.42)$$

es el Hamiltoniano de Kohn-Sham no perturbado, definiendo:

$$\frac{\partial V_{SCF}(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} = \frac{\partial V_{\lambda}(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} + e^2 \int \frac{\partial \rho(\mathbf{r}')/\partial \lambda_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \left. \frac{dV_{xc}(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i}, \quad (3.43)$$

como la corrección a primer orden del potencial auto-consistente, mientras que

$$\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \lambda_i} = \left\langle \psi_n(\mathbf{r}) \left| \frac{\partial V_{SCF}(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} \right| \psi_n(\mathbf{r}) \right\rangle, \quad (3.44)$$

representa la variación a primer orden del eigenvalor ε_n de Kohn-Sham.

Las ecuaciones (3.40 - 3.44) forman un conjunto auto-consistente del sistema perturbado, análogas a las ecuaciones de Kohn-Sham [129], esto debido a que $\partial V_{SCF}(\mathbf{r})/\partial \lambda_i$ es función lineal de $\partial \rho(\mathbf{r})/\partial \lambda_i$, que a su vez depende linealmente de $\partial \psi_n(\mathbf{r})/\partial \lambda_i$. El cálculo auto-consistente completo se puede resolver en términos de un problema lineal generalizado; siendo que sólo requiere los estados ocupados y algoritmos iterativos eficientes como el gradiente conjugado [130] o métodos de residuos mínimos [131].

La corrección a primer orden de una eigenfunción dada de la ecuación de Schrödinger también se puede expresar en términos de la suma sobre todo el espectro del Hamiltoniano no perturbado, corriendo sobre todos los estados del sistema, ocupados y desocupados, con excepción del estado a ser considerado, para el cual el denominador de energías se anula:

$$\frac{\partial \psi_n(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} = \sum_{m \neq n} \psi_m(\mathbf{r}) \frac{\langle \psi_m | \partial V_{SCF}(\mathbf{r}) / \partial \lambda_i | \psi_n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}, \quad (3.45)$$

con lo cual la respuesta lineal de la densidad de carga electrónica se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} = 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{r}) \frac{\langle \psi_m | \partial V_{SCF}(\mathbf{r}) / \partial \lambda_i | \psi_n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}. \quad (3.46)$$

De lo anterior se concluye que las contribuciones a la respuesta de la densidad electrónica provenientes de productos de estados ocupados se cancelan uno al otro, por lo que el índice m puede tomarse sólo para estados de conducción. Esto significa que la distribución de carga electrónica no responde a una perturbación que actúa sólo en los estados ocupados, es decir, a la componente de cualquier perturbación que acopla estados ocupados entre ellos.

3.5.1 Constantes de fuerzas interatómicas

Como se ha mencionado previamente, las frecuencias vibracionales fonónicas $\omega(\mathbf{q})$ son soluciones de la ecuación secular (3.37), donde el cálculo del Hessiano es fundamental para la obtención de las propiedades de dinámica de red. Para un

sólido cristalino, debido a la invariancia traslacional, la matriz IFC depende de \mathbf{R}_l y \mathbf{R}_m sólo por su diferencia ($\mathbf{R} = \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m$) y puede ser escrita como:

$$C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m) = \frac{\partial^2 \varepsilon_{tot}(\mathbf{R})}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{R}_l) \partial u_t^\beta(\mathbf{R}_m)}, \quad (3.47)$$

donde $u_s^\alpha(\mathbf{R}_l)$ indica el desplazamiento o desviación en la posición de equilibrio del s -ésimo átomo de la celda unitaria l localizado en el sitio de red \mathbf{R} con coordenadas cartesianas α . El cómputo directo de las IFC es muy complicado, puesto que requiere del cálculo de la respuesta electrónica lineal del cristal a una perturbación localizada (como el desplazamiento de un solo átomo o un plano atómico), lo que rompería la simetría traslacional del sistema, requiriendo del uso de numerosas celdas unitarias, siendo computacionalmente muy costoso [132].

Las frecuencias fonónicas pueden ser clasificadas de acuerdo a un momento cristalino (\mathbf{q}) bien definido. Por medio de la transformada de Fourier de $C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R})$ se obtiene la llamada matriz dinámica $\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$, que puede ser vista como la segunda derivada de la superficie de energía de Born-Oppenheimer con respecto a la amplitud de la distorsión en la red de un determinado vector de onda:

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N_c} \frac{\partial^2 \varepsilon_{tot}(\mathbf{R})}{\partial u_s^{*\alpha}(\mathbf{q}) \partial u_t^{*\beta}(\mathbf{q})}, \quad (3.48)$$

donde N_c es el número de celdas unitarias en el cristal. En este contexto, la invariancia traslacional se preserva ya que la distorsión en la red del vector de onda \mathbf{q} no induce una fuerza de respuesta en el cristal en el vector de onda $\mathbf{r}' \neq \mathbf{q}$. En cambio, la respuesta lineal a una perturbación monocromática de determinado vector de onda \mathbf{q} también es monocromática, por lo que todos los cálculos pueden ser expresados en términos de cantidades periódicas de la red [129]. Por lo tanto, las frecuencias vibracionales y las IFC son calculadas con mayor facilidad en el espacio recíproco, a cualquier vector de onda en la primera zona de Brillouin (BZ, por sus siglas en inglés), sin el uso de superceldas.

El cálculo de las sumas (integrales) de las propiedades dinámicas de la red sobre la BZ requiere el muestreo del integrando sobre una red fina de puntos; lo cual resulta impráctico en algunos casos. Por lo tanto se suele reducir el análisis a un número limitado de matrices dinámicas calculadas en una red densa de puntos, si las IFC son de corto alcance [133]. Con las IFC calculadas se puede entonces obtener las matrices dinámicas a cualquier vector de onda faltante por medio de una interpolación de Fourier. Para las IFC que no son de corto alcance, esta interpolación es en general una aproximación numérica.

3.6 Código de pseudopotenciales con bases mezcladas

Diferentes aproximaciones se han desarrollado buscando reducir el tiempo de cómputo requerido para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. En esta tesis, todos los cálculos se han realizado empleando el código de pseudopotenciales con bases mezcladas (MBPP por sus siglas en inglés) [20, 25]. Este método utiliza pseudopotenciales que describen el potencial atómico y ondas planas como funciones base. Para tratar orbitales altamente localizados, emplea una expansión de los orbitales de los estados de valencia en términos de una mezcla de ondas planas con funciones localizadas centradas en los sitios atómicos.

Como se mencionó, el pseudopotencial describe el potencial atómico representándolo por medio de un potencial efectivo de interacción electrón-ión. Este potencial actúa sobre los electrones de valencia imitando su interacción Coulómbica con el núcleo y los electrones internos del *core* (cercanos al núcleo) que están fuertemente enlazados. Los pseudopotenciales son operadores no locales dependientes del momento angular y deben asegurar que las pseudofunciones de valencia sean lo suficientemente suaves en el *core* para poder ser expandidas usando un conjunto base con la menor cantidad de ondas planas como sea posible. Esta aproximación asume que el funcional de energía es lineal con respecto a la partición de la carga total entre las contribuciones de los electrones del *core* y de valencia. Las pseudofunciones φ^{ps} del estado base de dicho pseudopotencial mimetizan a la función de onda completa (*all-electron*, cálculo que incluye explícitamente a los electrones del *core*) de los electrones de valencia fuera de un cierto radio de corte r_c seleccionado, como muestra el esquema de la Fig. 3.1.

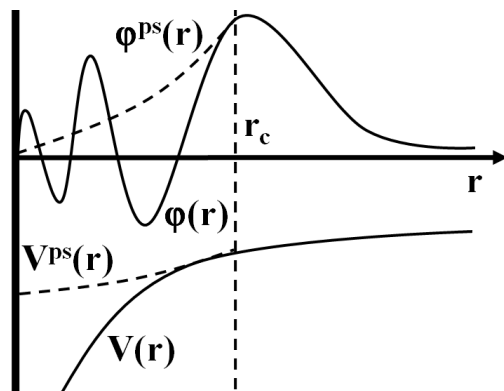


Figura 3.1: Representación del reemplazo de la función de onda *all-electron* y el potencial cerca del núcleo por una pseudofunción y un pseudopotencial.

En esta tesis se usaron pseudopotenciales que conservan la norma [136], los cuales son determinados a partir de propiedades calculadas de átomos aislados y la pseudodensidad de carga que generan usando pseudofunciones que buscan

reproducir la densidad de carga y el potencial de valencia de forma precisa a partir de cierto radio de corte r_c (Fig. 3.1). Dentro del espacio que contiene este radio de corte, las pseudofunciones difieren de las verdaderas funciones de onda *all-electron*, pero cumplen el requisito de que la norma sea la misma:

$$\int_0^{r_c} r^2 \varphi^{ps*}(r) \varphi^{ps}(r) dr = \int_0^{r_c} r^2 \varphi^*(r) \varphi(r) dr. \quad (3.49)$$

Debido al requerimiento de conservación de norma, este tipo de pseudopotenciales son transferibles, por lo que pueden ser implementados independientemente del ambiente o configuración química local en el que se encuentre el átomo para el cual fue construido. Una medida de la transferibilidad se obtiene por medio de las derivadas logarítmicas a r_c de las pseudofunciones φ^{ps} y las funciones de onda *all-electron* φ . La restricción de que estas funciones sean iguales para valores $r \geq r_c$, asegura que las derivadas logarítmicas a r_c también lo sean para la configuración atómica de referencia:

$$\frac{1}{\varphi^{ps}(r_c, E)} \frac{d\varphi^{ps}(r_c, E)}{dr} = \frac{1}{\varphi(r_c, E)} \frac{d\varphi(r_c, E)}{dr}, \quad (3.50)$$

donde la transferibilidad se define por el rango de energía E en el cual se mantiene la igualdad.

En el método MBPP los orbitales para un cristal con varios átomos por celda unitaria están dadas por una combinación lineal de funciones no perturbadas:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \alpha_{\mathbf{G}}^{n\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} + \sum_{j,l,m} \beta_{jlm}^{n\mathbf{k}} \phi_{jlm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.51)$$

donde $\alpha_{\mathbf{G}}^{n\mathbf{k}}$ y $\beta_{jlm}^{n\mathbf{k}}$ son eigenvectores de $\psi_{n\mathbf{k}}$ del problema generalizado de eigenvalores:

$$\mathbf{H}^{\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}} = \epsilon_{n\mathbf{k}} \mathbf{S}^{\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}, \quad (3.52)$$

siendo $\mathbf{H}^{\mathbf{k}}$ el Hamiltoniano y $\mathbf{S}^{\mathbf{k}}$ la matriz de superposición o de traslape. Para cada vector \mathbf{k} en la BZ, la expresión $(1/\sqrt{\Omega})e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ representa al conjunto base de ondas planas, mientras que el término $\phi_{jlm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ a las sumas de funciones de Bloch:

$$\phi_{jlm}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{r}_j)} \varphi_{lm}(\mathbf{r}'), \quad (3.53)$$

donde φ_{lm} son funciones base localizadas centradas en las posiciones de los núcleos atómicos en el cristal ($\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_j$):

$$\varphi_{lm}(\mathbf{r}') = \mathbf{i}^l f_l(|\mathbf{r}'|) K_{lm}(\mathbf{r}'/|\mathbf{r}'|), \quad (3.54)$$

siendo \mathbf{R} un vector de la red, \mathbf{r}_j un vector base y $f_l(|\mathbf{r}'|)$ funciones analíticas numéricas tipo Gaussianas u orbitales de Slater, dependiendo de la simetría del orbital descrito (s , p , d , etc.) Las funciones numéricas localizadas se derivan de las pseudofunciones atómicas de valencia $\psi_l(r)$ cortándolas en cierto radio r_c . Los armónicos cúbicos $K_{lm}(\mathbf{r}'/|\mathbf{r}'|)$ están dados por:

$$\left. \begin{array}{l} K_{l,+m}(\vartheta, \varphi) \\ K_{l,-m}(\vartheta, \varphi) \end{array} \right\} = \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi(1+\delta_{0,m})} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} (-1)^m P_l^m(\cos\vartheta) \begin{cases} \cos(m\varphi) \\ \sin(m\varphi) \end{cases} . \quad (3.55)$$

La forma más conveniente para obtener los elementos de las matrices $\mathbf{H}^{\mathbf{k}}$ y $\mathbf{S}^{\mathbf{k}}$ es hacer uso de la periodicidad del cristal y evaluar estas cantidades en el espacio recíproco por medio del uso de transformadas de Fourier de las funciones de Bloch y las funciones localizadas [25, 134]. Este procedimiento permite la inclusión de efectos de traslape de largo alcance entre las funciones base sin la complicación de calcular integrales multi-centro en el espacio real [135]. Para facilitar la evaluación de $\mathbf{H}^{\mathbf{k}}$, el pseudopotencial se separa en un potencial local V_L y uno no-local V_{NL} , el cual es dependiente del momento angular. Debido a que V_{NL} es una suma de operadores de corto-alcance centrados en cada sitio atómico, su valor esperado puede ser calculado usando integrales de un sólo sitio independientes del punto \mathbf{k} considerado.

Gracias al empleo del método de bases mezcladas, solamente se requiere de un número de funciones relativamente pequeño por átomo para obtener la convergencia de los orbitales, por lo que los cálculos auto-consistentes para sistemas con un gran contenido de átomos por celda unitaria se facilitan.

3.7 Aproximación cuasi-armónica

En general, DFT es capaz de describir la estructura electrónica y las energías del estado base de los hidruros metálicos, así como la descomposición en sus productos. Sin embargo, para realizar una descripción más completa de los hidruros, debido a la baja masa del hidrógeno, es necesario tomar en cuenta la energía del punto cero del sistema, E_{ZPE} . La E_{ZPE} es la energía asociada a las vibraciones de la red cuando el sistema se encuentra a temperatura cero. Ésta proporciona una corrección en el cambio de la entalpía, la cual es afectada por los grados de libertad vibracionales (incluyendo efectos térmicos, como la expansión térmica o las transiciones de fase), mientras el sistema busca llegar al mínimo de la energía libre de Gibbs [90].

La energía libre de Gibbs de un cristal periódico bajo condiciones de presión constante puede ser escrita como:

$$G = U + pV - TS = E + pV + F_{\text{vib}}, \quad (3.56)$$

donde U es la energía interna, p es la presión, T es la temperatura, V es el volumen, S la entropía, E es la energía potencial y F_{vib} es la energía libre vibracional que depende explícitamente de la temperatura, la cual es igual a E_{ZPE} en el límite cuando la temperatura tiende a cero. La energía potencial E depende de los parámetros de red del cristal, al igual que las cantidades vibracionales a través de las segundas derivadas de E . Por lo tanto, minimizar la energía libre armónica respecto a los parámetros de red conduce a la aproximación cuasi-armónica (QHA, por sus siglas en inglés) [26], donde ciertos comportamientos anarmónicos se ven reflejados en el potencial. Tomar en cuenta los efectos anarmónicos en las propiedades dinámicas y estáticas de los materiales requiere del cálculo de los coeficientes de interacción fonón-fonón para todos los modos vibracionales en la primera zona de Brillouin, lo cual es una tarea bastante ardua que sale de los objetivos contemplados en el presente trabajo, por lo que no será analizada.

En la QHA las propiedades térmicas de los materiales sólidos son determinadas por medio de un sistema de fonones no-interactuantes, con frecuencias dependientes del volumen u otras restricciones termodinámicas. Los parámetros de red tomados en cuenta son aquellos que minimizan la energía para un volumen particular, esto convierte a la energía libre en una función del volumen $G(V)$. La QHA asume de igual modo que la energía libre del cristal puede ser determinada por el espectro vibracional del sistema, así como los efectos de las vibraciones de la red en la estabilidad relativa de diferentes fases cristalinas. Lo anterior requiere de la dispersión fonónica completa del cristal para diferentes volúmenes [137].

En general, una gran variedad de propiedades físicas de los sólidos dependen del comportamiento de su dinámica de red: espectros Raman, calores específicos, expansión térmica, etc.; así como fenómenos relacionados con la interacción electrón-fonón (resistividad de los metales y la superconductividad). En esta tesis, la energía libre vibracional y las propiedades termodinámicas para los sistemas propuestos han sido calculadas a partir de las densidades de estados fonónicos (PDOS, por sus siglas en inglés) obtenidas y aplicando QHA [26].

A presión cero, la energía libre de Gibbs es igual a la energía libre de Helmholtz $F(V, T)$. La estructura cristalina de equilibrio a cierta temperatura T se encuentra minimizando $F(V, T)$ con respecto a los parámetros estructurales. QHA asume que la contribución de la energía libre vibracional a la energía total es isotrópica en el caso de estructuras cúbicas; por lo que cantidades como parámetros de red, constantes elásticas, calores específicos y coeficientes de expansión térmica en función de la temperatura pueden ser estimados, así como correcciones debidas a

fluctuaciones cuánticas a temperatura cero. Dentro del marco de QHA, $F(V, T)$ se expresa como [138]:

$$F(V, T) = E(V) + F_{vib}(V, T), \quad (3.57)$$

siendo E la contribución estática a la energía interna y $F_{vib}(V, T)$ la energía libre vibracional a cierta temperatura T . Este segundo término se obtiene de las propiedades dinámicas de red como las frecuencias fonónicas ω y las densidades de estados fonónicos $g(\omega, V)$ para cierto volumen (V):

$$F_{vib}(V, T) = rk_B T \int_0^\infty g(\omega, V) \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] d\omega, \quad (3.58)$$

donde r es el número de grados de libertad en la celda unitaria y k_B es la constante de Boltzmann (1.3806×10^{-23} J/K). En el límite de temperatura cero, F_{vib} se reduce a la energía de punto cero E_{ZPE} , que a su vez es idéntica a la entalpía $H(T = 0)$:

$$E_{ZPE}(V) = \frac{\hbar r}{2} \int_0^\infty \omega g(\omega, V) d\omega. \quad (3.59)$$

Como se puede observar en la ecuación anterior, la E_{ZPE} es constante para un volumen dado, es decir, para cada configuración espacial de los átomos en un sistema existe una E_{ZPE} constante.

La curva de energía libre de Helmholtz para un sistema a cierta temperatura se construye a partir de las ecuaciones (3.57 y 3.58), donde a cada volumen le corresponde una $F(V, T)$. Una vez que las curvas de energía libre de Helmholtz dependientes del volumen a diferentes temperaturas han sido obtenidas, el volumen que minimiza cada una de estas curvas es el volumen de equilibrio correspondiente a esa temperatura. Usando optimizaciones estructurales, las configuraciones de mínima energía de los sistemas son obtenidas. En esta tesis, las propiedades estructurales han sido determinadas mediante el ajuste de la energía calculada como función del volumen a la ecuación de estado de tercer orden Birch-Murnaghan [139]:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B' + \dots \right. \\ \left. \dots + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}, \quad (3.60)$$

donde B_0 es el módulo de compresibilidad del material y B' es su derivada con respecto a la presión al volumen de equilibrio V_0 .

En el caso de cristales cúbicos, donde hay una correspondencia uno a uno entre el volumen y el parámetro de red, los coeficientes de expansión térmica α de la red son:

$$\alpha = \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial T} = \frac{1}{3V} \frac{\partial V}{\partial T}, \quad (3.61)$$

donde a y V son el parámetro de red y el volumen de equilibrio, respectivamente, a cierta T [122].

