



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Departamento de Física

Tesis Doctoral en Física

Estudio de Aleaciones Fe-Ti-Metal para el Almacenamiento de Hidrógeno

Jorge Mario Marchetti

Bahía Blanca

Argentina

2009



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Departamento de Física

Tesis Doctoral en Física

Estudio de Aleaciones Fe-Ti-Metal para el Almacenamiento de Hidrógeno

Jorge Mario Marchetti

Bahía Blanca

Argentina

2009

*La vida es una sola, las acciones dependen de nosotros
Si quieres que algo sea diferente, tienes que hacer vos la diferencia*

Papá, Mamás, hermanos, espero lograr hacer esa diferencia

Y si llego a ese punto, es gracias al apoyo de ustedes

Para los que hoy, lamentablemente, no están más conmigo físicamente.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a mis directores: Dra. Graciela Brizuela y al Dr. Alberto Somoza por permitirme desarrollar esta tesis y poder continuar con mi formación académica y personal. Muchas gracias por todo. Por entenderme, comprenderme y sobre todo respetar y alentar este trabajo sabiendo que estaba siendo llevado a cabo a en momentos complejos por cuestiones de tiempo y compromisos, sin embargo nunca desistieron dejaron de creer en mi.

Al Dr. Alfredo Juan. Alfredo, no tengo muchas palabras para poder expresar mi gratitud para con vos, me abriste las puertas de la investigación cuando era alumno aún de grado, creíste en mi y confiaste en mi, y siempre me has apoyado y comprendido. Tus comentarios y sugerencias científicas han sido un gran motor y ayuda para mi trabajo, sin embargo tus aportes personales, las charlas, los consejos me han ayudado a mi crecimiento personal. Muchas gracias por todo lo brindando, incluso cuando sabias que mi trabajo estaba condicionado por el tiempo, nunca dejaste de creer en mi. Muchas gracias por el apoyo, estímulo y aporte para mi vida futura.

A mi familia, mis padres y madres, si, tengo varios, la vida me ha dado un gran placer de tener más de una madre, aunque lamentablemente la vida ya se llevo a una, sin embargo agradezco el haberlas tenido porque siempre he (espero) aprendido algo de cada una de ellas, ya que mucho se puede y se aprende con solo mirar a los demás. A mi padre que trató, y trata, de entender que hago, muchas veces no debe tener idea de que es lo que hablo o para que sirve, pero igual, a veces, me entiende jejeje. Gracias papá y mamás (Billy, Zulema, Iris, Marcia).

A mis hermanos, Tulio, Fede, Allen. Algunos los tengo cerca y otros lamentablemente más lejos pero esa distancia es solo física, porque se que ellos están conmigo cuando los necesito y se que su presencia me acompaña, y que cuando necesito 5 minutos para charlar ellos están y esa ayuda es la que me ha permitido muchas veces el poder seguir.

Quiero agradecerle a Tito Errazu, mi director de la tesis de Ingeniería Química, quien cuando le planteé el hacer esta tesis me dijo que él estaba más que de acuerdo a que continúe mi crecimiento científico-personal sin nunca recriminarme ni cuestionarme mis tiempos, alentándome y apoyándome a poder proseguir. Muchas gracias Tito, porque confiaste en que mi trabajo para con vos no se veía perjudicado por mis otras tareas. Gracias, muchas gracias.

No quiero olvidarme de la Dr. González y la Dra Jasen quien mientras me encontraba lejos siempre tuvieron 5 minutos para ayudarme mediante un mail, quienes me han ayudado constantemente para lograr un mejor trabajo plasmado en esta tesis. Quienes debían estar cansadas de mis preguntas simples pero a veces medio complejas de materializar en un mail, pero siempre me enviaban una respuesta, incluso cuando no me entendía la pregunta recibía más sugerencias en función de todas las posibilidades.

A los que me alentaron creyendo en mí quiero decirles gracias por la confianza. A los que no creyeron que lo lograría o pensaron que sería un disparate, igual quiero decirles gracias, porque me han dado un gran motor para poder mostrarles que era posible. Que sólo se necesita fuerza y ganas, el resto se acomoda. Y lo digo por experiencia.

Al Departamento de Física y a la Universidad Nacional del Sur por brindarme los medios para poder desarrollar este trabajo.

PREFACIO

Esta Tesis es presentada como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Física de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad y otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Departamento de Física, durante el período comprendido entre Abril 2006 y Octubre 2009, bajo la dirección de la Dra. Graciela Brizuela, Profesor Asociada del Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur e Investigador Independiente del CONICET, y el Dr. Alberto Horacio Somoza, Profesor Titular, Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires e Investigador Principal de CIC, Provincia de Buenos Aires.

1 de Diciembre de 2009

Jorge Mario Marchetti

Departamento de Ingeniería Química
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR.

RESUMEN

El estudio del Hidrógeno en materiales es de gran relevancia no sólo debido a su carácter de vector energético y la posibilidad de ser una alternativa sustentable sino también por la importancia que presenta en su interacción con diversas estructuras tanto para ser almacenado, como para ser utilizado en celdas de combustible, como a su vez debido a los efectos perjudiciales de fragilización que genera en aleaciones metálicas.