La capacidad calorífica vibracional por celda unitaria a volumen constante, C_V , es calculada mediante (Teoría de Debye):

$$C_V(T) = r k_B \int_0^\infty g(\omega, V) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right]^2} d\omega, \quad (3.62)$$

y la capacidad calorífica a presión constante, C_P , está dada por:

$$C_P(T) = C_V + \alpha_V^2 V B_0 T, \quad (3.63)$$

donde V , B_0 y α_V son el volumen de equilibrio, el módulo de compresibilidad y el coeficiente de expansión térmica del sistema a determinada T . Finalmente, la entropía vibracional S se describe como:

$$S(T) = r k_B \int_0^\infty g(\omega, V) \left\{ \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \left[\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) - 1 \right] + \dots \right. \\ \left. \dots - \ln \left[1 - \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{k_B T}\right) \right] \right\} d\omega. \quad (3.64)$$

3.8 Aproximación del cristal virtual

La simulación de las aleaciones (dopaje electrónico en hidruros) se realizó usando la versión auto-consistente de la aproximación de cristal virtual (VCA, por sus siglas en inglés) [19], implementada en el código MBPP [20,25]. Esta aproximación permite sustituir parcialmente un elemento constituyente del compuesto original por otro diferente a cierta concentración x , teniendo como restricción que ambos elementos deben ser vecinos próximos en la tabla periódica (elementos que tengan un electrón más o un electrón menos que el elemento a sustituir). Esto se logra introduciendo un pseudo-átomo o átomo virtual con carga electrónica fraccionaria

que corresponde a la concentración deseada en la celda unitaria. La carga del núcleo del átomo virtual también es modificada para conservar una carga total neutra.

Este pseudo-átomo provee las mismas condiciones de densidad electrónica en el material tal como sucede en la aleación real, manteniendo el mismo grupo espacial cristalino en todo el rango de concentraciones. A diferencia, los métodos estándares para simular aleaciones emplean la sustitución directa de los átomos originales del sistema bajo estudio por átomos del elemento aleante. Esto requiere la construcción de celdas unitarias bastante grandes o superceldas para asegurar la periodicidad del mismo. Lo anterior conlleva a la pérdida de operaciones de simetría y a un incremento en la demanda de recursos computacionales. Por lo tanto, VCA representa una herramienta útil para reducir el tiempo de cómputo de los cálculos.

Para ejemplificar esta aproximación, en la Fig. 3.2 (a) se muestra el sistema modelo de hidruro de sodio (NaH) y en la Fig. 3.2 (b) se ilustra una aleación real donde átomos de Mg ($Z_{\text{Mg}} = 12$) sustituyen directamente algunos átomos de Na ($Z_{\text{Na}} = 11$) a una determinada concentración. En la Fig. 3.2 (c) se representa la aleación VCA, donde se reemplazan sistemáticamente todos los átomos de Na por átomos virtuales con carga fraccionaria ($Z_{\text{Na-Mg}} = Z_{\text{Na}} + x$), donde x indica la fracción de carga que se agrega a cada átomo ($0 < x < 1$) y que es equivalente a la concentración elegida en la aleación real.

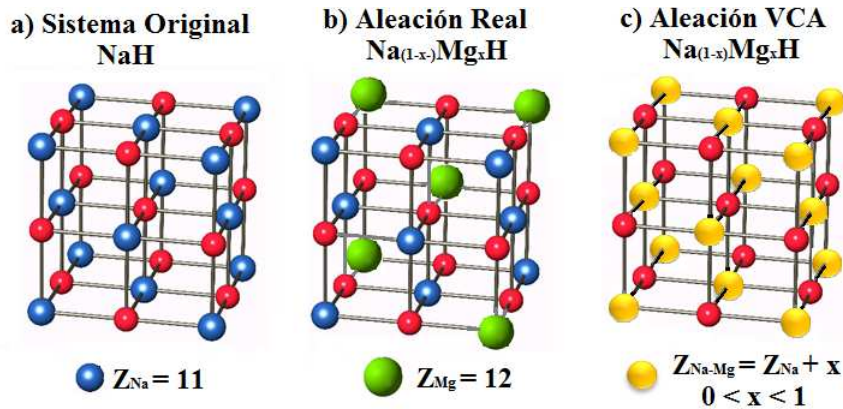


Figura 3.2: Representación de: (a) un sistema modelo NaH, (b) una aleación real por medio de la sustitución directa de átomos de Na por átomos de Mg y (c) una aleación VCA donde todos los átomos de Na originales se reemplazan por un átomo virtual con carga fraccionaria.

En la VCA, la carga del *core* varía en función del contenido del elemento sustituto, por lo que para cada concentración propuesta en cada uno de los sistemas bajo estudio se requirió de la construcción de un pseudopotencial diferente. En la Tabla 2.1 se muestran las configuraciones empleadas para la construcción de los pseudopotenciales de cada uno de los átomos virtuales.

Tabla 3.1: Detalles de la construcción de los pseudopotenciales de los átomos virtuales: $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x$, $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x$ y $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x$.

| Átomo virtual | Carga del <i>core</i> | Orbitales | Esquemas de construcción | Configuración de valencia |
|------------------------------|-----------------------|-----------|---------------------------|------------------------------------|
| $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x$ | $3 + x$ | s, p | escalar relativista | $3s^{(0.5+x)}3p^{(0.2)}3d^{(0.3)}$ |
| $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x$ | $11 + x$ | s, p, d | escalar relativista | $2s^{(0.9+0.1x)}2p^{(0.1+0.9x)}$ |
| $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x$ | $19 + x$ | s, p, d | completamente relativista | $3p^63d^{(0.25x)}4s^{(1.75x)}$ |

3.9 Parámetros numéricos

Como se ha mencionado previamente, en esta tesis todos los cálculos se desarrollaron empleando el código MBPP. Los pseudopotenciales que conservan la norma utilizados incluyen correcciones no lineales al *core* y fueron construidos bajo la descripción de Vanderbilt [140] para cada una de las concentraciones estudiadas en cada aleación propuesta. Las contribuciones de las energías de intercambio y correlación son tomadas en cuenta bajo la aproximación de gradiente generalizado (GGA) por medio del funcional desarrollado por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [113]. Las energías de corte utilizadas para el cálculo de todas las propiedades de cada aleación fueron: 20 Ry para $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$, 28 Ry para $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y 30 Ry para $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$. Un conjunto especial Monkhorst-Pack de $16 \times 16 \times 16$ puntos k fue usado para la integración en la primera zona de Brillouin con un *smearing* Gaussiano de 0.2 eV en todos los casos para el cálculo de las propiedades del estado base (estructurales y electrónicas). Por otro lado, para el cálculo de las matrices dinámicas se utilizó un mallado de $8 \times 8 \times 8$ puntos q y las dispersiones fonónicas fueron obtenidas mediante una interpolación estándar de Fourier.

Capítulo 4

Propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas: $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$, $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$

4.1 Introducción

El hidrógeno atómico está presente en la naturaleza en tres isótopos conocidos: protio ^1H (un protón y un electrón), deuterio ^2D (un protón, un neutrón y un electrón) y tritio ^3T (un protón, dos neutrones y un electrón); de los cuales el protio es el más estable y por lo tanto existe en mayor cantidad (99.9885 %). El hidrógeno exhibe tres estados de oxidación: +1, 0 y -1, cuyas configuraciones electrónicas son: $1s^0$, $1s^1$ y $1s^2$, respectivamente. Y es uno de los elementos más importantes en la química de materiales portadores de energía, no sólo en su forma elemental, si no también al combinarse con diversos elementos formando compuestos sólidos. En compuestos iónicos, debido a su comportamiento ambivalente, el hidrógeno puede estar presente como anión (H^-) o como protón (H^+); además puede comportarse como metal y formar aleaciones a temperatura ambiente, como en el caso de los hidruros metálicos convencionales. Estos son compuestos binarios formados por metales alcalinos e hidrógeno (MH), que entran dentro del grupo de materiales almacenadores de hidrógeno (HSM, por sus siglas en inglés) en estado sólido. En esta tesis nos enfocamos particularmente al estudio de la evolución de la estabilidad de estos hidruros metálicos al ser aleados con metales alcalino-térreos.

4.2 Propiedades estructurales

Como primer paso en el estudio de la estabilidad de los hidruros metálicos de nuestro interés, NaH, LiH y KH, así como de sus respectivas aleaciones propuestas,

$\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$, $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$, se obtuvieron las propiedades estructurales de cada sistema, las cuales se presentan en esta sección. Cabe mencionar que en este tipo de aleaciones, el metal alcalino-térreo, al tener un mayor número atómico comparado con su adyacente metal alcalino, actúa como donador de electrones al sistema (dopaje electrónico).

4.2.1 Curvas de energía

Bajo condiciones ambientales, los hidruros NaH, LiH y KH cristalizan en la estructura cúbica centrada en las caras (fcc, por sus siglas en inglés) tipo halita (B1, grupo espacial $Fm-3m$). La celda primitiva contiene dos átomos en la base, un átomo metálico y un átomo de hidrógeno, cuyas posiciones atómicas son $(0, 0, 0)$ y $(0.5, 0.5, 0.5)$ respectivamente. Gracias al VCA [19], se mantuvo la misma estructura para el cómputo de las aleaciones propuestas en todo el rango de concentraciones estudiadas. Cabe mencionar que los límites máximos de concentración para cada aleación fueron determinados mediante un análisis de estabilidad, el cual es discutido en la sección 5.2.1, y son: $x \leq 0.05$ para $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$, $x < 0.25$ para $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y $x < 0.5$ en $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$.

Las curvas de energía total obtenidas con (0 K) y sin (estático) tomar en cuenta la ZPE se muestran en las Figs. 4.1(a-b), 4.2(a-d) y 4.2(e-h) para las aleaciones $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$, $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$, respectivamente, en donde también se incluyen los volúmenes experimentales ($V(exp)$) reportados en la literatura para cada uno de los hidruros [141, 142]. En cada caso, para la obtención de la ZPE, se requirió del cálculo de las dispersiones y densidades de estado fonónicos para cada volumen graficado (ver ecuación 3.59); por lo tanto no se incluyeron los puntos correspondientes a los volúmenes que presentan inestabilidades dinámicas en las dispersiones fonónicas calculadas. En esta dirección, es importante recalcar que en todos los casos, el rango volumétrico de estabilidad para cada aleación se reduce con el aumento del contenido de metal alcalino-térreo. En todos los casos se observa que las curvas a 0 K presentan un corrimiento de sus mínimos a mayores volúmenes en comparación con sus respectivas curvas estáticas. En el caso de $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ (Fig. 4.2(a-d)) los mínimos de las curvas a diferentes concentraciones no presentan cambios significativos, mientras que en el $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$ (Fig. 4.1(a-b)) y el $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$ (Fig. 4.2(e-h)) conforme aumenta el contenido de metal aleante, los mínimos de las curvas se recorren a menores volúmenes. Las curvas energéticas de las tres aleaciones presentan el mismo comportamiento, se puede notar a simple vista que las diferencias energéticas entre la curva estática y la curva a 0 K se hacen menores conforme el contenido de metal alcalino-térreo aumenta.

La diferencia energética entre la curva estática y la curva a 0 K es precisamente la contribución de la energía del punto cero. En la Fig. 4.3 se muestra la evolución de la ZPE con respecto al volumen para diferentes concentraciones de

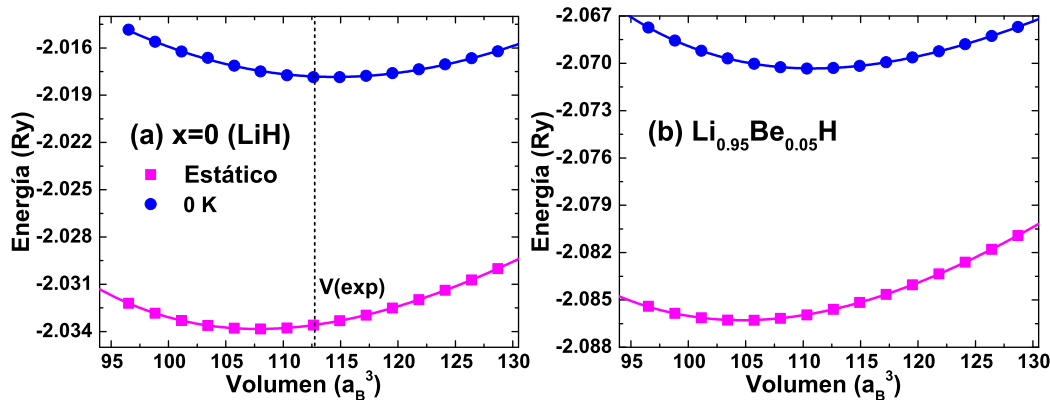


Figura 4.1: Curvas de energía *vs* volumen de (a) LiH y (b) $\text{Li}_{0.95}\text{Be}_{0.05}\text{H}$ calculadas en los esquemas estático y a 0 K. En ambos casos, las curvas están graficadas en rangos de energía similares para una apropiada comparación entre ellas. El volumen experimental $V(\text{exp}) = 112.74 a_B^3$ es obtenido de la Ref. [141] (radio de Bohr $a_B = 0.52918 \text{ \AA}$).

metal aleante de los sistemas (a) $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y (b) $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$. La evolución de la ZPE del $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$ (no incluida en esta tesis) presenta el mismo comportamiento observado en dicha figura, donde se nota a simple vista que la ZPE decrece continuamente conforme el contenido de metal aleante y el volumen del sistema aumentan. Esta disminución en la ZPE se debe principalmente a que la introducción del metal aleante en cada uno de los sistemas conduce a una reducción de las frecuencias vibracionales como se observará en la sección 5.2.1. Como se puede observar, los valores de ZPE en el sistema $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ son mayores a los obtenidos en el sistema $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$, esto es debido a que el pseudo-átomo Na/Mg es más liviano que K/Ca, por lo que presenta frecuencias vibracionales más altas. En el caso del $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ (Fig. 4.3(a)), la ZPE se reduce en un 16% desde $x = 0$ hasta $x = 0.2$ en el volumen menor de $176.15 a_B^3$. En la aleación $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$ (Fig. 4.3(b)), la ZPE disminuye en menor proporción, desde $x = 0$ hasta $x = 0.2$ en un 13% y desde $x = 0$ hasta $x = 0.45$ en un 35%, en un volumen de $300.88 a_B^3$.

4.2.2 Parámetros de red

Los parámetros de red óptimos, a_0 , para cada uno de los sistemas bajo estudio se obtuvieron por medio de una minimización de la energía total como función del volumen usando la ecuación de estado de Birch-Murnaghan (ver ecuación (3.60)). En general, los a_0 calculados para los hidruros prístinos en este trabajo están en buen acuerdo con otros trabajos teóricos previos [119–122, 143] y con datos experimentales reportados [141, 142] como se resume en la Tabla 3.1, lo cual valida el uso de la metodología teórica empleada en esta tesis.

Los parámetros de red optimizados en función de la concentración del metal

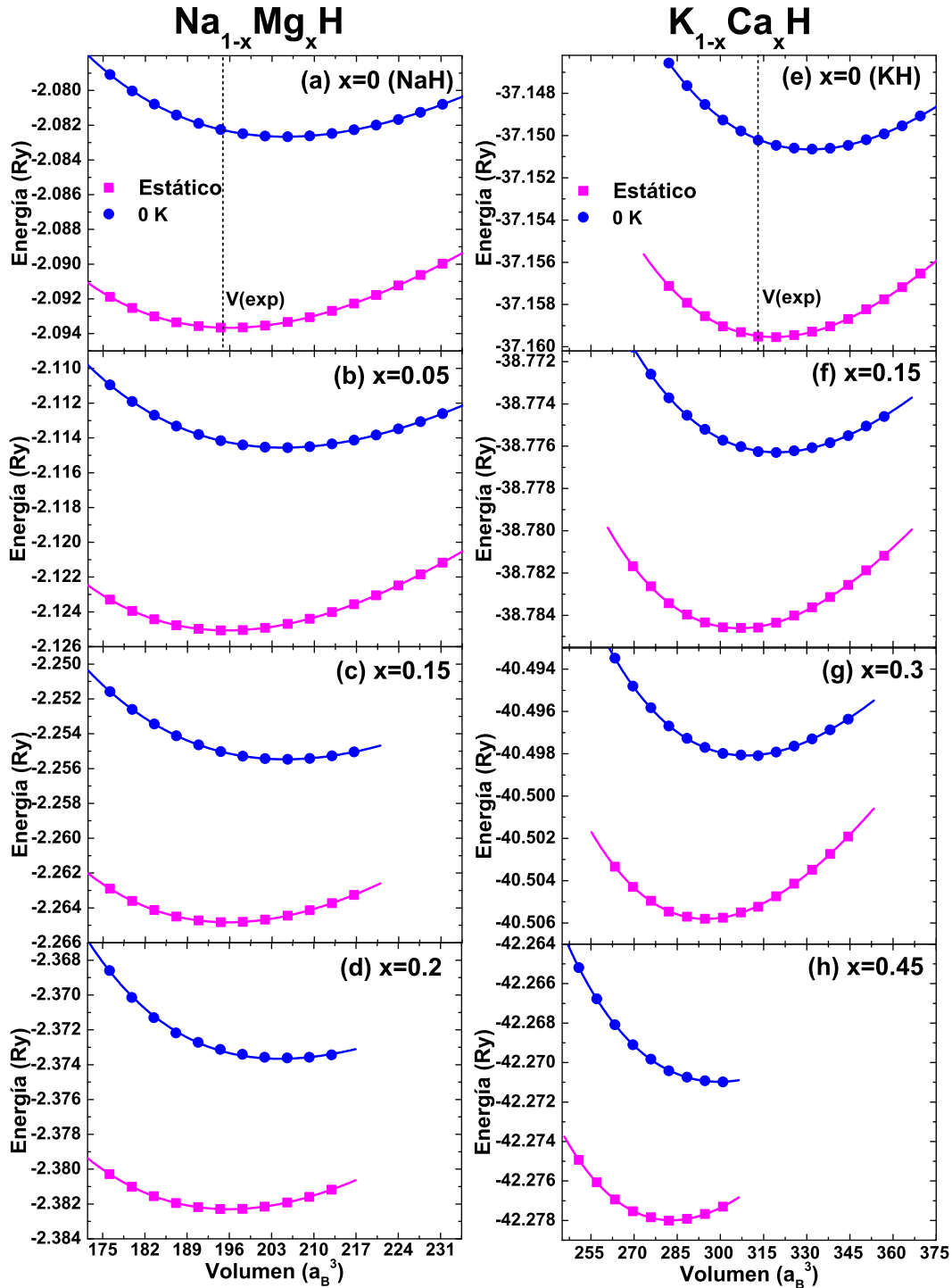


Figura 4.2: Curvas de energía *vs* volumen a ciertas concentraciones de las aleaciones $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$: (a) $x=0$ (NaH), (b) $x=0.05$, (c) $x=0.15$, (d) $x=0.2$ y $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$: (e) $x=0$ (KH), (f) $x=0.15$, (g) $x=0.3$ y (h) $x=0.45$. Los cálculos fueron realizados bajo los esquemas estático y a 0 K. Para cada aleación, las curvas a diferentes concentraciones están graficadas en rangos de energía similares para una apropiada comparación entre ellas. Los volúmenes experimentales $V(\text{exp}) = 194.86 a_B^3$ (NaH) y $V(\text{exp}) = 313.09 a_B^3$ (KH) fueron obtenidos a 20 °C de la Ref. [142].