En esta tesis se presenta un estudio teórico-experimental sobre las interacciones del Hidrógeno con diversos compuestos, ya sean para el almacenamiento del mismo (tierras raras, “mishmetals”, “slab” de FeTi), como para su utilización en celdas de combustibles (electrodos de Platino o TiFe).

Los experimentos se llevaron a cabo mediante de la hidruración por contacto de los materiales con ácido clorhídrico. La medición del volumen adsorbido se realizó con equipamiento especial disponible en las instalaciones del Instituto Balseiro en San Carlos de Bariloche, Argentina.

Los estudios teóricos fueron realizados por medio de la teoría de la funcional densidad en un software implementando el método de Jellium. Esto permitió estimar el volumen de adsorción de Hidrógeno, la entalpía de disolución y los cambios en la densidad de estados de los metales. Esto fue realizado para los elementos lantánidos, los cuales se presentan como posibles candidatos para el almacenamiento de Hidrógeno.

A su vez, el estudio de la interacción del Hidrógeno con cluster de Platino y de aleaciones de FeTi y FeTi-Metal, fueron llevadas a cabo mediante cálculos computacionales haciendo uso del software YaHEMOP, siendo este un método de teoría de bandas. Los resultados permitieron

ver la facilidad con la que el Hidrógeno interacciona con los metales como el Platino (compuesto empleado como electrodo de celdas de combustible) y para con un slab B2FeTi que puede ser usado para su almacenamiento. También se vio que la presencia del Platino ayuda a la adsorción del Hidrógeno sobre el slab metálico en todos sus planos cristalográficos.

ABSTRACT

The interaction of Hydrogen with metals is of high significance not only because it is considered an alternative and sustainable energy vector, but also because of the relevance of its interaction with different material that could storage it. Even more, the presence of Hydrogen in metallic structure could lead to embrittlement and breakage.

In this thesis it is presented a theoretical-experimental work on the interaction of Hydrogen with several different compounds and with different purposes: i) for storage (such as rare earths, mish metals, metallic slabs), ii) to be used in fuel cell (Platinum and FeTi electrodes)

Experimental work was carried on through hydriding of the samples by contacting them with chloridric acid. The adsorbed volume was measure with an special equipment that was available at the Instituto Balseiro, San Carlos de Bariloche, Argentina.

Theoretical work was done using Density Functional Theory (DFT) implemented in a software using the Jellium method. This allows us to estimate the adsorption volume of Hydrogen, the dissolution energy and changes in the density of states of the metals due to the presence of Hydrogen. This study was done for rare earths since they could be used as materials for Hydrogen storage.

In parallel, the interaction of Hydrogen with metallic slabs of Platinum and B₂FeTi alloys was studied. This work was done by computational calculations using Theory of Band software, YaHEMOP. The results allows the visualization of the good interaction of Hydrogen on the surface and bulk of Platinum and how it can be used as electrode for fuel cell as well as with a slab of B₂FeTi that could be used for storage. It has been also seen that the presence of Platinum improves the adsorption of Hydrogen over the metallic slab.

INDICE

I. INTRODUCCIÓN

I.1. Introducción	2
I.2. El rol de la computación en ciencia de materiales	3
I.3. Ciencia de Materiales Computacional	7
I.4. Modelado y simulación en Ciencia de Materiales	9
I.4.1. La idea básica detrás del modelado	10
I.4.2. Modelado y simulación numérica	11
I.4.3. Carácter predictivo y validez	13
I.5. Hidrógeno	14
I.5.1. El Hidrógeno como combustible	15
I.5.2. Producción de Hidrógeno	18
I.6. Objetivos de la presente tesis	20
I.7. Referencias	22

II. METODOS COMPUTACIONALES

II.1. Introducción	25
II.2. El Método de Hückel Extendido	25
II.2.1. Desarrollo del método	26
II.2.2. El método ASED-Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica	30
II.3. El método Poblacional de Mülliken	32
II.4. La utilización de “clusters”	34
II.5. Cálculo de las Densidades de Estado	37
II.6. Aplicación de la teoría de EH a sistemas extendidos	40
II.6.1. Construcción del Hamiltoniano y de la matriz de solapamiento	40
II.6.2. Puntos k	43
II.6.3. Cálculo del Nivel de Fermi, matriz de carga, DOS y COOP	44