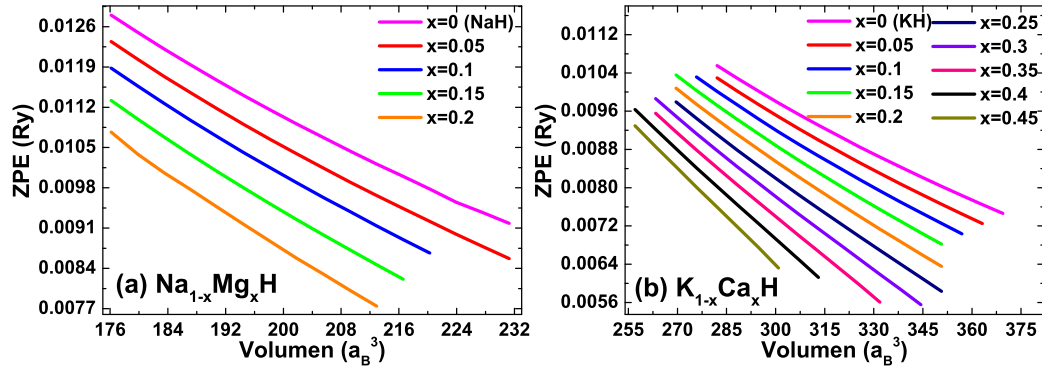


Figura 4.3: ZPE *vs* volumen calculada para las aleaciones (a) $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y (b) $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$ a diferentes concentraciones.

Tabla 4.1: Parámetros de red calculados bajo el esquema estático y a 0 K para los hidruros prístinos y sus respectivas diferencias porcentuales respecto a los datos experimentales reportados en la literatura: (a) Ref. [141] y (b) Ref. [142] obtenidos a 20 °C.

| Hidruro metálico | Estático a_0 (u.a.) | 0 K a_0 (u.a.) | Experimental a_0 (u.a.) |
|------------------|--------------------------|---------------------|------------------------------|
| LiH | 7.5546 (-1.45%) | 7.7021 (+0.44%) | 7.6685 ^a |
| NaH | 9.2194 (+0.18%) | 9.3630 (+1.73%) | 9.2029 ^b |
| KH | 10.8423 (+0.59%) | 10.9831 (+1.89%) | 10.7789 ^b |

aleante para las aleaciones $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$ calculados en los esquemas estático y 0 K se muestran en la Figs. 4.4(a-b); así como los datos experimentales de NaH y KH reportados en la literatura [142]. En ambos casos se puede notar a primera vista que los a_0 calculados a 0 K son mayores que los calculados en el caso estático. Esto se debe a que al incluir la ZPE en el cálculo, las fluctuaciones de los iones alrededor de su posición de equilibrio causadas por sus propias vibraciones son tomadas en cuenta. Para el caso de $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ (Fig. 4.4 (a)) esta expansión de la celda unitaria, debida la contribución de la ZPE, es de 1.6% en promedio, en comparación con el caso estático; mientras que en el caso de $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$ (Fig. 4.4 (b)) el aumento de a_0 es de 1.5% en promedio. En los resultados obtenidos para LiH y la aleación $\text{Li}_{0.95}\text{Be}_{0.05}\text{H}$ se encuentra un incremento promedio de 1.9% de a_0 al tomar en cuenta la ZPE.

Con respecto a la evolución de los parámetros estructurales en función de la concentración del metal aleante, tanto en el esquema estático como a 0 K, se observa que no hay cambios significativos en a_0 conforme el contenido de magnesio aumenta en $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ (Fig. 4.4 (a)). Sin embargo, para la aleación $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$ (Fig. 4.4 (b)) a_0 disminuye gradualmente al aumentar el contenido de calcio en los

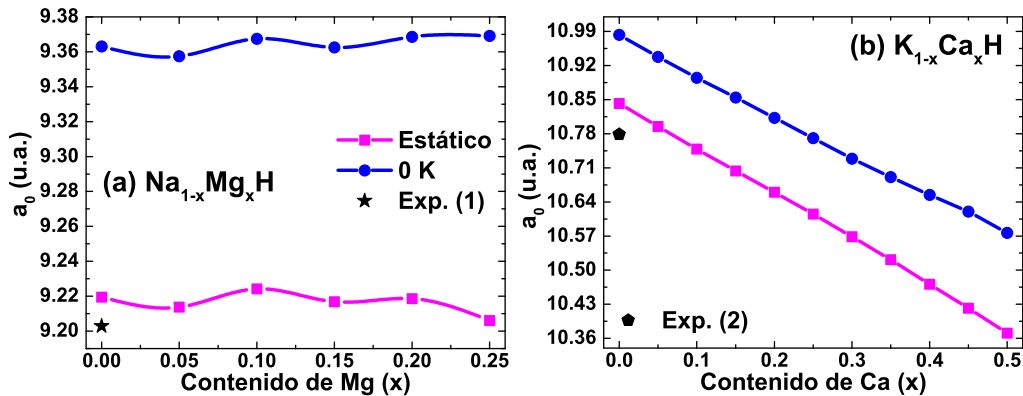


Figura 4.4: Parámetros de red optimizados a_0 vs concentración del metal aleante obtenidos bajo los esquemas estático y 0 K para $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$. Datos experimentales obtenidos de la Ref. [142].

dos esquemas; de igual modo el parámetro de red optimizado para $\text{Li}_{0.95}\text{Be}_{0.05}\text{H}$ ($a_0=7.4839$ u.a. (estático) y $a_0=7.6256$ u.a. (0 K)) es menor que el obtenido para LiH prístino. El comportamiento de esta evolución puede ser debida a las redistribuciones de carga en las zonas intersticiales provocadas al introducir el metal alcalino-térreo en el hidruro, las cuales se discuten con mayor profundidad en la sección 4.3.3.

Es importante recalcar que usando los parámetros de red optimizados obtenidos para cada sistema bajo estudio, a partir de sus correspondientes curvas de energía total con (0 K) y sin (estático) tomar en cuenta la ZPE, se calcularon las respectivas propiedades electrónicas, vibracionales y termodinámicas. Por lo que la inclusión de la ZPE en los cálculos de estas propiedades está dada por el incremento del parámetro de red observado en el sistema al tomar en cuenta las vibraciones del punto cero.

4.2.3 Módulos de compresibilidad

Los hidruros de metales alcalinos comparados con sus haluros correspondientes poseen módulos de compresibilidad (B_0) menores, es decir, son más fáciles de comprimir; esto se puede deber a la transferencia parcial de carga entre el metal y el hidrógeno, ya que la carga efectiva en cada ion no es exactamente $\pm 1e$ [144]. Dentro del grupo de estos hidruros, B_0 es menor a medida que el número atómico del metal aumenta, lo cual puede ser relacionado con el tamaño del catión y el correspondiente debilitamiento de los enlaces con el hidrógeno [82].

Los módulos de compresibilidad obtenidos en esta tesis para los hidruros prístinos están en buen acuerdo con resultados teóricos previos [119–122, 143, 144], así como también con datos experimentales reportados [141, 142], como se resume en la Tabla 3.2. Como se puede observar en dicha tabla, en el caso de NaH el B_0

obtenido bajo el esquema a 0 K, se encuentra más próximo al valor experimental, a diferencia del caso de LiH y KH donde el cálculo estático es el que se acerca más al valor reportado.

Tabla 4.2: Módulos de compresibilidad calculados bajo el esquema estático y a 0 K para los hidruros prístinos y sus respectivas diferencias porcentuales respecto a los datos experimentales reportados: (a) Ref. [141], (b) Ref. [119] y (c) Ref. [142] obtenidos a 20 °C.

| Hidruro metálico | Estático B_0 (GPa) | 0 K B_0 (GPa) | Experimental B_0 (GPa) |
|------------------|----------------------|-----------------|--------------------------|
| LiH | 35.27 (+1.6%) | 29.6 (-14.6%) | 34.7 ^a |
| NaH | 22.18 (+14.3%) | 20.05 (+3.2%) | 19.4 ^b |
| KH | 13.87 (-11.1%) | 12.65 (-18.9%) | 15.6 ^c |

Los B_0 calculados bajo los esquemas estático y 0 K en función de la concentración del metal aleante para $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$ se muestran en la Fig. 4.5; así como los datos experimentales de NaH y KH reportados en la literatura [119,142]. Referente a la evolución de B_0 con respecto al contenido del metal aleante, la tendencia observada en todas las aleaciones es un aumento de los módulos conforme se incrementa la concentración del metal alcalino-térreo en el hidruro; a excepción de la aleación $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$ en las concentraciones $x=0.4$ y $x=0.45$, en el esquema 0 K. Lo anterior puede estar relacionado al bajo muestreo de datos energía-volumen al que se tiene acceso para esas concentraciones en particular (Fig. 4.2 (h)). Para todos los sistemas estudiados los B_0 calculados bajo el esquema estático son mayores que los obtenidos a 0 K.

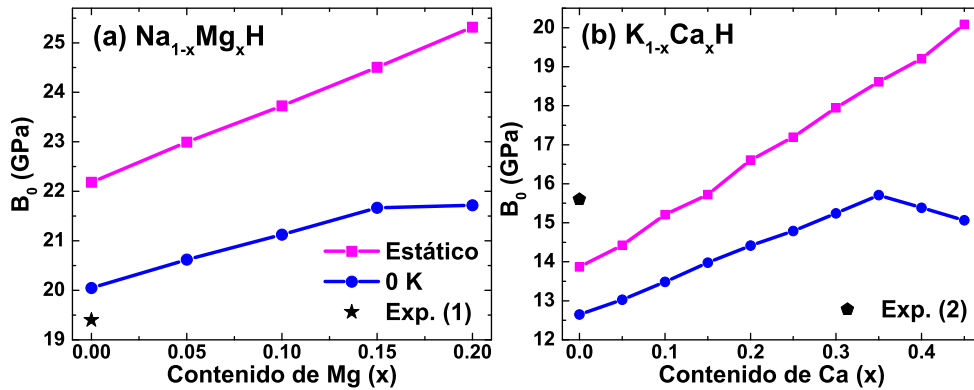


Figura 4.5: Módulos de compresibilidad (B_0) vs concentración del metal aleante para $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$ calculados bajo los esquemas estático y 0 K. Datos experimentales (1) Ref. [119] y (2) Ref. [142] obtenidos a 20 °C.

4.3 Propiedades electrónicas

Debido a las diferencias entre las electronegatividades de Pauling del hidrógeno ($\chi_{\text{H}}=2.2$) y del metal ($\chi_{\text{Li}}=0.98$, $\chi_{\text{Na}}=0.93$, $\chi_{\text{K}}=0.82$), los enlaces formados entre ellos son de naturaleza iónica [145], donde el metal se comporta como un catión (M^+) y el hidrógeno como un anión (H^-), el cual posee una carga aniónica efectiva en un rango de -0.93 a $-1.11 e$ [146]. Es por ello que estos hidruros presentan una gran estabilidad, y en consecuencia, altas temperaturas de deshidrogenación. Además, se caracterizan por una alta polarizabilidad dado que los electrones de valencia del metal son transferidos al hidrógeno, generando una alta distribución esférica de carga electrónica localizada alrededor de los aniones (H^-). Con el propósito de entender mejor la relación entre la estructura electrónica y la naturaleza de los enlaces en los hidruros, en esta sección se presenta el análisis de las estructuras de bandas y las densidades de estados electrónicos de estos sistemas y sus respectivas aleaciones, así como sus densidades de carga electrónica.

4.3.1 Estructura de bandas electrónicas

En la Fig. 4.6 se muestran las estructuras de bandas electrónicas a lo largo de los caminos de alta simetría en la primera zona de Brillouin para los sistemas: (a,b) $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$, (c,d) $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y (e,f) $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$, tanto en el esquema estático como a 0 K. En todos los casos se percibe que la inclusión de la ZPE en los cálculos electrónicos no afecta de manera significativa los valores de energía en la estructura de bandas. Ligeros corrimientos en la energía son observados en regiones lejanas del nivel de Fermi (E_F), debidos en gran medida a la expansión de la celda unitaria.

En las estructuras de bandas electrónicas de los hidruros metálicos prístinos (Fig. 4.6 (a,c,e)) claramente se observa la naturaleza semiconductor de los hidruros, puesto que las bandas de valencia se encuentran totalmente llenas. Los anchos de banda prohibida, E_g , calculados para los hidruros prístinos están en buen acuerdo con resultados teóricos previos [124, 147, 148] como se resume en la Tabla 3.3. El valor obtenido para el LiH es menor que el dato experimental reportado [149], situación que es de esperarse ya que, como se mencionó en la sección 3.4.2, los cálculos DFT con el uso del funcional PBE, normalmente subestiman los valores de la brecha de energía. Datos experimentales para el NaH y KH no han sido reportados en la literatura.

La diferencia más evidente entre las estructuras de bandas de los tres sistemas es la reducción en los anchos de las bandas de valencia conforme aumenta el número atómico del metal alcalino, situación que se abordará con más detalle en la siguiente sección. Con respecto a la evolución de las estructuras de bandas de cada aleación propuesta en función de la concentración del respectivo metal

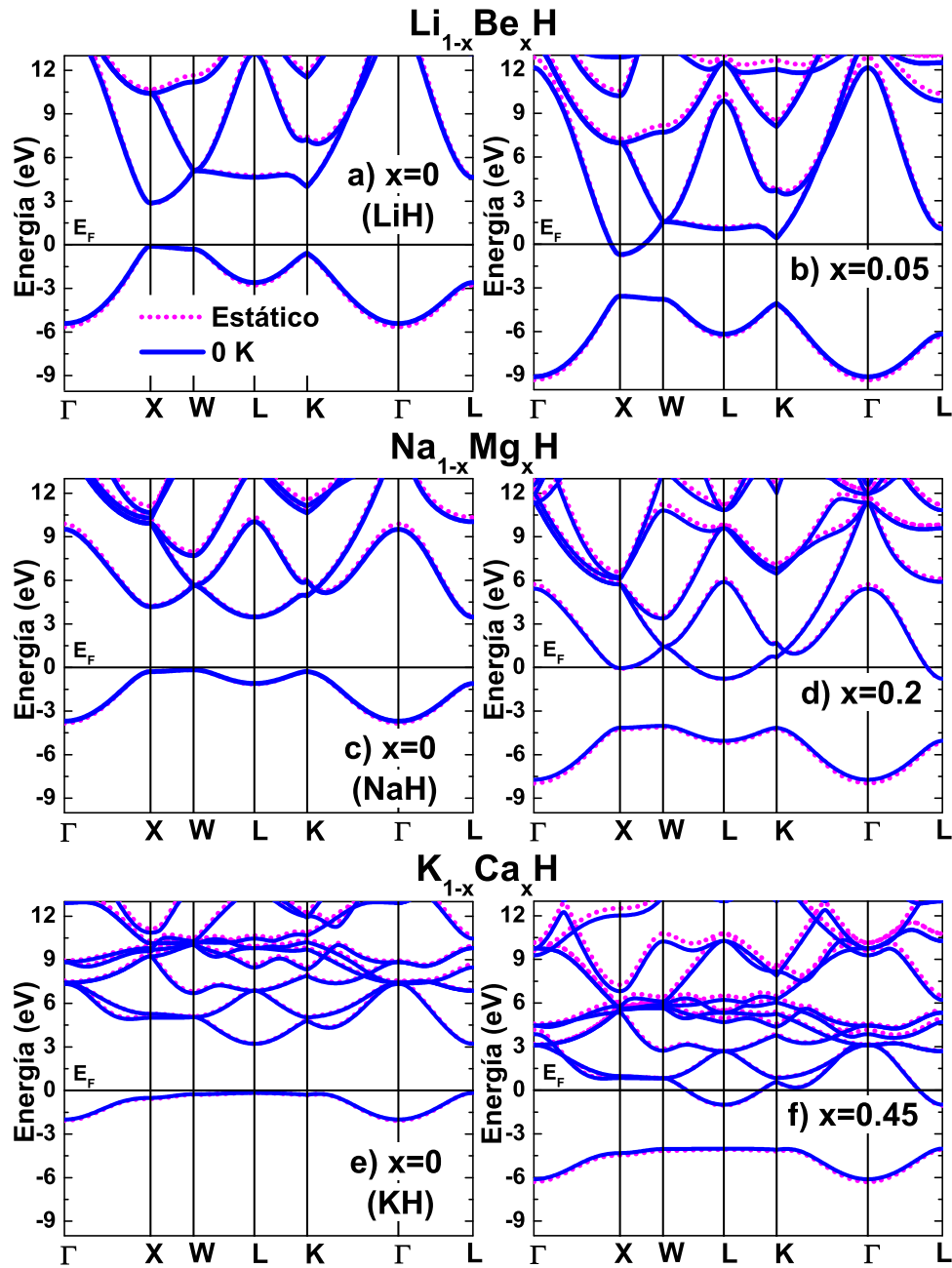


Figura 4.6: Estructuras de bandas electrónicas de las aleaciones bajo estudio $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$: (a) $x=0$ (LiH), (b) $x=0.05$; $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$: (c) $x=0$ (NaH), (d) $x=0.2$ y $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$: (e) $x=0$ (KH), (f) $x=0.45$. Las estructuras electrónicas fueron calculadas bajo los esquemas estático y a 0 K.

Tabla 4.3: Valores de ancho de banda prohibida, E_g , calculados bajo el esquema a 0 K en esta tesis, en trabajos teóricos previos para los hidruros prístinos: (a) Ref. [124], (b) Ref. [147] y (c) Ref. [148]; y dato experimental reportado para LiH: (d) Ref. [149].

| Hidruro metálico | E_g calculada en esta tesis (eV) | E_g cálculos previos (eV) | E_g exp. (eV) | Tipo y posición |
|------------------|------------------------------------|-----------------------------|-------------------|--------------------|
| LiH | 2.92 | 3.07 ^a | 4.94 ^d | directo en X |
| NaH | 3.69 | 3.79 ^b | — | indirecto de W a L |
| KH | 3.05 | 3.18 ^c | — | directo en L |

aleante, en los tres casos se encontró un incremento de los estados ocupados a nivel de Fermi, conforme la concentración del metal alcalino-térreo aumenta, lo cual indica que el hidruro está siendo metalizado. Puesto que en cada aleación propuesta, el reemplazo de un átomo de metal alcalino con un átomo de metal donador contribuye exactamente un electrón en la banda de conducción [118]. La pérdida del carácter semiconductor de las aleaciones propuestas debida al dopaje electrónico también es observada en las dispersiones fonónicas obtenidas para cada sistema, las cuales son discutidas en la sección 5.2.1.