II.6.4. Teoría del Funcional de la densidad	45
II.6.4.1. Teoría de Kohn-Sham	47
II.7. Referencias	52
III. ADSORCION DE HIDROGENO EN TIERRAS RARAS	
III.1. Introducción	55
III.2. Datos y mediciones experimentales	56
III.3. Modelo teórico y resultados	64
III.3.1. Resultados	67
III.3.1.1. Cálculo de v_h	67
III.3.1.2. Calor de solución ΔH	72
III.3.1.3. Variación de la densidad de estados inducida	74
III.4. Conclusiones	78
III.4.1. En el ámbito experimental	78
III.4.2. En el ámbito teórico	78
III.5. Referencias	80
IV. ADSORCION Y DIFUSION DE HIDROGENO EN UN CLUSTER DE PLATINO (111)	
IV.1. Introducción	83
IV.2. Resultados y discusión	87
IV.2.1. Difusión del Hidrógeno	94
IV.3. Conclusiones	98
IV.4. Referencias	99
V. ADSORCION Y DIFUSION DE HIDROGENO Y PT SOBRE UN SLAB B2FETI (110) Y (111)	
V.1. Introducción	102
V.2. Modelo	104
V.3. Resultados y discusión	108
V.3.1. Adsorción de Hidrógeno en superficies terminadas en Fe o Ti	115

V.4. Conclusiones	158
V.5. Referencias	159

VI. CONCLUSIONES GENERALES

VI.1. Conclusiones generalesIntroducción	162
--	-----

Capítulo I

Introducción

I.1 Introducción

Debido al gran incremento en la población mundial, como así en la demanda de energía [1], la necesidad de poder sustituir al petróleo por energías alternativas se hace imperativo. Dentro de los combustibles líquidos, los más importantes son el biodiesel y el bioethanol, quienes buscan reemplazar al diesel y a las naftas respectivamente [2-3]

Para la generación de energía eléctrica, plantas nucleares, energía eólica, hidroeléctrica, solar, etc. son las mayoritariamente empleadas. Sin embargo el uso de celdas de combustible esta ganando terreno y siendo cada vez más relevante. Esto ha generado un considerable interés en el estudio de las celdas de combustibles debido a ser una energía altamente *verde*. Un esquema de una celda de combustible se puede apreciar en la Figura I.1.

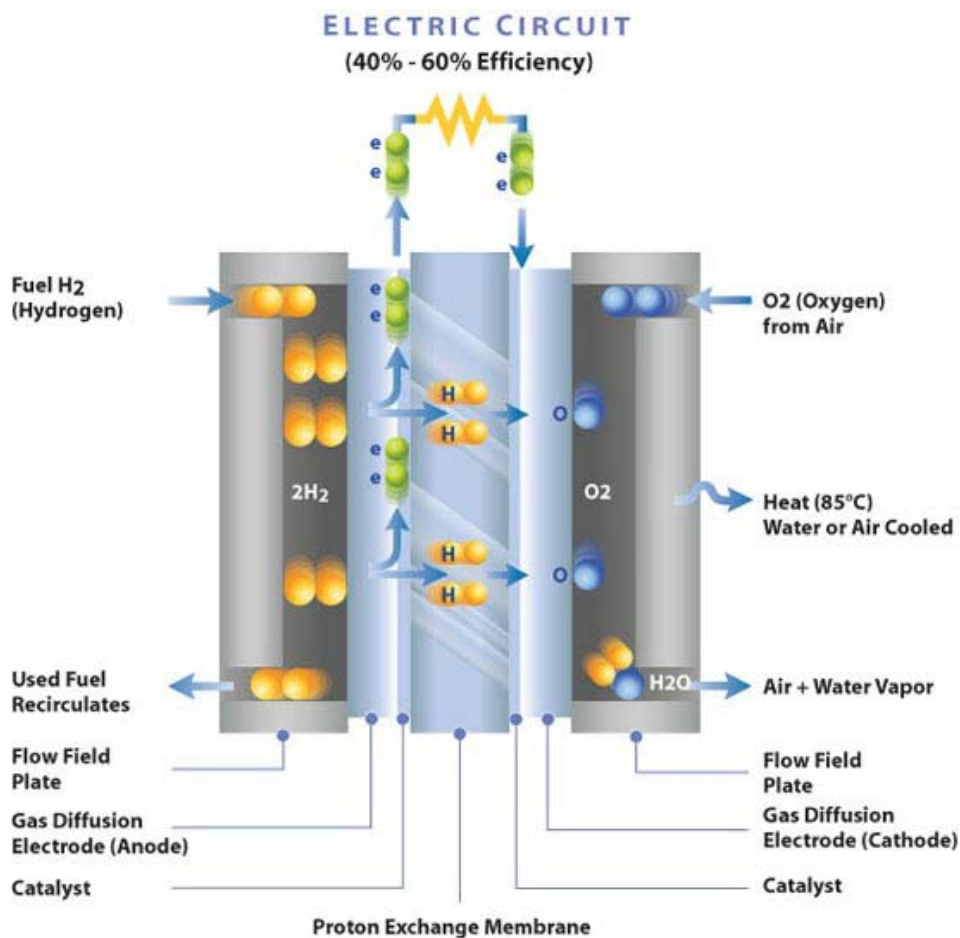


Figura I.1. Celda de combustible [4]

En la Figura I.1 se puede también apreciar que el principal producto de la celda de combustible es energía eléctrica mientras que los subproductos son vapor de agua y aire.