Para el caso del LiH, al introducir 5% de Be en el hidruro, metalización del sistema conduce a la creación de una superficie de Fermi con forma elipsoidal centrada en el punto de alta simetría X (Fig. 4.6 (b)). Este resultado también ha sido reportado en la literatura previamente [118], el cual fue calculado mediante el uso de VCA y de superceldas para el modelado de la aleación. En este último método un átomo de litio es directamente sustituido por un átomo de berilio en la celda primitiva. Dicho estudio concluye que ambas metodologías generan una descripción cualitativa similar del comportamiento metálico del sistema $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$. Por otro lado, tanto en el caso del NaH como en el KH, al introducir el magnesio y calcio respectivamente, la superficie de Fermi anisotrópica elipsoidal está centrada en el punto de alta simetría L (Fig. 4.6 (d,f)). Trabajos teóricos previos también han reportado la metalización del MgH_2 [84, 97], con la sustitución directa de un átomo de magnesio con un átomo de aluminio ($\text{Mg}_{15}\text{H}_{32}\text{Al}$ [99, 150]), el cual contribuye al sistema con un electrón en la banda de conducción de manera similar al caso de los sistemas propuestos en esta tesis. Uno de ellos, deduce que debido a la fácil transferibilidad y movilidad de los electrones en la banda de conducción, el enlace Mg-H es más susceptible a la disociación en presencia del aluminio [150].

4.3.2 Densidades de estados electrónicos

En la Fig. 4.7 se muestran las densidades de estados electrónicos (DOS, por sus siglas en inglés) totales y parciales para los sistemas: (a,b) $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$, (c,d) $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y (e,f) $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$, obtenidas bajo el esquema a 0 K. Debido a los cambios poco significativos entre las energías de las estructuras de bandas mostradas anteriormente calculadas bajo los dos esquemas (estático y 0 K), las DOS para el caso estático no se presentan en esta tesis. En las DOS de los hidruros metálicos prístinos (Fig. 4.7 (a,c,e)) se evidencia aún mas claramente la reducción en los anchos de las bandas de valencia conforme aumenta el número atómico del metal alcalino. En el caso del LiH (Fig. 4.7 (a)) se obtiene el mayor ancho de banda (5.23 eV) en los estados de valencia (por debajo de E_F), consecuencia de la gran similitud en energía y tamaño entre los orbitales H-1s y Li-2s, permitiendo una hibridación más significativa en un amplio rango de energía. Para el NaH el ancho de banda es de 3.48 eV, mientras que para el KH es de 1.79 eV (en buen acuerdo con trabajos teóricos previos: 3.64 eV y 2.02 eV, respectivamente [148]), de lo que se concluye que la hibridación en el KH es menos intensa que en NaH. Como consecuencia de esto, en la estructura de bandas del KH (Fig. 4.6 (e)) encontramos mayor cantidad de estados desocupados a menores energías en comparación con el NaH y LiH. En todos los casos, las DOS parciales indican que las bandas de valencia están conformadas principalmente por estados H *s*, con una menor contribución del correspondiente metal alcalino: Li *p*; Na *p* y *s*; K *d*, *p* y *s*, respectivamente.

Como se observó en las estructuras de bandas electrónicas, al incorporar el respectivo metal alcalino-térreo en cada uno de los hidruros bajo estudio, se presenta una metalización de los sistemas, teniendo como consecuencia la formación de superficies de Fermi elipsoidales. De acuerdo con las DOS parciales mostradas en la Fig. 4.8, para el caso de (a) $\text{Li}_{0.95}\text{Be}_{0.05}\text{H}$ estas superficies anisotrópicas están conformadas principalmente por estados Li/Be *p*, para la aleación (b) $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ la mayor contribución está dada por estados Na/Mg *s*, mientras que en la aleación (c) $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$, por estados K/Ca *d*.

La evolución de la metalización en los hidruros se muestra en la Fig. 4.9, donde se grafican las densidades de estados electrónicos totales y parciales (hidrógeno y átomo virtual) al nivel de Fermi ($N(E_F)$) como función del contenido de metal alcalino-térreo, para las aleaciones (a) $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y (b) $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$. En ambos casos se observa claramente un incremento de $N(E_F)$ cuando aumenta el contenido de Mg y Ca, respectivamente; lo cual indica que la metalización es favorecida con el incremento del dopaje electrónico. En estas gráficas se puede apreciar que los estados disponibles al E_F son predominantemente correspondientes a los átomos virtuales (Na/Mg y K/Ca), mientras que los estados del hidrógeno tienen una pequeña contribución a $N(E_F)$. La densidad de estados a E_F puede ser un reflejo

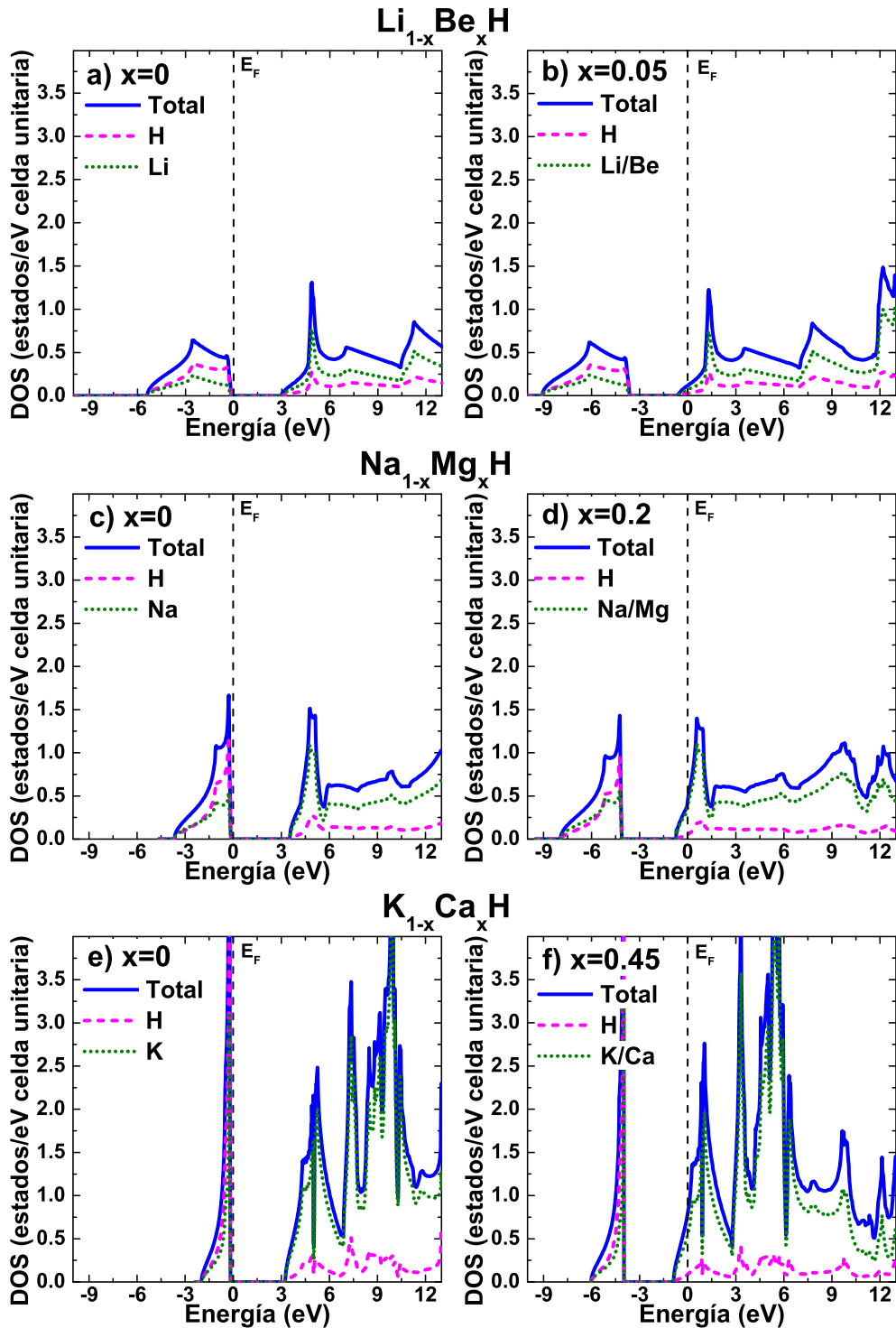


Figura 4.7: Densidades de estados electrónicos totales y parciales de las aleaciones bajo estudio $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$: (a) $x=0$ (LiH), (b) $x=0.05$; $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$: (c) $x=0$ (NaH), (d) $x=0.2$ y $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$: (e) $x=0$ (KH), (f) $x=0.45$. Calculados bajo el esquema a 0 K.

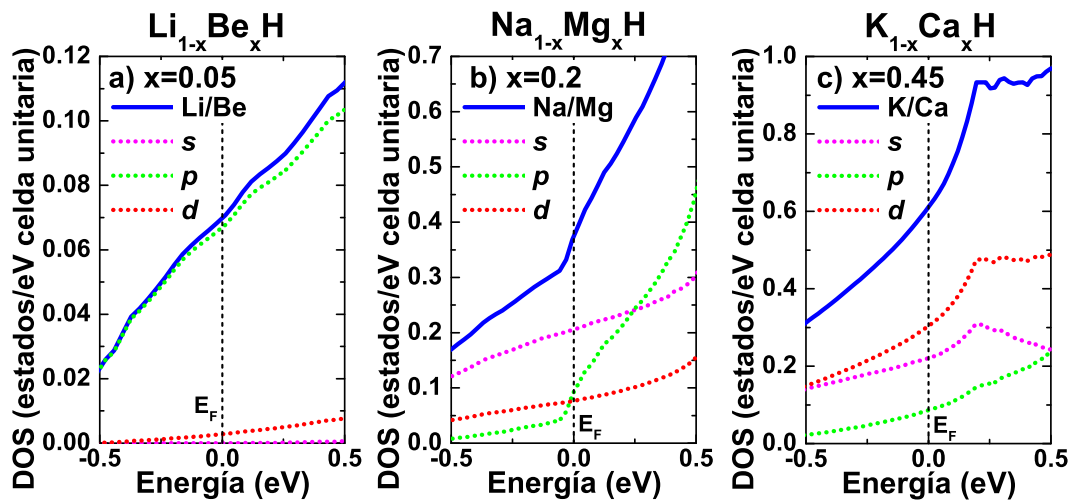


Figura 4.8: Densidades de estados electrónicos parciales a nivel de Fermi de los pseudo-átomos correspondientes a las aleaciones: (a) $\text{Li}_{0.95}\text{Be}_{0.05}\text{H}$ (b) $\text{Na}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{H}$ y (c) $\text{K}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{H}$.

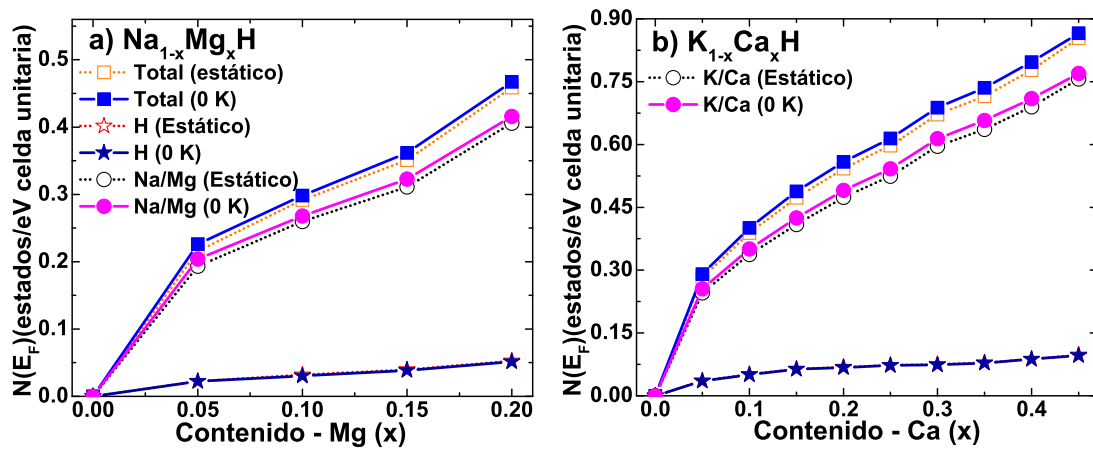


Figura 4.9: Evolución de las densidades de estados electrónicos totales y parciales a nivel de Fermi *vs* concentración de metal alcalino-térreo para las aleaciones (a) $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y (b) $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$.

de la estabilidad de un sistema, a mayor cantidad de estados, menos estable es el sistema en cuestión [98]; por lo tanto de la evolución de la metalización se puede concluir que a mayor contenido de metal aleante, mayor inestabilidad en el hidruro.

4.3.3 Mapas de densidad de carga electrónica

El estudio de las densidades de carga electrónica (ρ) nos permite explorar la naturaleza de los enlaces formados entre los átomos. Por tal motivo, en esta sección se presenta un estudio de las redistribuciones de carga electrónica generadas por la introducción del metal aleante en los hidruros alcalinos obtenidas en el plano (100), y en cortes específicos a lo largo de las direcciones [100] y [110] del mismo, esquematizados en la Fig. 4.10.

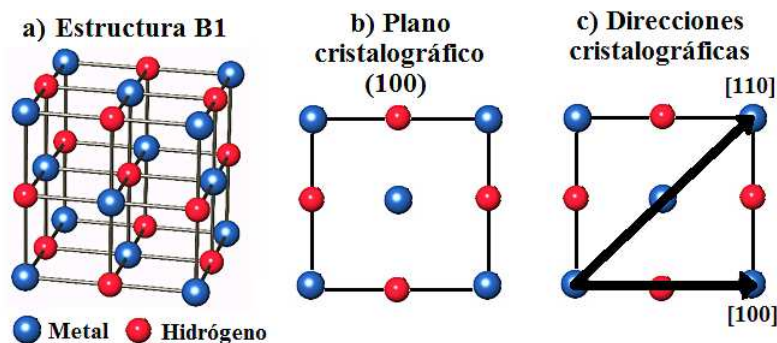


Figura 4.10: Esquemas de (a) una estructura B1 y sus respectivos: (b) plano (100) y (c) direcciones cristalográficas [100] y [110].

En la Fig. 4.11 se presentan las densidades de carga electrónicas obtenidas bajo el esquema a 0 K en el plano cristalográfico (100) para (a) LiH, (c) NaH y (e) KH, así como también las diferencias de densidades de carga ($\Delta\rho(x) = \rho(x) - \rho(0)$) entre (b) $\text{Li}_{0.95}\text{Be}_{0.05}\text{H}$, (d) $\text{Na}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{H}$ y (f) $\text{K}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{H}$ y sus respectivos casos prístinos ($x=0$), obtenidos bajo el esquema a 0 K. Como se puede observar en las ρ de los hidruros prístinos (Fig. 4.11 (a,c,e)) la carga está localizada en nubes electrónicas de forma esférica alrededor de los iones metálicos y de hidrógeno. En las zonas intersticiales se encuentra la menor cantidad de carga electrónica (color azul intenso), lo cual evidencia el carácter iónico de estos hidruros. La única diferencia entre los tres casos de ρ es el metal donador de electrones al enlace iónico.

En las diferencias de densidades de carga electrónica (Fig. 4.11 (b,d,f)) se puede observar una redistribución de carga extra en las zonas intersticiales, entre los iones de hidrógeno y el átomo virtual. Cabe mencionar que dicha redistribución de carga intersticial se presenta en los tres sistemas propuestos a partir de una concentración de 5% de metal alcalino-térreo, la cual es más notoria conforme

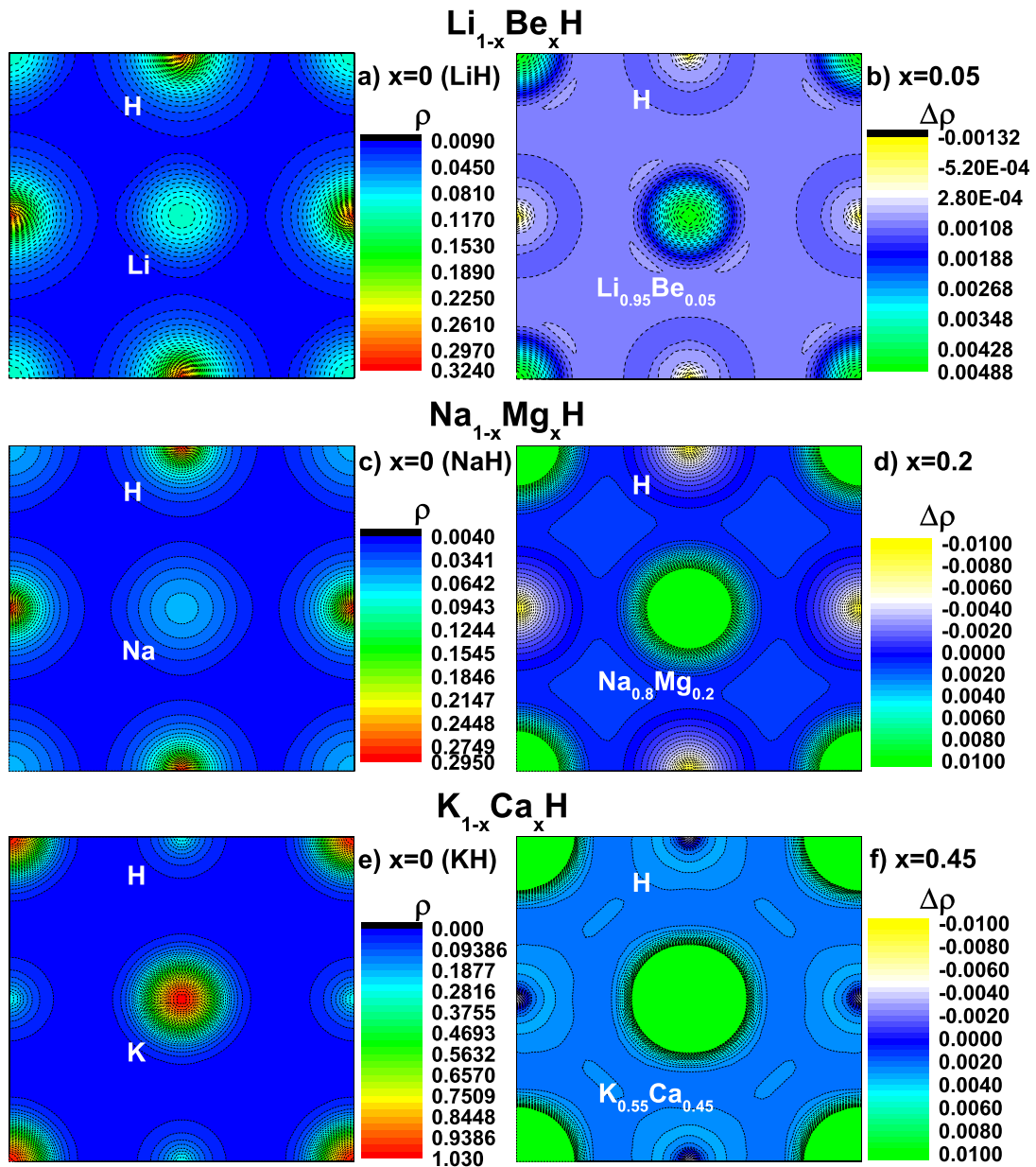


Figura 4.11: Densidades de carga electrónica en el plano cristalográfico (100) obtenidas bajo el esquema a 0 K para (a) LiH, (c) NaH y (e) KH. Diferencias de densidades de carga entre (b) $\text{Li}_{0.95}\text{Be}_{0.05}\text{H}$, (d) $\text{Na}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{H}$ y (f) $\text{K}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{H}$, y sus respectivos casos prístinos ($x=0$).

dicha concentración aumenta. Sin embargo, en esta tesis sólo se presentan los resultados obtenidos para las concentraciones límite donde los sistemas se mantienen dinámicamente estables. Este enriquecimiento electrónico indica la presencia de incipientes enlaces tipo metálico, que debilitan el enlace iónico entre los iones de H y del metal alcalino (Li, Na, K). Nuestros resultados están en acuerdo con estudios enfocados al efecto del dopaje del MgH_2 con elementos de números de valencia diferentes al Mg ($\text{Mg}_{31}\text{H}_{64}\text{Al}$ y $\text{Mg}_{31}\text{H}_{64}\text{Si}$), lo cual generaba sistemas menos estables con mayores entalpías de formación [99].