Un importante número de trabajos se están realizando sobre la durabilidad de estos equipos y su performance [5-10], sin embargo la interacción de la materia prima más cara, Hidrógeno, con los electrodos de la celda es de suma importancia en función de mejorar el rendimiento de la celda y aumentar la productividad de energía. A su vez, la interacción de la molécula de H_2 con los metales produce fragilización y ruptura de los mismos lo que hace que el estudio de la interacción del Hidrógeno con metales sea sumamente importante no sólo desde el punto de vista energético sino también estructural.

Esto ha generado un gran interés en el estudio de la durabilidad de los materiales a la interacción con el Hidrógeno; sin embargo, llevar a cabo los experimentos correspondientes puede ser sumamente demandante en tiempo como altamente costo. Esta es una de las razones por la cual es relevante el estudio computacional de los materiales y las interacciones con diferentes compuestos. De esta forma se pretende un complemento, al desarrollo experimental, por parte de la Ciencia de Materiales Computacional (CMC).

I.2 El rol de la computación en ciencia de materiales

La gran acumulación de conocimientos que día a día son empleados en diferentes áreas: automotrices, aviación, microelectrónica, industrias químicas e industrias biológicas, ha hecho de la Ciencia de los Materiales una herramienta sumamente importante y necesaria. Estos avances son requeridos debido a la gran necesidad de poder controlar y predecir las propiedades de los productos generados o a generar.

Estudiando los aspectos microscópicos del sistema se puede predecir las propiedades microscópicas del mismo, por esto es que el estudio a nivel cuántico es una herramienta fundamental en la Ciencia de Materiales, permitiendo comprender, entender y predecir el

comportamiento de átomos y moléculas, facilitando así el modelado de, por ejemplo, una reacción química (ver Figura I.2).

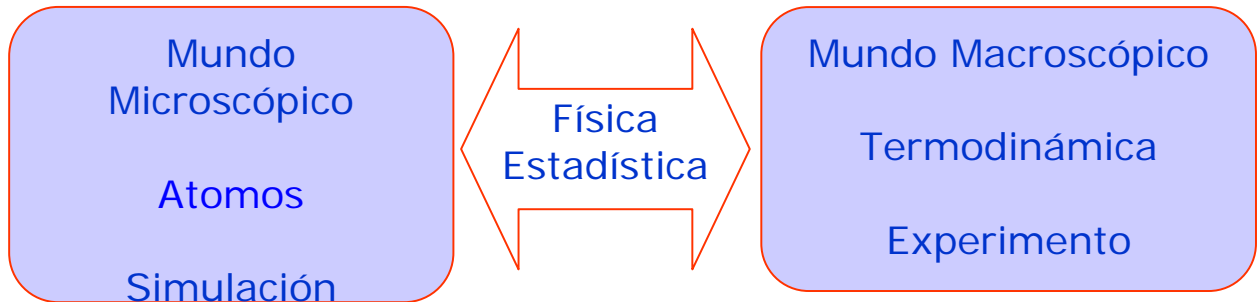


Figura I.2. Representación de los alcances de la Ciencia de Materiales Computacional.

Los avances científicos de los últimos años, tanto teóricos como computacionales, son herramientas que hoy permiten estudiar problemas reales con gran ingerencia práctica, siendo los mismos cada días más generales y de tamaños más cercanos a los ensayados en los laboratorios.

La CMC, sin embargo, erige algunas cuestiones específicas. En principio, las leyes que gobiernan el comportamiento de electrones e iones en un sólido, un fluido o en una molécula son bien conocidos: esto es suficiente para resolver la ecuación de Schödinger (o su análogo relativista la ecuación de Dirac). El desafío es hallar esta solución no sólo para el simple caso del átomo de Hidrógeno, sino para el complejo problema de casi infinitos átomos multielectrónicos e iones formando un sólido [11].

La complejidad del problema, combinada con la necesidad de lograr alta precisión tiene dos importantes consecuencias: (a) los cálculos siempre tiene carácter de experimento computacional, y (b) la estabilidad, precisión y eficiencia del algoritmo computacional son de suma importancia. El rol de los experimentos computacionales en Ciencia de Materiales tiene dos partes: primero, la computación permite aplicar la teoría a un problema complejo: el experimento de laboratorio nos dice que ocurre, la teoría combinada con la informática nos

permite encontrar por qué ocurre, y esperanzadamente, también predice que llegará a pasar bajo circunstancias similares. Sin embargo, como el experimento computacional es a menudo bastante demandante, la capacidad predictiva es con frecuencia algo restringida. Ésta puede ser mejorada si el experimento computacional es usado para construir un modelo simple, aunque basado en predicciones fidedignas. El segundo rol importante (del experimento computacional) es complementar el experimento realizado en el laboratorio. Se ha realizado un impresionante progreso ha sido realizado al manipular átomos individuales (por ejemplo en una superficie sólida usando un microscopio de fuerza atómica, AFM), y hasta electrones solos en dispositivos cuánticos para resolver información atómica experimental. Estos “experimentos” son fácilmente accesibles por computadora pero muchas veces no pueden ser esbozado desde los experimentos de laboratorio. En la Figura I.3 se aprecia el aporte de la Ciencia de Materiales a los estudios teóricos-experimentales que se desarrollan a diario, aportando un tercer método de hacer Física. [12]

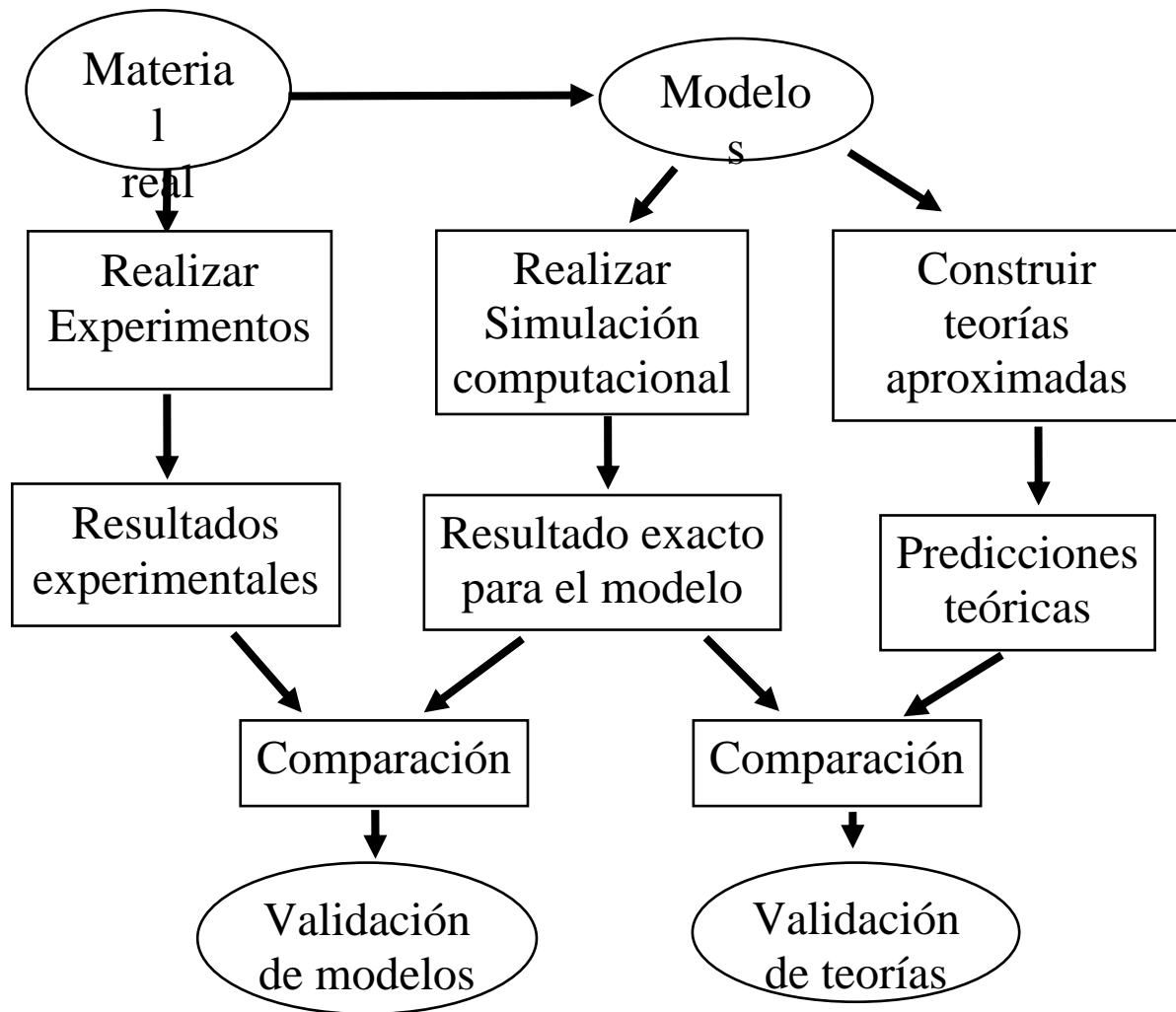


Figura I.3. Objetivos y alcances de las formas experimentales, teóricas y computacionales de hacer física.

El punto importante es el diseño apropiado del experimento computacional: considerar las hipótesis de un mecanismo a nivel atómico, decidir cuales pasos van a ser realizados en el laboratorio (y usar esos resultados para validar aquellos por computadora) y cuales son mejor analizarlos vía cálculo computacional. La capacidad explicativa y predictiva de la teoría asistida por computadora, tanto como la confiabilidad del experimento computacional puede explicar el siempre creciente impacto de la computación en la moderna Ciencia de Materiales.

Hafner [11] realizó una excelente descripción de las diferentes aproximaciones y la relevancia de los fundamentos de la mecánica cuántica en sus aplicaciones a la Ciencia de

Materiales. Dentro de los métodos para la resolución del Hamiltoniano de muchos electrones se pueden citar los siguientes: i) Aproximación adiabática, ii) Reducción del Hamiltoniano de muchos electrones, iii) Teoría de Hartree-Fock, iv) Teoría del funcional de la densidad, v) Funciones de base, vi) Métodos de diagonalización en la resolución de los autovalores.