Para poder apreciar de mejor modo la evolución de la redistribución de carga electrónica en los hidruros en función del contenido del metal alcalino-térreo, a continuación se muestran $\rho(x)$ y $\Delta\rho(x)$ obtenidas bajo el esquema a 0 K para cada uno de los sistemas a lo largo de las direcciones cristalográficas [100] y [110] en el plano (100) (ver Fig. 4.10). En ambas direcciones es evidente la naturaleza iónica de los hidruros prístinos (Figs. 4.12 y 4.13 (a,c,e)), ya que ρ es mínima en las zonas intersticiales. Las $\Delta\rho(x)$ obtenidas (Figs. 4.12 y 4.13 (b,d,f)) muestran la redistribución de carga electrónica extra en los tres sistemas que conduce a un enriquecimiento electrónico intersticial, el cual aumenta con el incremento del contenido del metal aleante. Sin embargo, en la aleación $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ la carga extra intersticial se incrementa en menor proporción en comparación con las otras aleaciones (principalmente en la dirección [100]), lo cual podría estar relacionado con los sutiles cambios del parámetro de red en función de x observados en el $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ (Fig. 4.4 (a)).

La redistribución de carga y la formación de nuevos enlaces metálicos podrían debilitar los enlaces iónicos (metal-hidrógeno) en la aleación en comparación con los hidruros prístinos, desestabilizando el sistema y conduciendo a posibles menores temperaturas de deshidrogenación. Descubrimientos similares fueron discutidos en la sección 2.4.3, donde se encontraron redistribuciones de carga en los sistemas MgH_2 -3d TM, que inducen enlaces covalentes entre los átomos de hidrógeno y 3d TM y debilitan las interacciones entre los átomos de hidrógeno y magnesio [98].

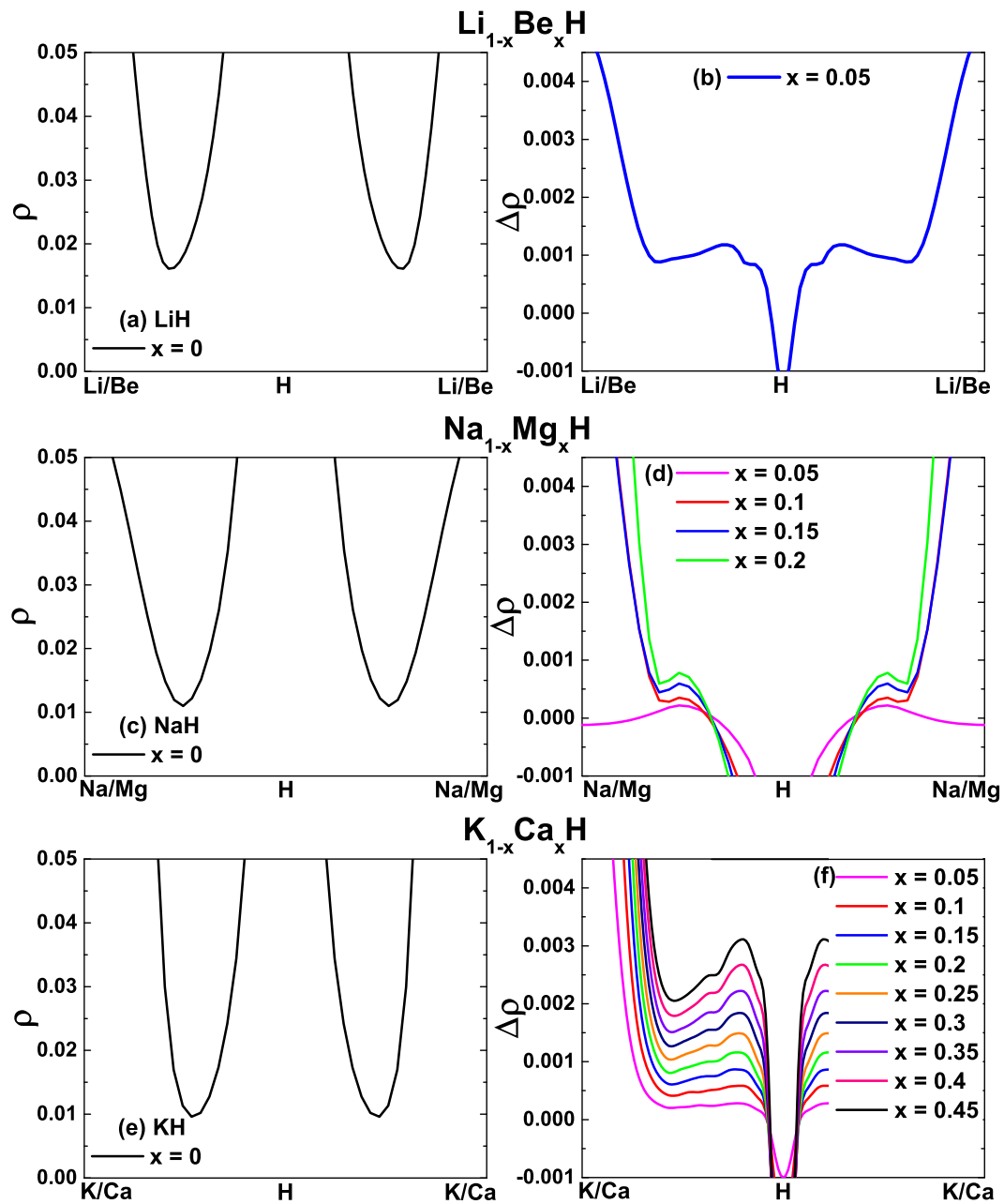


Figura 4.12: Densidades de carga electrónica calculadas bajo el esquema a 0 K para (a) LiH, (c) NaH y (e) KH. Diferencias de densidades de carga entre (b) $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$, (d) $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y (f) $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$, y sus respectivos casos prístinos ($x=0$). Ambas a lo largo de la dirección $[100]$ en el plano cristalográfico (100) .

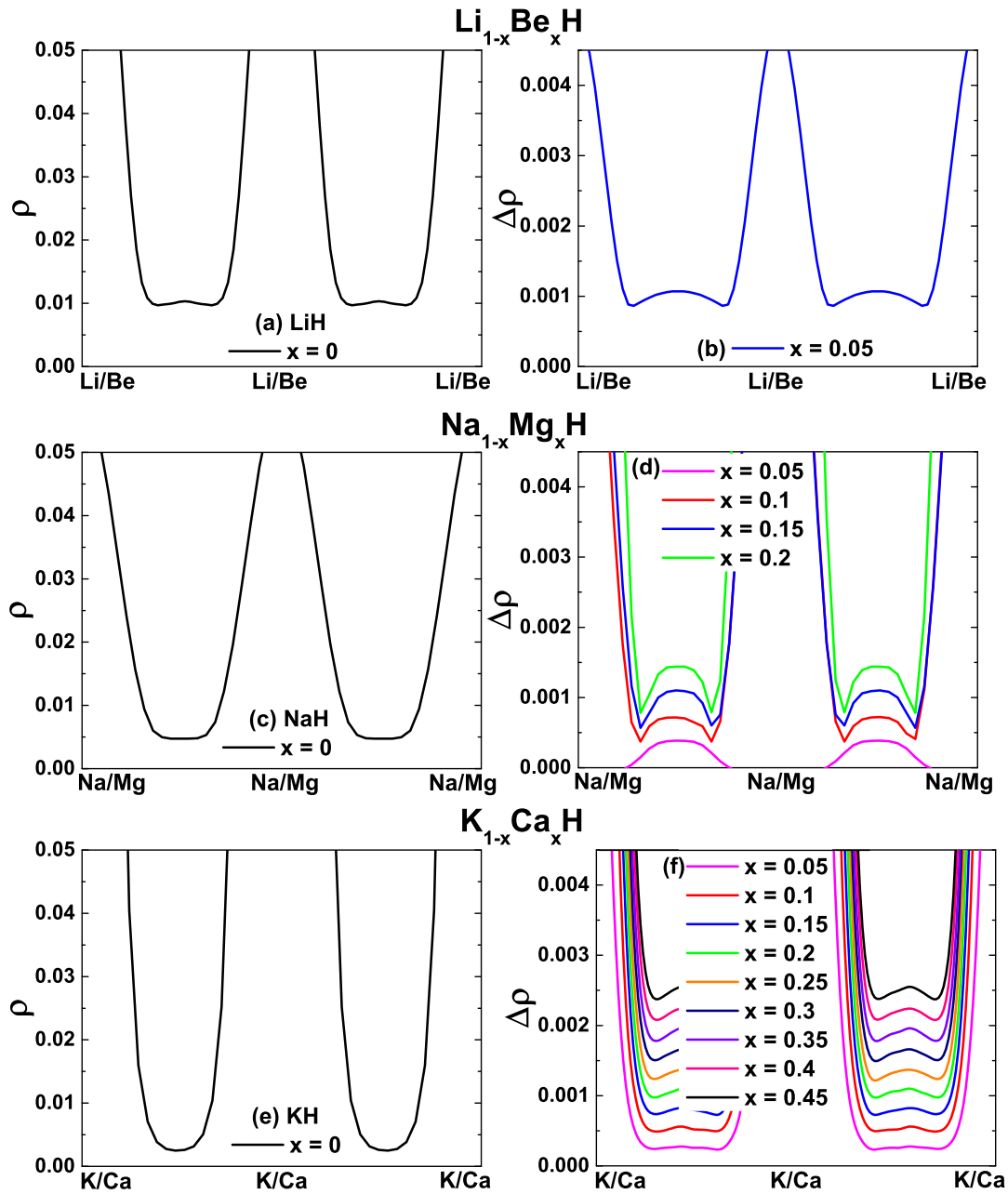


Figura 4.13: Densidades de carga electrónica obtenidas bajo el esquema a 0 K a lo largo de la dirección [110] para (a) LiH, (c) NaH y (e) KH. Diferencias de densidades de carga entre (b) $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$, (d) $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y (f) $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$, y sus respectivos hidruros prístinos ($x=0$) en el plano (100).

Capítulo 5

Propiedades vibracionales y termodinámicas de los sistemas: $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$, $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$

5.1 Introducción

En este capítulo se presentan las propiedades vibracionales y termodinámicas de los sistemas propuestos. El análisis de la estabilidad dinámica de las aleaciones a diferentes volúmenes y concentraciones es pieza fundamental en esta tesis. A partir de este estudio se encontraron los límites de estas propiedades en los cuales cada aleación permanece dinámicamente estable.

5.2 Propiedades vibracionales

Debido a la naturaleza iónica (covalente polar) de los hidruros metálicos convencionales, los modos vibracionales ópticos en el punto de alta simetría Γ (centro de la primera zona de Brillouin) son separados en dos modos: ópticos longitudinales (LO) y ópticos transversales (TO). Lo anterior ocurre a causa de la interacción Coulómbica de largo alcance generada por los desplazamientos nucleares de los iones. Debido a que el campo eléctrico rompe la simetría del cristal, la separación de los modos LO-TO no puede ser calculada directamente, siendo solamente obtenidos los modos TO mediante el método estándar [151]. Por lo tanto, una caracterización completa de la dinámica de red de los hidruros bajo estudio requiere del conocimiento del tensor dieléctrico macroscópico $\varepsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$ y de las cargas efectivas de Born $Z_{\alpha\beta}^*(i)$ para cada ión i , las cuales determinan la contribución no analítica a la matriz dinámica en el límite de longitud de onda larga ($q \rightarrow 0$) y describen el acoplamiento entre los modos ópticos y el campo eléctrico responsable

de su separación [24, 152, 153].

El tensor de cargas efectivas de Born $Z_{\kappa,\alpha\beta}^*$ es el coeficiente de proporcionalidad de orden lineal que relaciona la polarización por celda unitaria κ creada a lo largo de la dirección α y el desplazamiento de los iones a lo largo de la dirección β , bajo un campo eléctrico cero. La matriz responsable de la separación de los modos LO-TO está dada por:

$$\Delta D_{ij,\alpha\beta}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon^\infty V \sqrt{M_i M_j}} \frac{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{Z}_i^*)_\alpha (\mathbf{q} \cdot \mathbf{Z}_j^*)_\beta}{|\mathbf{q}|^2}, \quad (5.1)$$

donde \mathbf{q} es un vector de onda del espacio recíproco, ε^∞ es la función dieléctrica macroscópica, V es el volumen de la celda primitiva unitaria, M_i y Z_i^* son la masa y el tensor de cargas efectivas de Born para cada i -ésimo ión, respectivamente [143, 152]. Estas cargas efectivas de Born deben mantener la condición de neutralidad de carga, por medio de la regla:

$$\sum_{\kappa} Z_{\kappa,\alpha\beta}^* = 0, \quad (5.2)$$

por lo tanto, la suma de las cargas efectivas de Born en todos los iones en una celda se deben anular elemento por elemento [152].

Actualmente, una aproximación perturbativa para obtener estas cantidades no está implementada en el esquema de bases mezcladas. En esta tesis se utilizó un método alternativo para extraer la parte no analítica de los cálculos para puntos \mathbf{q} muy cercanos al centro de la BZ a lo largo de tres diferentes direcciones en el espacio recíproco. Por medio de este procedimiento todos los elementos de la matrices de los tensores dieléctrico y de cargas efectivas de Born pueden ser determinadas a excepción de un único factor de escala, debido a que sólo las razones $Z^*/\sqrt{\varepsilon^\infty}$ entran en la expresión de la matriz dinámica (ver ecuación 5.1) [154, 155].

5.2.1 Dispersiones y densidades de estados fonónicos

Para poder estudiar la evolución de la dinámica de red de los sistemas propuestos en función del contenido de metal alcalino-térreo, en esta sección se presentan las dispersiones y las densidades de estados fonónicos (PDOS) para las aleaciones $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$ (Fig. 5.1), $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ (Fig. 5.2) y $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$ (Fig. 5.3) obtenidas bajo los esquemas estático y a 0 K.

A la fecha, no se han reportado resultados experimentales sobre propiedades vibracionales para el NaH y el KH, lo anterior debido a que éstos se disocian completamente antes de fundirse al tratar de realizar mediciones con dispersión inelástica de neutrones [156]. De los sistemas estudiados en esta tesis, únicamente para el LiH se encuentran estudios experimentales disponibles [157–160], a pesar

de las dificultades que presenta su manejo debido a su alta reactividad [161]. En la Fig. 5.1 (a) se comparan nuestros cálculos con los resultados experimentales reportados para el LiH [157], observando un muy buen acuerdo entre ellos, lo cual arroja confiabilidad sobre la metodología utilizada en la presente tesis.

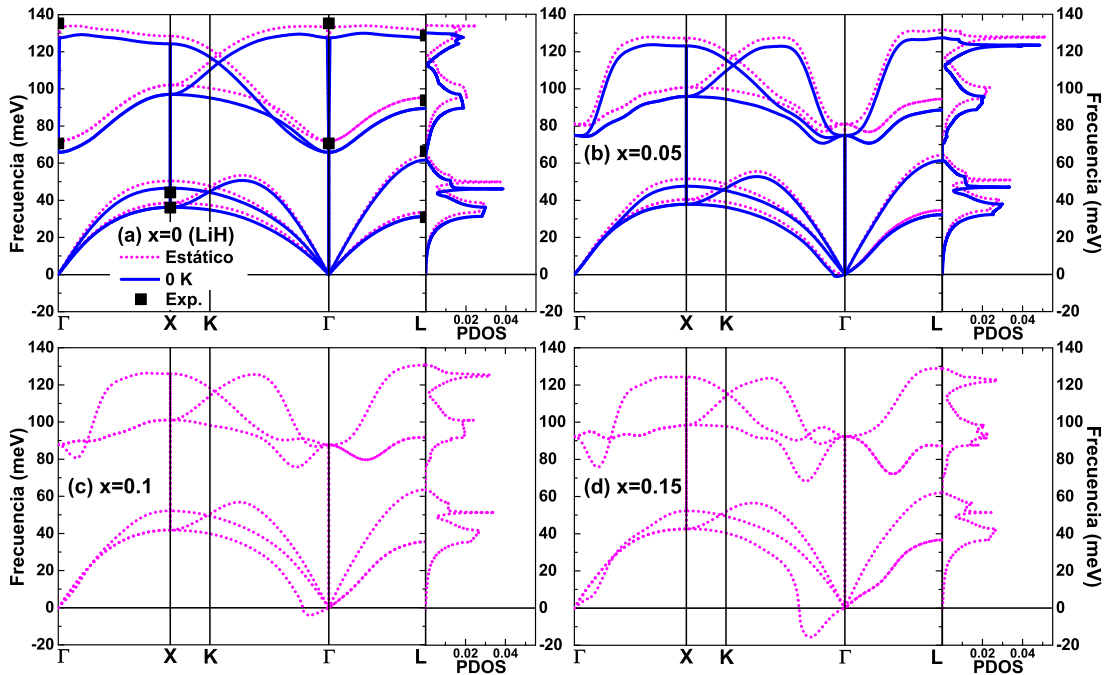


Figura 5.1: Evolución de las dispersiones y las densidades de estados fonónicos para la aleación $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$ en el rango de contenido de berilio estudiado bajo los esquemas estático y a 0 K. Datos experimentales obtenidos de la Ref. [157].

En la Tabla 4.1 se presentan las separaciones LO-TO obtenidas para los hidruros prístinos tanto en el esquema estático como a 0 K, así como datos reportados en la literatura [143, 156–160]. Esta información muestra una evidente reducción de los rangos energéticos de las regiones ópticas y acústicas con el aumento del número atómico del metal alcalino.