I.3. Ciencia de Materiales Computacional

Los recientes avances de los métodos de predicción numérica en casi todos los dominios de la Ciencia e Ingeniería de Materiales han establecido una nueva y excitante aproximación interdisciplinaria, la cual a menudo se le hace referencia como Ciencia de Materiales Computacional. Esta une elementos de Ciencia de Materiales, Física, Ciencia de la Computación, Matemática, Química e Ingeniería Mecánica [13].

La Ciencia de Materiales moderna esta basada en la experiencia fundamental que las propiedades de los materiales no son alteradas determinando el valor medio de sus composición química aunque ellos sean muy influenciados por sus micro-estructuras. Esta se aplica particularmente para propiedades mecánicas y electromagnéticas. Es por ello a veces la investigación de materiales moderna se utiliza como sinónimo de investigación de micro-estructuras.

Las estructuras pueden ser definidas en una escala espacial que va desde un Ångstrom a metros, mientras que su evolución temporal va desde los picos segundos (dinámica de átomos) hasta años (corrosión, creep, fatiga). El mayor objetivo de la Ciencia de Materiales es tasar cuantitativamente el comportamiento de muestras macroscópicas hasta microscópicas.

La Ciencia de Materiales puede clasificar su campo de aplicación en cuatro grupos acorde a dimensiones espaciales: nanoscópico (10^{-12} - 10^{-6} m), microscópico (10^{-6} - 10^{-3} m),

mesoscópico (10^{-3} - 10^0 m) y macroscópico ($>10^0$ m). Por supuesto que esta división es arbitraria. En la Figura I.4 se puede apreciar una escala de tamaño.

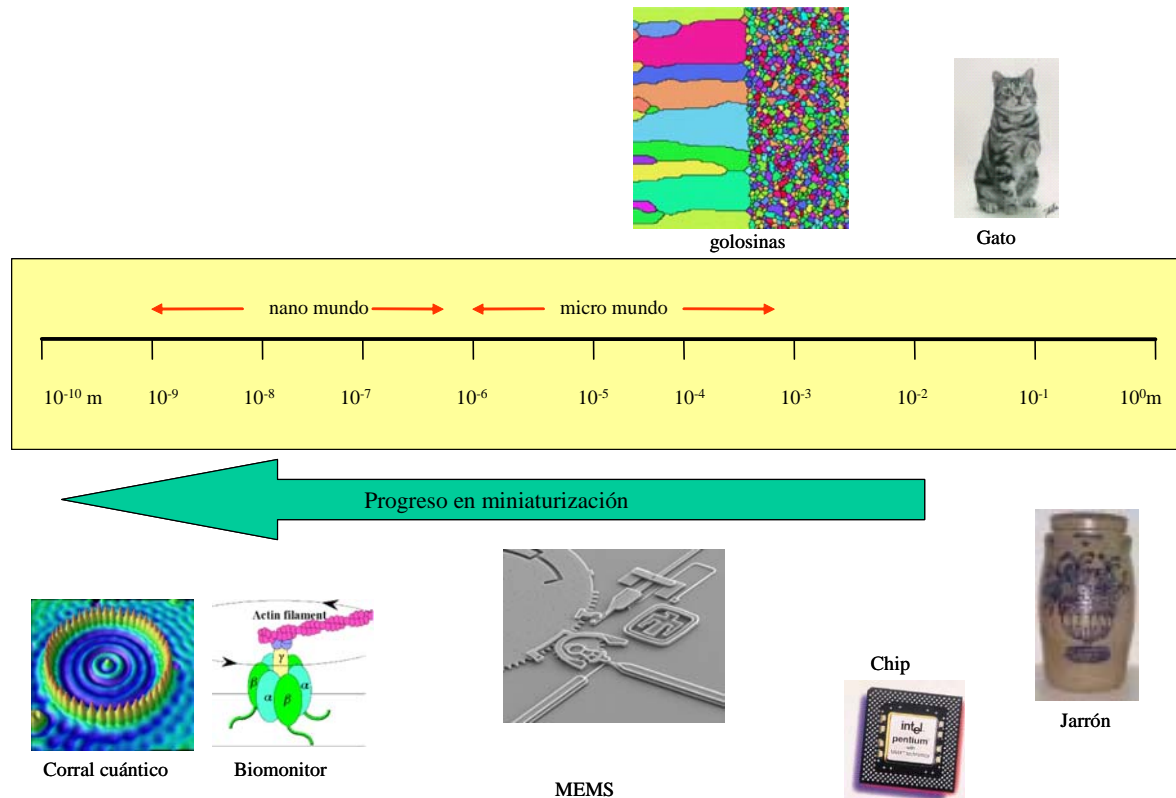


Figura I.4. Escala de tamaños.

Debido a la gran dispersión espacial, y temporal, y la complejidad de posibles fenómenos de interacción entre los varios elementos de un sistema, una predicción física cuantitativa de la evolución del sistema, y del relevante aumento de relaciones entre sistemas propiamente dichos, requiere el empleo de modelado y simulación. Esto se aplica particularmente cuando no pueden formularse expresiones analíticas aproximadas, y cuando los problemas investigados no son de fácil acceso por experimentos. Además, el uso de aproximaciones numéricas con gran poder predictivo reduce el gran número de experimentos requeridos en la optimización de materiales, diseñando así nuevos procesos.

El método de modelado y simulación puede ser definido en términos de un pequeño número de pasos característicos. La selección adecuada de dichos pasos representa lo más importantes en el modelado y refleja la aproximación física particular hecha por los investigadores para “acercarse” al problema en cuestión.

Hoy día, simulaciones computacionales complementan muchos sino todos los campos de Ciencia de Materiales e Ingeniería. Por ahora, las simulaciones en física de materiales apuntan a predecir fenómenos microestructurales de escala atómica usando dinámica molecular ab-initio y métodos Monte Carlo. Las Simulaciones en Ciencia de Materiales perteneciente a Ingeniería Mecánica generalmente se enfocan en problemas de construcción de gran tamaño usando un modelo donde la estructura es reducida a la incorporación de leyes constitutivas promedio.

En términos ingenieriles, las simulaciones de estructuras deberían proveer un medio convincente de predecir y entender tanto las propiedades materiales como la evolución las mismas para aplicaciones técnicas bajo condiciones que aun no han sido estudiadas o que aun no han sido obtenidas o consideradas en los experimentos. Para cumplir con esos requerimientos y al mismo tiempo optimizar el poder predictivo de modelos, los métodos numéricos son complementados por el concepto de integrar modelado y simulación [13].

I.4. Modelado y simulación en Ciencia de Materiales

Las palabras “modelado” y “simulación” son a menudo diferenciadas levemente por argumentos arbitrarios o son simplemente usadas como sinónimos. Esta pérdida de claridad refleja que los conceptos teóricos y las facilidades técnicas encontradas en Ciencia de Materiales Computacional (CMC) se desarrollan más rápido que la semántica. Para elaborar un lenguaje común en este campo, una definición menos ambigua de ambos conceptos podría ser útil.

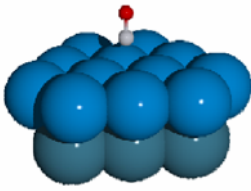
En el entendimiento científico actual la palabra “modelado” (modelo (latín/italiano): copiar, replica, modelo) muchas veces cubre dos significados bastante diferentes, esto es, formulación del modelado y modelado numérico. El último término es frecuentemente usado como un sinónimo para simulación numérica (simulare (latín): fingido, falseado, duplicado, mímica, imitación).

1.4.1. La idea básica detrás del modelado

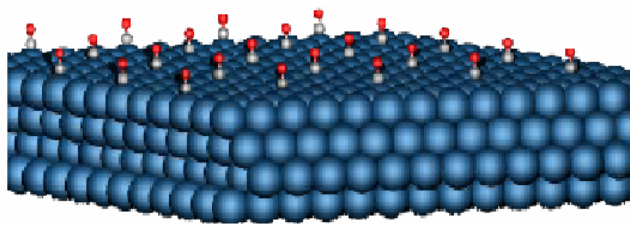
La intención general de la búsqueda científica es obtener entendimiento y control de algunas partes del universo. Sin embargo, muchas partes del mundo real no son suficientemente obvias ni simples.

La abstracción científica consiste en reemplazar la parte del mundo real bajo investigación por un modelo. Este proceso de diseñar modelos puede ser considerado como el más general y principio original del modelado. Esto describe el método científico clásico de formular una simplificada imitación de una situación real preservando sus rasgos característicos. En otras palabras, un modelo describe una parte de un sistema real usando una estructura similar pero más simple. Los modelos abstractos pueden entonces ser considerados como el punto de partida básico de la teoría. Sin embargo, no existen tales cosas como métodos exactos unificados de modelos derivados. Lo cual se aplica particularmente para Ciencia de Materiales donde se trabaja con una gran variedad de escalas y mecanismos. En la Figura I.5 se aprecia el tipo de problema que la Ciencia de Materiales permite resolver y las extrapolaciones a los problemas ingenieriles. En la misma se aprecian 4 etapas, 1) “cluster”: modelo básico de interacción de un átomo con un cluster metálico, 2) Slab: considera varias moléculas interactuando, permite tener una estimación más general del sistema, 3) Catalizador macro: es una de las aplicaciones de Ciencia de los Materiales, nos permite poder predecir que sucede a escala macroscópica en función del estudio

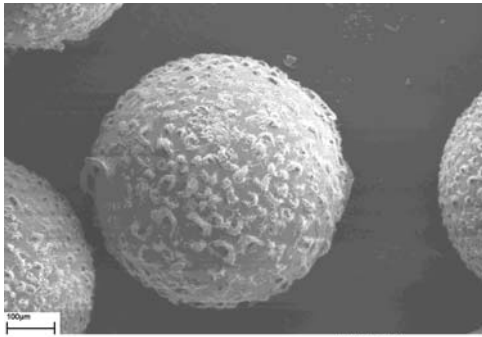
microscópico, 4) Aplicación industrial: este es el instante de aplicación ingenieril de los estudios básicos realizados.