Tabla 5.1: Separación LO-TO de los hidruros prístinos calculados en esta tesis y datos reportados en la literatura: (a) experimental para el LiH [157–160] y teóricos para (b) NaH [143] y KH [156].

| Hidruro metálico | Separación LO-TO estático (meV) | Separación LO-TO 0 K (meV) | Separación LO-TO reportes previos (meV) |
|------------------|---------------------------------|----------------------------|---|
| LiH | 61.49 | 61.69 | 63.61 ^a |
| NaH | 50.78 | 51.49 | 48.85 ^b |
| KH | 39.93 | 40.63 | 37.28 ^c |

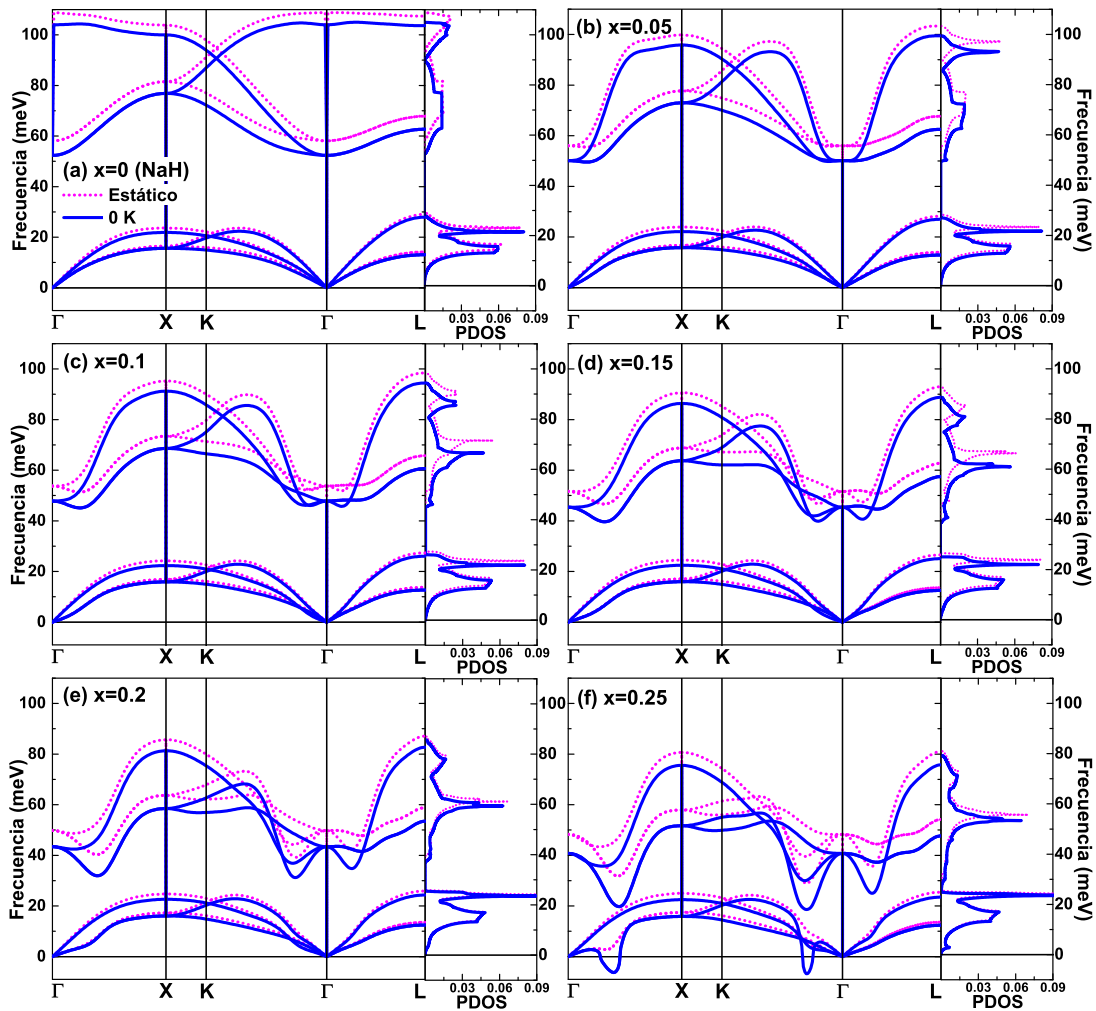


Figura 5.2: Dispersiones y densidades de estados fonónicos calculadas para la aleación $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ a diferentes concentraciones de magnesio bajo los esquemas estático y a 0 K.

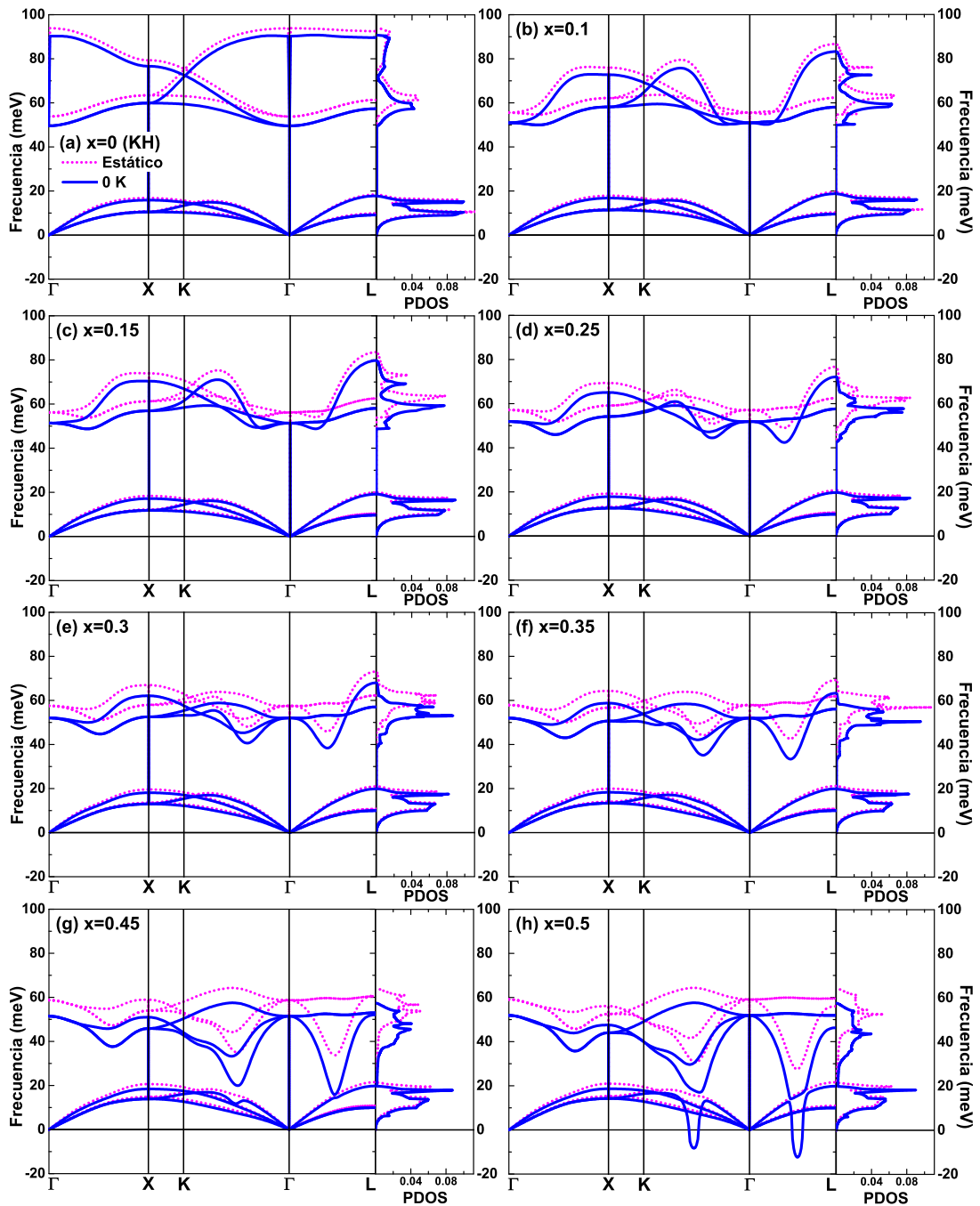


Figura 5.3: Dispersiones y densidades de estados fonónicas obtenidas bajo los esquemas estático y a 0 K para la aleación $K_{1-x}Ca_xH$ en el rango completo de contenido de calcio analizado.

En general, a diferencia de las propiedades electrónicas, en las propiedades dinámicas presentadas se puede apreciar que el efecto de la ZPE es más notable. Los espectros fonónicos calculados bajo el esquema a 0 K son más suaves (es decir, tienen frecuencias más bajas) que aquellos calculados bajo el esquema estático. En los tres sistemas bajo estudio y para todo el rango de concentraciones de cada uno de ellos, este efecto es menos dramático en las ramas acústicas, en comparación con las ramas ópticas. Este comportamiento está principalmente relacionado con el aumento del parámetro de red de equilibrio (expansión de celda) encontrado al incluir la ZPE en los cálculos estructurales, como se mostró en el capítulo anterior; ya que a mayores volúmenes, menores son las frecuencias de vibración. Por otro lado, la ZPE es proporcional a las frecuencias obtenidas bajo el esquema estático (ver ecuación (3.59)), las cuales se hacen más suaves conforme el contenido de metal aleante se incrementa, por lo tanto la contribución de la ZPE a la energía estática se reduce. En consecuencia, como se observó en las Figs. 4.1 y 4.2, las curvas de energía de los esquemas estático y a 0 K, se acercan cada vez más entre ellas con el incremento de x .

En todas las dispersiones fónicas obtenidas, para los tres sistemas, la región de frecuencias ópticas está relacionada con modos vibracionales del hidrógeno. En el caso de los hidruros prístinos, los modos fonónicos ópticos están completamente separados de los acústicos, los cuales corresponden a vibraciones de los átomos metálicos: Li, Na, K, respectivamente. En el LiH (Fig. 5.1 (a) PDOS), esta separación es pequeña con respecto a los otros dos sistemas bajo estudio (estático= 7.56 meV, 0 K= 4.16 meV) debido a la gran similitud entre los iones de hidrógeno y litio. Por otro lado, el NaH (Fig. 5.2 (a)) y el KH (Fig. 5.3 (a)) presentan una separación entre los modos ópticos y acústicos mucho mayor (estático= 29.05 meV, 0 K= 24.46 meV y estático= 35.42 meV, 0 K= 31.78 meV, respectivamente). Esto se debe a la gran diferencia entre las masas del hidrógeno y el metal (Na, K).

Con relación a cada una de las aleaciones, la región de modos acústicos corresponden a las vibraciones del pseudo-átomo correspondiente; los cuales no sufren cambios significativos en el rango de frecuencias con el incremento del contenido de metal alcalino-térreo. A diferencia, las regiones ópticas de los espectros fonónicos presentan una notoria reducción energética que en las tres aleaciones, fácilmente distinguible en las PDOS. Este comportamiento fonónico se debe a la creciente metalización del sistema con el incremento de la concentración del metal alcalino-térreo, observada en el capítulo anterior, ya que el subsecuente apantallamiento electrónico reduce las frecuencias vibracionales del hidrógeno. Dicho apantallamiento electrónico también genera que no exista separación LO/TO en el punto de alta simetría Γ en las dispersiones fonónicas obtenidas para las aleaciones propuestas, lo cual es un indicativo de la pérdida del carácter semiconductor de

los sistemas. La ausencia de la separación LO/TO en el punto Γ también es una característica de los sistemas metálicos [118,162].

En los tres sistemas bajo estudio, anomalías en los espectros fonónicos empiezan a formarse con la presencia del metal alcalino-térreo y se hacen más notorias a medida que aumenta x . Todas las anomalías fonónicas se originan en las ramas ópticas del hidrógeno, que para evitar cruces con las ramas acústicas de igual simetría (los cuales están prohibidos), producen anomalías similares en estas últimas. Como puede observarse, estas anomalías se presentan en regiones específicas de la BZ, en particular las direcciones de alta simetría Γ -X, Γ -L y K- Γ ; las cuales llegan a inducir frecuencias imaginarias a partir de cierta x para cada aleación, lo que significa que el sistema es dinámicamente inestable.

En el caso de $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$ (Fig. 5.1), bajo el esquema a 0 K estas anomalías fonónicas generan frecuencias imaginarias apenas perceptibles en el camino de alta simetría K- Γ al introducir 5% de berilio en el hidruro (Fig. 5.1 (b)). A concentraciones mayores a 5%, el sistema es dinámicamente inestable incluso en el esquema estático (Fig. 5.1 (c-d)), por lo que el cálculo bajo el esquema a 0 K no es posible de llevarse a cabo. En el sistema $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ (Fig. 5.2), frecuencias imaginarias se hacen presentes en las direcciones de alta simetría Γ -X y K- Γ bajo el esquema a 0 K a partir de una concentración de 0.25 de magnesio (Fig. 5.2 (f)). Para concentraciones mayores a 25%, bajo el esquema estático, el sistema es dinámicamente inestable (dispersiones fonónicas para estos casos no se presentan en esta tesis). Finalmente, en el $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$ (Fig. 5.3), se encontraron frecuencias imaginarias a partir de una concentración de 50% de calcio en las direcciones de alta simetría K- Γ y Γ -L bajo el esquema a 0 K. De igual modo que en los casos anteriores, a concentraciones mayores el sistema es dinámicamente inestable aún bajo el esquema estático.

Debido a estos resultados vibracionales, el estudio de las propiedades de cada sistema propuesto se reduce a un rango específico de concentraciones límite de metal aleante en el cual la aleación permanece estable: $x \leq 0.05$ para $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$, $x < 0.25$ para $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y $x < 0.5$ para $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$. Como podemos observar en las dispersiones fonónicas, a medida que aumenta el número atómico del metal alcalino, el rango de estabilidad se hace mayor al incorporar al hidruro su respectivo metal alcalino-térreo. En general, se puede concluir que la inclusión del metal aleante en el sistema conduce a una reducción de las frecuencias vibracionales, la cual lleva a una desestabilización del hidruro hasta cierta concentración donde el sistema es completamente inestable. Esta desestabilización podría incrementar la desorción de hidrógeno y reducir la temperatura de deshidrogenación, como se muestra en la sección 5.3.2.

5.3 Propiedades termodinámicas

En esta sección se presentan las propiedades termodinámicas calculadas para los tres sistemas propuestos a diferentes temperaturas en cada una de las concentraciones dentro de su respectivo rango de estabilidad. Como se mencionó previamente, para el NaH y el KH no existen reportes experimentales que permitan acreditar la confiabilidad de las propiedades vibracionales obtenidas con el método de cálculo empleado en esta tesis. Por esta razón se han calculado, bajo la aproximación cuasi-armónica (QHA), tres propiedades termodinámicas: coeficiente de expansión térmica, entropía y capacidad calorífica vibracionales. Esto para poder tener un punto de comparación con datos experimentales disponibles en la literatura.

5.3.1 Curvas de energía libre

Como primer paso en el cálculo de las propiedades termodinámicas, se generaron las curvas de energía libre de Helmholtz $F(V, T)$ a diferentes temperaturas para cada uno de los hidruros y sus respectivas aleaciones. Cada uno de los puntos de estas curvas fueron obtenidos a partir de las dispersiones y densidades de estados fonónicas calculados bajo el esquema estático para cada volumen graficado, haciendo uso de las ecuaciones (3.57 y 3.58).

En la Fig. 5.4 se muestran las curvas de energía libre, para diferentes temperaturas, calculadas para cada uno de los hidruros prístinos, donde las líneas negras continuas pasan por los puntos mínimos correspondientes a los volúmenes de equilibrio de cada una de ellas. Como era de esperarse, se observa que el volumen de equilibrio para cada sistema aumenta conforme la temperatura se incrementa. En el caso de LiH (Fig. 5.4 (a)), se encontró una temperatura límite de 800 K, ya que a temperaturas mayores el sistema se vuelve dinámicamente inestable, mientras que para el NaH (Fig. 5.4 (b)) y el KH (Fig. 5.4 (c)), se encontró una temperatura límite de 600 K. Las temperaturas límite encontradas son menores a las temperaturas de deshidrogenación de los sistemas prístinos (993 K para LiH, 698 K para NaH y 690 K para KH [82]), indicando que los efectos anarmónicos se vuelven más importantes a altas temperaturas, los cuales caen fuera del campo de acción de la aproximación cuasi-armónica. Sin embargo, los resultados obtenidos para las aleaciones nos darán una clara idea de como se comportan estos límites en función de la concentración.

Siguiendo la misma metodología empleada para el cálculo de las energías libres a diferentes temperaturas de los hidruros metálicos alcalinos, se obtuvo una temperatura límite para cada una de las concentraciones de las aleaciones propuestas, según su respectivo rango de estabilidad. Estas curvas no se presentan en esta tesis, sin embargo en cada una de ellas se observa el mismo comportamiento del

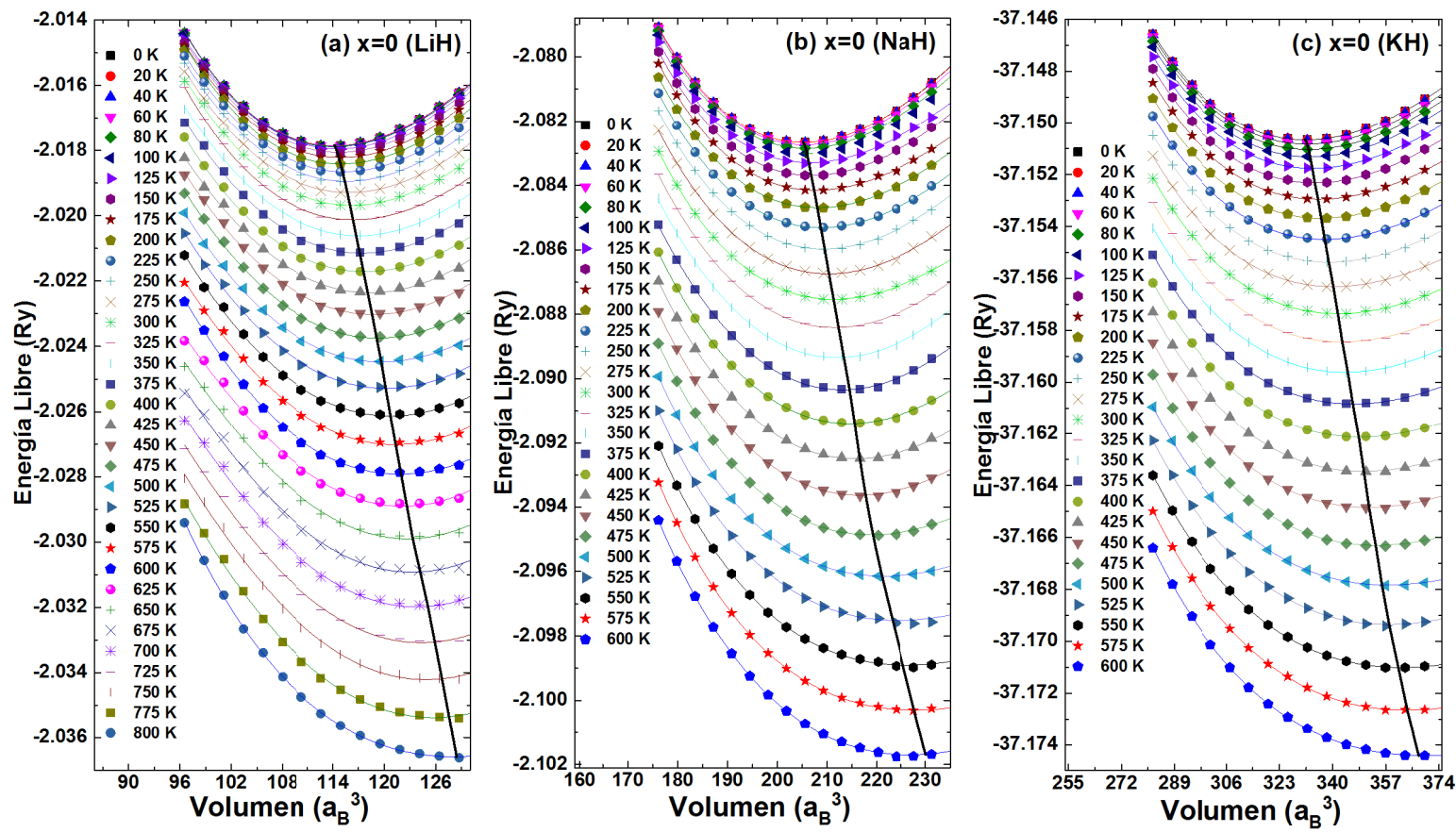


Figura 5.4: Curvas de energía libre a diferentes temperaturas obtenidas para los hidruros prístinos: (a) LiH, (b) NaH y (c) KH. Las líneas negras marcan los volúmenes mínimos de cada curva.

volumen de equilibrio con respecto al aumento de la temperatura, el cual también se incrementa hasta alcanzar un límite donde el sistema es dinámicamente inestable.

5.3.2 Coeficientes de expansión térmica

Una vez calculadas las series completas de curvas de energía libre, se obtuvo la evolución de los parámetros de red optimizados, a_0 , en función de la temperatura de cada aleación en su respectivo rango de concentraciones de estabilidad, como se muestra en las Fig. 5.5(a,c,e). Para cada una de las concentraciones x , las propiedades vibracionales calculadas (no incluidas en esta tesis) muestran frecuencias imaginarias en volúmenes expandidos específicos. Ya que el volumen de los sistemas se expande cuando la temperatura aumenta, es posible identificar una temperatura crítica para cada concentración donde la aleación es dinámicamente inestable.

En el caso de LiH prístino (Fig. 5.5 (a)), los a_0 calculados están en buen acuerdo con reportes experimentales previos [163]. La aleación $\text{Li}_{0.95}\text{Be}_{0.05}\text{H}$ llega a una temperatura límite de 800 K al igual que el LiH. Para el NaH (Fig. 5.5 (c)) a una temperatura de 300 K, nuestro cálculo arroja un parámetro de red de equilibrio a_0 de 9.45 u.a., el cual está en buen acuerdo con reportes teóricos previos [122,143] a la misma temperatura y es 1.8% mayor que el parámetro experimental ($a_0 = 9.28$ u.a., obtenido a 298 K) [144]. La aleación $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ muestra una disminución de las temperaturas límite con el incremento del contenido de magnesio, yendo desde 600 K ($x = 0$) hasta 300 K ($x = 0.2$). Finalmente, para la aleación $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$ (Fig. 5.5 (e)) se observa, de igual manera, una reducción de las temperaturas límite, que van desde 600 K ($x = 0$) hasta 100 K ($x = 0.45$). De estos resultados se puede concluir que las temperaturas de deshidrogenación de los hidruros alcalinos pueden experimentar una reducción importante con el aumento del contenido de su respectivo metal alcalino-térreo.

A partir de los parámetros de red de equilibrio calculados a diferentes temperaturas, se obtuvieron los coeficientes de expansión térmica (α) (ver ecuación 3.61) mostrados en la Fig. 5.5(b,d,f). Los coeficientes de expansión térmica calculados para el LiH prístino (Fig. 5.5 (b)) están en buen acuerdo con datos experimentales reportados [164]. Mientras que los coeficientes del NaH prístino están en buen acuerdo con cálculos previos [122] y con reportes experimentales a bajas temperaturas ($\alpha(10^{-5}K^{-1}) = 6.04$, en el rango de temperatura: 293-473 K [142]). En todos los casos, los coeficientes de expansión térmica tienen el mismo comportamiento, ya que aumentan a medida que la temperatura se incrementa, confirmando la tendencia de expansión del cristal. Mientras que con el aumento del contenido de metal aleante, se encuentra un incremento de α , el cual es más notorio a altas temperaturas.

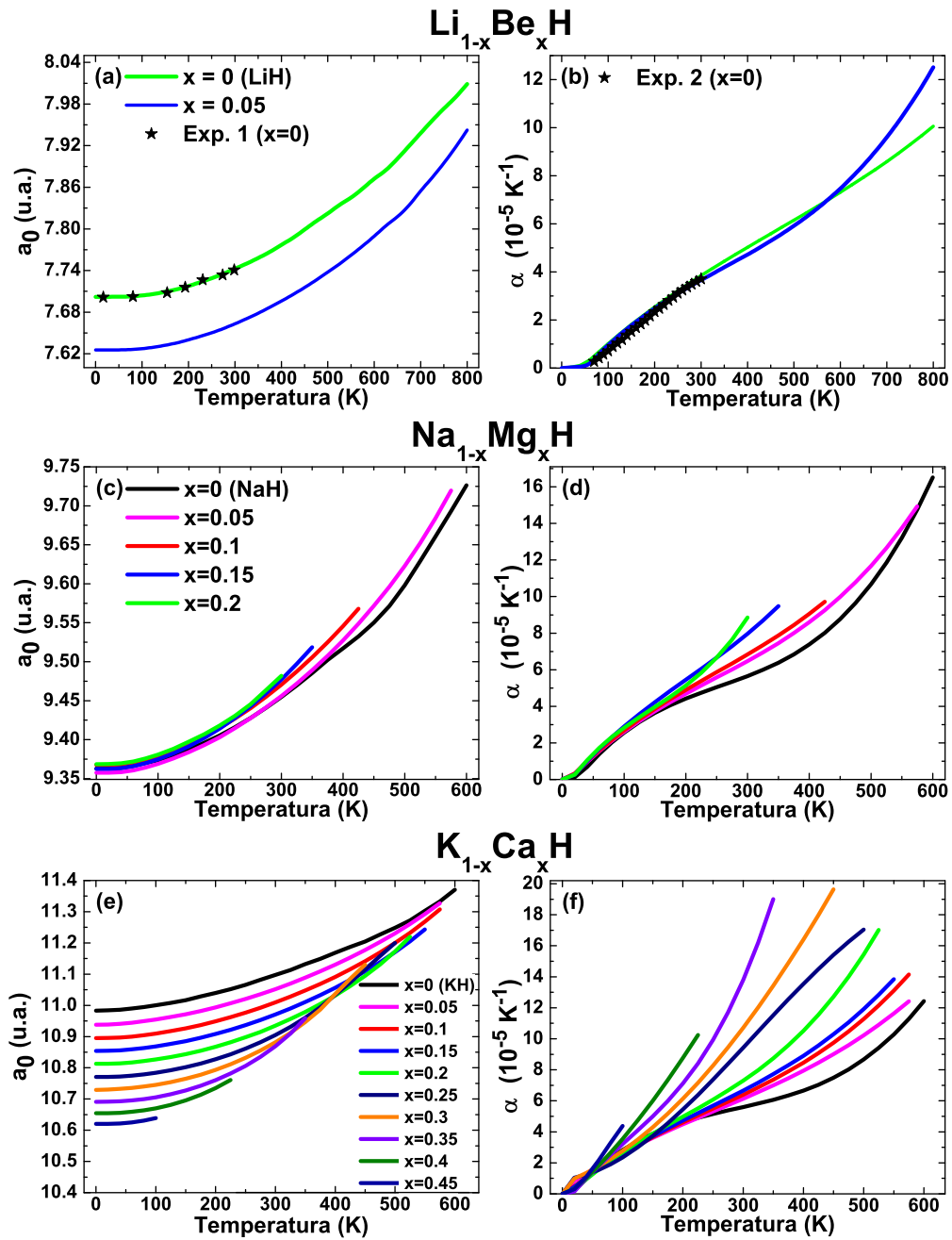


Figura 5.5: Parámetros de red optimizados (a,c,e) y coeficientes de expansión térmica (b,d,f) *vs* temperatura para diferentes concentraciones de metal alcalino-térreo de las aleaciones: $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$, $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$. Datos experimentales del LiH tomados de las Refs. (1) [163] y (2) [164].

5.3.3 Capacidad calorífica y entropía vibracionales

La capacidad calorífica a presión constante, C_P , y la entropía vibracionales, S , a diferentes temperaturas pueden ser calculadas a partir de las dispersiones y densidades de estados fonónicos de un sistema por medio de las ecuaciones (3.63 y 3.64), respectivamente. En la Fig. 5.6 presentamos las C_P y S calculadas en función de la temperatura de las aleaciones bajo estudio en todos sus respectivos rangos de concentraciones donde los sistemas permanecen estables.

Como se puede observar, las C_P calculadas para los hidruros prístinos a bajas temperaturas menores a 300 K se encuentra en buen acuerdo con datos experimentales reportados previamente [165–168]. Para temperaturas mayores a 500 K nuestros resultados subestiman los valores experimentales. Esto se debe a que la QHA no toma en cuenta efectos anarmónicos que a altas temperaturas se vuelven significativos. En las tres aleaciones se observa el mismo comportamiento de C_P , el cual se incrementa al aumentar la temperatura y también al aumentar el contenido de metal alcalino-térreo.

Con respecto a las S calculadas para los hidruros prístinos, éstas muestran buen acuerdo con datos experimentales previos [166, 169, 170]. En las tres aleaciones S aumenta con el incremento de la temperatura, lo cual es de esperarse ya que la entropía es una medida del desorden en el sistema. A diferencia de la C_P , S no muestra cambios significativos con el aumento del contenido alcalino-térreo en el hidruro; a excepción del sistema $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ (Fig. 5.6 (d)) donde se nota un leve aumento de S con el incremento de la concentración de magnesio. Cabe mencionar que la entropía configuracional no está incluida en este análisis.

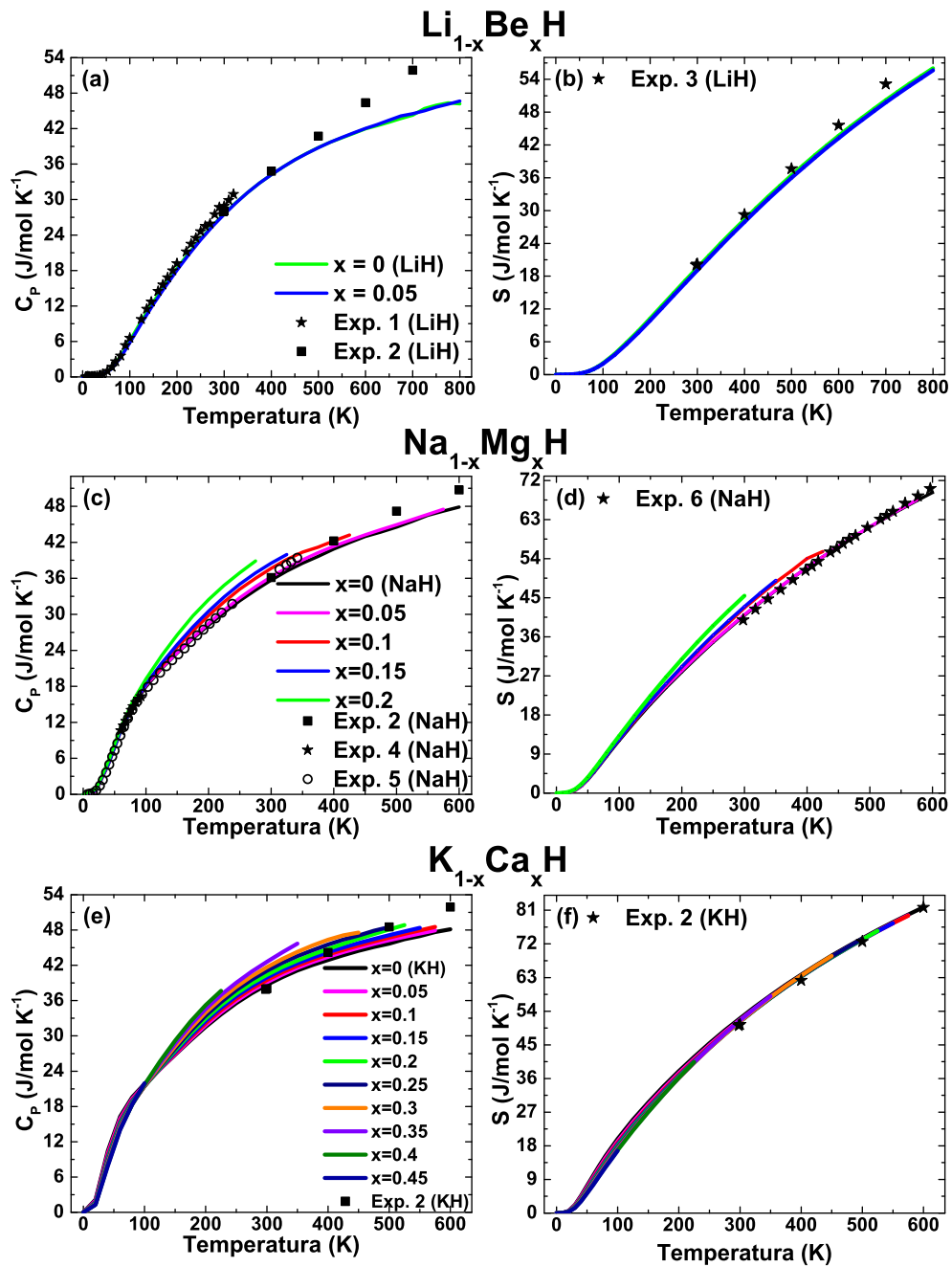


Figura 5.6: Capacidades caloríficas a presión constante, C_p , (a,c,e) y entropías vibracionales, S , (b,d,f) vs temperatura para los rangos respectivos de contenido de metal aleante de los sistemas: $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$, $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ y $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$. Los datos experimentales fueron tomados de las Refs. (1) [165], (2) [166], (3) [169], (4) [167], (5) [168] y (6) [170].

Conclusiones

En esta tesis se desarrolló un estudio sistemático del efecto del dopaje electrónico en la estabilidad de hidruros metálicos alcalinos dopados con metales alcalino-térreos tomando en cuenta las contribuciones de la energía del punto cero (ZPE) del cual se ha llegado a las presentes conclusiones generales.

- En las estructuras de bandas electrónicas calculadas se encuentra una metalización de los hidruros conforme el contenido de metal alcalino-térreero aumenta.
- La inclusión del metal alcalino-térreo en el hidruro conduce a una redistribución de carga electrónica en las zonas intersticiales del sistema, proveniente de la formación de incipientes enlaces metálicos.
- La inclusión del metal-alcalino térreo en el hidruro conlleva a una reducción de las frecuencias fonónicas y a la formación de anomalías en los espectros de dispersión, lo cual indica una desestabilización del sistema.
- Las anomalías fonónicas observadas provienen principalmente de los modos ópticos vibracionales del hidrógeno, que a su vez inducen anomalías en los modos acústicos de la misma simetría.
- Las anomalías fonónicas se tornan más evidentes conforme aumenta la concentración del metal aleante hasta llegar a una concentración límite en cada aleación, en la cual las dispersiones fonónicas presentan frecuencias imaginarias, indicando que el hidruro es dinámicamente inestable. De estos resultados se infiere que la aleación $\text{Li}_{1-x}\text{Be}_x\text{H}$ es estable hasta un contenido de berilio $x \leq 0.05$, en el caso del sistema $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{H}$ este límite se encuentra por debajo de una concentración de magnesio $x < 0.25$ y finalmente para $\text{K}_{1-x}\text{Ca}_x\text{H}$ se encuentra un límite de contenido de calcio $x < 0.5$.
- El origen microscópico de las inestabilidades dinámicas presentadas en las aleaciones está relacionado con la formación de superficies de Fermi centradas en ciertos puntos de alta simetría debido a la metalización del hidruro.

- De acuerdo a las propiedades termodinámicas obtenidas se puede concluir que las temperaturas límite dentro de las cuales cada aleación propuesta se mantiene estable disminuyen conforme aumenta el contenido de metal alcalino-térreo.
- Los resultados obtenidos en esta tesis muestran fuertes fundamentos teóricos para afirmar que la formación de aleaciones de hidruros alcalinos convencionales con metales alcalino-térreos puede favorecer el proceso de deshidrogenación. Esto es consecuencia de la desestabilización que sufren los hidruros prístinos con el dopaje electrónico conllevando a menores temperaturas de deshidrogenación.

Por lo tanto, se propone a la comunidad científica corroborar nuestros resultados. Por un lado, a los investigadores teóricos se hace la propuesta de probar las principales conclusiones de este trabajo con otros códigos, metodologías y aproximaciones. Por otro lado, a los investigadores experimentales se invita al desarrollo y síntesis de estos sistemas. Para de este modo dar un sustento completo a la utilización de los materiales propuestos a un nivel aplicado que pueda llegar a tener un impacto en la economía por medio de la aplicación industrial.

Producción científica de este trabajo

Publicaciones

- Olea Amezcua M.A., Rivas Silva J.F., de la Peña Seaman O., Heid R., Bohnen K.P. “*Effects of electron doping on the stability of the metal hydride NaH*”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **29** 145401 (2017). (**publicado**)
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa5e93>
- Olea Amezcua M.A., de la Peña Seaman O., Heid R. “*Enhancement of electron-phonon coupling on alkali hydrides: a first principles study*”, *Physical Review Materials*. (**en preparación**)

Participación en congresos

Los resultados obtenidos en esta tesis se han presentado en diversos congresos a continuación enlistados:

- *Effects of the electron doping in the stability of the metal hydride NaH.*
Olea Amezcua M.A., Rivas Silva J.F., de la Peña Seaman O., Heid R., Bohnen K.P., *XXIII International Material Research Congress 2014*, 17–21 de Agosto de 2014, Cancún, Quintana Roo, México. (póster)
- *Efectos del dopaje electrónico en la estabilidad del hidruro metálico NaH.*
Olea Amezcua M.A., Rivas Silva J.F., de la Peña Seaman O., Heid R., Bohnen K.P., *LXVII Congreso Nacional de Física*, 5–10 de Octubre de 2014, Mazatlán, Sinaloa, México. (plática)
- *Effects of the electron doping in the stability of the metal hydride NaH.*
Olea Amezcua M.A., Rivas Silva J.F., de la Peña Seaman O., Heid R., Bohnen K.P., *APS March Meeting 2015*, 2–6 de Marzo de 2015, San Antonio, Texas, E.U.A. (plática)

- *Stability of alkali-metal hydrides: effects of n-type doping.*

Olea Amezcua M.A., Rivas Silva J.F., de la Peña Seaman O., Heid R., Bohnen K.P., *APS March Meeting 2016*, 14–18 de Marzo de 2016, Baltimore, Maryland, E.U.A. (plática)

- *Estabilidad de hidruros de metales alcalinos: efectos del dopaje tipo-n.*

Olea Amezcua M.A., Rivas Silva J.F., de la Peña Seaman O., Heid R., Bohnen K.P., *LIX Congreso Nacional de Física* 2–7 de Octubre de 2016, León, Guanajuato, México. (plática)

Referencias

- [1] P. Jena, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 206-211 (2011).
- [2] A. Züttel, L. Schlapbach, *Nature* **414**, 353 (2001).
- [3] R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, Ed. 57, Boca Raton (1976).
- [4] A. Züttel, *Naturwissenschaften* **91**, 157 (2004).
- [5] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, *Catal. Today* **120**, 246 (2007).
- [6] L. Klebanoff, *Hydrogen Storage Technology: Materials and Applications*. CRC Press: Taylor & Francis Group, Florida, E.U.A., 2013.
- [7] EvoBus GmbH: <https://www.evobus.com/en/>.
- [8] T.R. Ralph, *Platinum Metals Rev.* **41**, 102 (1997).
- [9] A. Biyikoglu, *Int. J. Hydrogen Energy* **30**, 1181 (2005).
- [10] P. Costamagna, S. Srinivasan, *J. Power Sources* **102**, 242 (2001).
- [11] KIT's H2 Shuttle Buses, Karlsruhe Institute of Technology: <https://www.kit.edu/cooperate/9099.php>.
- [12] Office of Energy Efficiency and Renewable Energy: <http://energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells>.
- [13] G. Severa, E. Rönnebro, C. Jensen, *Chem. Commun* **46**, 421 (2010).
- [14] J. Graetz, *ISRN Materials Science* **2012**, 863025 (2012).
- [15] Pragma Industries: <http://www.pragma-industries.com>.
- [16] Fuel Cells Etc: <http://www.fuelcellsetc.com>.
- [17] A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, (2008).

- [18] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [19] O. De la Peña-Seaman, R. de Coss, R. Heid, K.P. Bohnen, *Phys. Rev. B* **79**, 134523 (2009).
- [20] B. Meyer, F. Lechermann, C. Elsässer, M. Fähnle, FORTRAN90 Program for Mixed-Basis Pseudopotential Calculations for Crystals, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart (unpublished).
- [21] R. Heid, K.P. Bohnen, *Phys. Rev. B* **60**, 3709 (1999).
- [22] R. Heid, K.P. Bohnen, K.M. Ho, *Phys. Rev. B*, **57**, 7407 (1998).
- [23] S. Baroni, P. Gyannozzi, A. Testa, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1861 (1987).
- [24] P. Gyannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, *Phys. Rev. B* **43**, 7231 (1991).
- [25] S.G. Louie, K.M. Ho, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **19**, 1774 (1979).
- [26] S. Baroni, P. Gyannozzi, E. Isaev, *Rev. Mineral. Geochem.* **71**, 39 (2010).
- [27] F. London, *Z. Phys. Chem.* **11**, 222 (1930).
- [28] J. Yung, A. Sudik, C. Wolverton, D.J. Siegel, *Chem. Soc. Rev.* **39**, 656 (2010).
- [29] Y. Nechaev, O. Alexeeva, *Int. J. Hydrogen Energy* **28**, 1433 (2003).
- [30] F. Darkim, J. Vermesse, P. Malbrunot, D. Levesque, *J. Chem. Phys.* **110**, 4020 (1999).
- [31] B.C. Hathorn, B.G. Sumpter, D.W. Noid, *Phys. Rev. A* **64**, 022903 (2001).
- [32] J.S. Arellano, L.M. Molina, A. Rubio, J.A. Alonso, *J. Chem. Phys.* **112**, 8114 (2000).
- [33] <http://www.coulomb.univ-montp2.fr/perso/lucyna.firlej/research.html>
- [34] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **402**, 276 (1999).
- [35] M.P. Suh, H.J. Park, T.K. Prasad, D.W. Lim, *Chem. Rev.* **112**, 782 (2012).
- [36] I.A. Ibarra, S. Yang, X. Lin, A.J. Blake, P.J. Rizkallah, H. Nowell, D.R. Allan, N.R. Champness, P. Hubberstey, *Che. Commun.* **47**, 8304 (2011).
- [37] H. Furukawa, M.A. Miller, O.M. Yaghi, *J. Mater. Chem.* **17**, 3197 (2007).
- [38] O. Hubner, A. Gloss, M. Fichtner, W. Klopper, *J. of Phys. Chem. A* **108**, 3019 (2004).

- [39] M. Felderhoff, C. Weidenthaler, R. von Helmolt, U. Eberle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2643 (2007).
- [40] Y. Zhao, Y. Kim, H. Dillon, C. Heben, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 155504 (2005).
- [41] Q. Sun, Q. Wang, P. Jena, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 14582 (2005).
- [42] K. M. Thomas, *Catal. Today* **120**, 389 (2007).
- [43] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [44] X.R. Zhang, D.P. Cao, J.F. Chen, *J. of Phys. Chem. B* **107**, 4942 (2003).
- [45] F.L. Darkrim, D. Levesque, *J. Chem. Phys.* **109**, 4981 (1998).
- [46] F.L. Darkrim, D. Levesque, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6773 (2000).
- [47] E. Poirier, R. Chahine, P. Benard, D. Cossement, L. Lafi, E. Melancon, T.K.Bose, S. Desilets, *Applied Physics A* **78**, 961 (2004).
- [48] H. Gao, X.B. Wu, J.T. Li, G.T. Wu, J.Y. Lin, K. Wu, D.S. Xu, *Applied Physics Letters* **83**, 3389 (2003).
- [49] L.P. Ma, Z.S. Wu, J. Li, E.D. Wu, W.C. Ren, H.M. Cheng, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 2329 (2009).
- [50] D. Saha, S. Deng, *Carbon* **48**, 3471 (2010).
- [51] H. Kabbour, T.F. Baumann, J.H. Satcher, A. Saulnier, C.C. Ahn, *Chem. Mater.* **18**, 6085 (2006).
- [52] T.K. Nielsen, M. Polanski, D. Zasada, P. Javadian, F. Besenbacher, J. Bystrzycki, J. Skibsted, T.R. Jensen, *ACS Nano* **5**, 4056 (2011).
- [53] J. Gao, P. Adelhem, M.H.W. Verkuijlen, C. Rongeat, M. Herric, P.J.M. van Bantum, O. Gutfleisch, A.P.M. Kentgens, K.P. de Jong, P.E. de Jongh, *J. Phys. Chem. C* **114** 4675 (2010).
- [54] R.D. Stephens, A.F. Gross, S.L.V. Atta, J.J. Vajo, F.E. Pinkerton, *Nanotechnology* **20**, 204018 (2009).
- [55] H. Kabbour, T.F. Baumann, J.H. Satcher, A. Saulnier, C.C. Ahn, *Chem. Mater.* **18**, 6085 (2006).
- [56] Z.S. Wu, G. Zhou, L.C. Yin, W. Ren, F. Li, H.M. Cheng, *Nano Energy* **1**, 107 (2012).
- [57] P.S. Rudman, G.D. Sandrock, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **12**, 271 (1982).

- [58] H. Wenzl, *Int. Mater. Rev.* **27**, 140 (1982).
- [59] J.M. Pasini, C. Corgnale, B.A. van Hassel, T. Motyka, S. Kumar, K.L. Simmons, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 9755 (2013).
- [60] K.H.J. Buschow, *Rep. Prog. Phys.* **40**, 1179 (1977).
- [61] W.E. Wallace, R.F. Karlicek, H. Imamura, *J. Phys. Chem.* **83**, 1708 (1979).
- [62] J.J. Reilly, R.H. Wiswall, *Inorg. Chem.* **13**, 218 (1974).
- [63] A. Zaluska, L. Zaluski, J. Ström-Olsen, P. Tessier, R. Schulz, *J. Alloys Compd.* **217**, 157 (1995).
- [64] S.K. Singh, K. Ramakrishna, A.K. Singh, O.N. Srivastava, *Int. J. Hydrogen Energy* **14**, 573 (1989).
- [65] S.K. Singh, M.V. Lototsky, O.N. Srivastava, *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 2971 (2007).
- [66] J. Zhang, D.W. Zhou, L.P. He, P. Peng, J.S. Liu, *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 32 (2009).
- [67] M. Yoshida, E. Akiba, *J. Alloys Compd.* **224**, 121 (1995).
- [68] J. Zhang, T.S. Fisher, P.V. Ramachandran, J.P. Gore, I. Mudawar, *J. Heat Transfer* **127**, 1391 (2005).
- [69] J. Voss, J.S. Hummelshoj, Z. Lodziana, T. Vegge, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 012203 (2009).
- [70] W. Grochala, P.P. Edwards, *Chem. Rev.* **104**, 1283 (2004).
- [71] H.W. Li, K. Kikuchi, K. Miwa, Y. Nakamori, S. Towata, S. Orimo, *Scripta Materialia* **57**, 679 (2007).
- [72] H.W. Li, K. Miwa, H. Ohba, T. Fujita, T. Sato, Y. Yan, S. Towata, M.W. Chen, S. Orimo, *Nanotechnology* **20**, 204013 (2009).
- [73] M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher, *J. Alloys Compd.* **356**, 418 (2003).
- [74] O.M. Lovvik, *Phys. Rev. B* **71**, 144111 (2005).
- [75] J. Graetz, J. Wegrzyn, J.J. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 17790 (2008).
- [76] R.S. Chellapa, D. Chandra, S.A. Gramsch, R.J. Hemley, J.F. Lin, Y. Song, *J. Phys. Chem. B* **110**, 11088 (2006).

- [77] A.V. Talyzin, B. Sundavist, *Phys. Rev. B* **70**, 180101 (2004).
- [78] T.N. Dymova, Y.M. Dergachev, V.A. Sokolov, N.A. Grechanaya, *Doklady Akademii Nauk SSSR* **224** 591 (1975).
- [79] D. Pukazhselvan, V. Kumar, S.K. Singh, *Nano Energy* **1**, 566 (2012).
- [80] A. Zaluska, L. Zaluski, J. Ström-Olsen, *J. Alloys Compd.* **298**, 125 (2000).
- [81] C.P. Baldé, B.P.C. Hereijgers, J.H. Bitter, K.P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6761 (2008).
- [82] L. George, S. Saxena, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 5454 (2010).
- [83] G. Brendel, E. Marlett, L. Neiblysky, *Inorg. Chem.* **17**, 3589 (1978).
- [84] B. Pfrommer, C. Elsässer, M. Fähnle, *Phys. Rev. B* **50**, 8 (1994).
- [85] C. Shang, M. Bououdina, A. Gou, *Mater. Transactions* **44**, 2356 (2003).
- [86] J. Yin, T. Yamada, O. Yoshinari, *Mater. Transactions* **42**, 712 (2001).
- [87] N. Hanada, T. Ichikawa, H. Fujii, *J. Phys. Chem. B* **109**, 7188 (2005).
- [88] A. Zaluska, L. Zaluski, J. Ström-Olsen, *J. Alloys Compd.* **288**, 217 (1999).
- [89] G. Liang, J. Hout, S. Boily, A. Van Neste, *J. Alloys Compd.* **292**, 247 (1999).
- [90] A. Maradudin, E. Montroll, G. Weiss, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation: Solid State Physics Supplement. Vol. 3.* Academic Press, New York, E.U.A., (1971).
- [91] Y. Song, J. Dai, R. Yang, *J. Phys. Chem. C* **114**, 11328 (2010).
- [92] Y. Song, Z. Guo, R. Yang, *Mat. Sci. Eng.* **A365**, 73 (2004).
- [93] Y. Song, Z. Guo, X. Shang, M. Bououdina, *Int. J. Hydrogen Energy* **29**, 73 (2004).
- [94] H. Hofmann, A. Neuy, A. Reiser, S. Wessel, *J. Alloys Compd.* **292**, 57 (1999).
- [95] J. Bobet, C. Even, Y. Nakamura, E. Akiba, *J. Alloys Compd.* **298**, 279 (2000).
- [96] C. Milanese, A. Girella, V. Berbenni, M. Villa, P. Matteazzi, *J. Alloys Compd.* **465**, 396 (2008).
- [97] Y. Song, Z. Guo, R. Yang, *Phys. Rev. B* **69**, 094205 (2004).

- [98] X.Q. Zeng, L.F. Cheng, J.X. Zou, W.J. Ding, H.Y. Tian, C. Buckley, *J. Appl. Phys.* **111**, 093720 (2012).
- [99] T.A. Maark, T. Hussain, R. Ahuja, *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 9112 (2012).
- [100] G. Sandroock, J. Reilly, J. Graetz, W.M. Zhou, J. Johnson, J. Wegrzyn, *Appl. Phys. A* **80**, 687 (2005).
- [101] J. Graetz, J.J. Reilly, V.A. Yartysb, J.P. Maehlenb, B.M. Bulychevc, V.E. Antonovd, B.P. Tarasove, I.E. Gabis, *J. Alloys Compd.* **509**, S517 (2011).
- [102] M.S. Dulya, B.M. Bulychev, B.P. Tarasov, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, 485 (2009).
- [103] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [104] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [105] V. Fock, *Z. Physik* **61**, 126 (1930).
- [106] L. Kantorovich, *Quantum theory of the solid state: an introduction*, Fundamental Theories of Physics, Kluwer Acad. Publ. Netherlands (2004).
- [107] L. H. Thomas, *Math. Proc. Cambridge* **23**, 542 (1927).
- [108] E. Fermi, *Acc. Naz. Lincei. Rend.* **6**, 602 (1927).
- [109] P. A. Dirac, *Math. Proc. Cambridge* **26**, 376 (1930).
- [110] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [111] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [112] J. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [113] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [114] J. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, F.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [115] A. Svane, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1148 (1990).
- [116] L. Hedin, *Phys. Rev.* **139**, A796 (1965).
- [117] M. Marsman, J. Paier, A. Stroppa, G. Kresse, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 064201 (2008).
- [118] J. Zhang, L. Zhang, T. Cui, Y. Niu, Z. He, Y. Ma, G. Zou, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 425218 (2007).

- [119] G.D. Barrera, D. Colognesi, P.C.H. Mitchell, A.J. Ramirez Cuesta, *Chem. Phys.* **317**, 119 (2005).
- [120] J. Zhang, L. Zhang, T. Cui, Y. Li, Z. He, Y. Ma, G. Zou, *Phys. Rev. B* **75**, 104115 (2007).
- [121] N. Novakovic, I. Radisavljevic, D. Colognesi, S. Ostojic, N. Ivanovic, *J. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 406211 (2007).
- [122] W. Yu, C. Jin, A. Kohlmeyer, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 086209 (2007).
- [123] R. Jaradat, M.A. Jafar, I. Abdelraziq, R. Khenata, D. Varshney, S.B. Omran, S. Al-Qaisi, *Phase Transitions*, 1 (2017).
- [124] A.H. Reshak, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 11946 (2013).
- [125] J. Hooper, P. Baettig, E. Zurek, *J. Applied Phys.* **111**, 112611 (2012).
- [126] X. Gonze, *Phys. Rev. A* **52**, 1086 (1995).
- [127] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, F. Deuticke, Leipzig (1937).
- [128] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [129] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. del Corso, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [130] I. Stich, R. Car, M. Parrinello and S. Baroni, *Phys. Rev. B* **39**, 4997 (1989).
- [131] Y. Saad, M.H. Schultz, *SIAM, J. Sci. and Stat. Comput.* **7** 856 (1986).
- [132] R.M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K. (2004).
- [133] C.E. Shannon, *Proc. Institute of Radio Engineers* **37**, 10 (1949).
- [134] C. Elsässer, N. Takeuchi, K.M. Ho, C.T. Chan, P. Braun, M. Fähnle, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 4371 (1990).
- [135] F.E. Harris, H.J. Monkhorst, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1026 (1969).
- [136] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [137] T. Frankcombe, *J. Alloys Compd.* **446**, 455 (2007).
- [138] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press/Geoffrey Cumberlege, Oxford, 1954.
- [139] F. Birch *J. Geophys. Res.* **57**, 22 (1952).

- [140] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **32**, 8412 (1985).
- [141] A.K.M.A. Islam, *Phys. Stat. Sol.(b)* **180**, 9 (1993).
- [142] V.G. Kuznetsov, M.M. Shkrabkina, *Zh. Strukt. Khim.* **3**, 553 (1962).
- [143] X. Ke, I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **71**, 024117 (2005).
- [144] S.J. Duclos, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff, *Phys. Rev. B* **36**, 7664 (1987).
- [145] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3570 (1932).
- [146] V.I. Zinenko, A.S. Fedorov, *Sov. Phys. Solid State* **36** 742 (1994).
- [147] M.J. van Setten, V.A. Popa, G.A. Wijs, G. Brocks, *Phys. Rev. B* **75**, 035204 (2007).
- [148] S. Lebegue, B. Arnaud, M. Alouani, P.E. Bloechl, *Phys. Rev. B* **67**, 155208 (2003).
- [149] Y. Kondo, K. Asaumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** 367 (1988).
- [150] T. Kelkar, S. Pal, D.G. Kanhere, *Chem. Phys. Chem* **9**, 928 (2008).
- [151] K. Kunc, R. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 406 (1982).
- [152] X. Gonze, C. Lee, *Phys. Rev. B* **55**, 10355 (1997).
- [153] R. Pick, M.H. Cohen, R.M. Martin, *Phys. Rev. B* **1**, 911 (1970).
- [154] R. Heid, K.P. Bohnen, D. Strauch, *Phys. Rev. B* **61**, 8625 (2000).
- [155] I. Yu. Sklyadneva, R. Heid, K.-P. Bohnen, V. Chis, V. A. Volodin, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, P. M. Echenique, E. V. Chulkov, *Phys. Rev. B* **86**, 094302 (2012).
- [156] G. Auffermann, G.D. Barrera, G. Corradi, D. Colognesi, A.J. Ramírez, M. Zoppi, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 5731 (2004).
- [157] G. Roma, C.M. Bertoni, S. Baroni, *Solid State Commun.* **98**, 203 (1996).
- [158] V.G. Plekhanov. *Phys. Rev. B* **51**, 8874 (1995).
- [159] A.S. Filler, E. Burnstein, *Bull. Am. Phys. Soc.* **5**, 198 (1960).
- [160] J.L. Verble, J.L. Warren, J.L. Yarnell, *Phys. Rev.* **168**, 980 (1968).
- [161] D. Laplaze, *J. Phys.* **37**, 1051 (1976).

- [162] M. Braden, W. Reichardt, Y. Sidis, Z. Mao, Y. Maeno, *Phys. Rev. B* **76**, 014505 (2007).
- [163] D.K. Smith, H.R. Leider, *J. Appl. Crystallogr.* **1**, 246 (1968).
- [164] B.W. James, H. Kheyrandish, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 6321 (1982).
- [165] B. Yates, G.H. Wostenholm, J.L. Bingham, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 1769 (1974).
- [166] M.W. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **9**, 1 (1998), *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, Ed. 4.
- [167] E. Sayre, J.J. Beaver, *J. Chem. Phys.* **18**, 584 (1950).
- [168] E.F. Westrum, G. Grenier, D.E. Levitin, *Determination of the low-temperature heat capacity and thermodynamic properties of certain substances*, University of Michigan Research Institute, Ann Arbor, Michigan (1958).
- [169] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, Ed. 3, VCH, New York (1995).
- [170] D.R. Stull, H. Prophet, *JANAF Thermochemical Tables*, Ed. 2, U.S. National Bureau of Standards, (1971).



BUAP

MEMORANDUM

| | |
|---------|--|
| Para: | Dr. Jorge Garza Olguín, (Presidente). Dr. Gregorio Hernández Cooletzi, (Secretario). Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez. Dra. Minerva González Melchor. Dr. Omar de la Peña Seaman. (Asesor) |
| De: | Dr. Felipe Pérez Rodríguez, Secretario Académico. |
| Asunto: | Se cita al examen de la M.C. Mónica Araceli Olea Amezcua (DCM). |
| Fecha: | Miércoles 28 de junio, 2017. |

Me permito informarles que el Comité Académico del IFUAP, los ha designado integrantes del Comité para el EXAMEN DE GRADO de Doctorado en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de Materiales) de la **M.C. Mónica Araceli Olea Amezcua**, con su tesis cuyo título es: *“Estudio del efecto de dopaje electrónico en la estabilidad de hidruros metálicos alcalinos”*. que presentará el día jueves 06 de julio de 2017 a las 12:00hrs. en el auditorio del IFUAP.

Dr. Felipe Pérez Rodríguez
Secretario Académico



Instituto de Física
“Ing. Luis Rivera
Terrazas”

Av. San Claudio esq. 18 sur, edif 110 A, B y C.
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01(222) 2295610, Fax: ext. 5611