1) Cluster.
Resolución con
métodos cuánticos



2) Slab: Resolución por métodos más
complejos incluyendo periodicidad



3) Catalizador macro. Resultados
experimentales. Extrapolación de
cálculos en cluster o slabs



4) Equipos industriales. Resultados
experimentales. Teorías.

Figura I.5. Magnitud del alcance de los estudios realizados mediante Ciencia de los Materiales

1.4.2. Modelado y simulación numérica

El segundo significado encontrado de modelado es la solución numérica de las ecuaciones gobernantes asociadas con el modelo. Este proceder puede referirse como “modelado numérico” o “simulación”. Ambos términos parafrasean la solución de un grupo de expresiones matemáticas, i.e., de un número de funciones de caminos dependientes e independientes, los cuales cuantifican la formulación subyacente del modelo usando

apropiadas condiciones de borde y valores iniciales. Tanto el modelado numérico como la simulación básicamente dirigen la misma actividad, ellos son muchas veces usados en algún diferente estilo.

Una aproximación común es el uso de la noción “modelado numérico” para el proceso de la formulación del modelo y la generación del código de computadora, mientras que el termino “simulación” es a menudo usado en el sentido de experimentación numérica. En este diagrama, “modelado” comprende el trabajo fenomenológico, teórico y conceptual incluyendo programación, mientras que “simulación” describe la mera aplicación del programa bajo condiciones que mapean los parámetros esenciales de un proceso real, i.e. bajo diferentes condiciones de borde y valores iniciales.

Una aproximación adicional para distinguir entre los dos términos es considerar la escala (al la cual están) dirigidos. Es una frecuente observación (aunque no lógica) que el término “modelado numérico” es primariamente usado para describir la solución numérica de un modelo macroscópico o mesoscópico. Por el contrario, cálculos numéricos en el régimen microscópico son a menudo referidos como “simulación”. Este uso inconsistente y arbitrario de los términos en cuestión puede servir como punto de partida para elaborar argumentos que permitan una mejor distinción entre ellos.

Una obvia semejanza entre modelado y simulación yace en el hecho que muchos modelos clásicos no requieren el empleo de computadoras sino, que pueden ser interpretados en forma cerrada a ser resueltos analíticamente. Sin embargo, modelos que se pueden resolver por medio de técnicas analíticas son a menudo no discretas (en el espacio). Por ejemplo, un número de modelos de plasticidad que pueden predecir densidad de dislocaciones y tensiones no son incorporadas a las posiciones exactas de los segmentos individuales de dislocación. La inversa se aplica a la simulación, donde el gobierno analítico de expresiones son típicamente conocidas como un defecto individual o partícula pero no

para el ensamble global. Por ejemplo, no hay expresiones con una solución analítica cerrada que permita predecir las posiciones actuales exactas y las velocidades de todos los átomos en un borde de grano de gran ángulo que se está moviendo. Este problema puede solo ser abordado resolviendo la ecuación de movimiento de Newton para un gran número de átomos. Esto significa que simulación provee solución numérica a problemas que pueden ser desmantelados en un gran número de microscópicos eventos individuales. Por consiguiente, la noción de simulación frecuentemente aparece en conjunción con la solución espacio discretizada de problemas de muchos cuerpos (e.g. muchos átomos, vacancias, moléculas, dislocaciones o elementos finitos) [14].

1.4.3. Carácter predictivo y validez

Los modelos de primeros principios apuntan a capturar el mecanismo subyacente o rasgos de un sistema con un mínimo conjunto de suposiciones y leyes fenomenológicas. Es claro que aún modelos de primeros principios deben incorporar algunas aproximaciones/suposiciones sin términos derivados o proveyendo su validez en detalle. Por ejemplo, aun en escala atómica de simulación en Teoría de Funcional Densidad local implica el uso de la aproximación de Born-Oppenheimer. Sin embargo, el número de tales ingredientes fenomenológicos está lo más limitado posible.

Muchas simulaciones en CMC son fenomenológicas, i.e. ellas usan ecuaciones de estados y evolución acorde con ciertos fenómenos físicos; esto es, son semi-empíricas. En tales aproximaciones muchos detalles atómicos como la estructura electrónica son promediados sin perder las propiedades relevantes subyacentes. Por ello, los modelos fenomenológicos (semi-empíricos) tiene un cierto carácter predictivo [15].

Aparte de las numerosas técnicas y aspecto físico de modelado y simulación, hay un importante problema asociado con este campo, esto es la validez de los modelos sugeridos

[16]. Es en efecto una observación frecuente en CMC que un incremento en el número de modelos es gradualmente introducido para abordar idénticos fenómenos metalurgistas, a menudo sin cuidadosa comparación con otras ya existentes aproximaciones. La noción de “comparación” en este contexto no significa meramente la lista de características comunes o distintas de los modelos competientes, sino comparar cuantitativamente las predicciones sobre la base de idénticos datos de entrada. Tal procedimiento cuantitativo esta establecido en la comparación datos que son obtenidos por experimentación, pero que son raramente realizados en Ciencia de Materiales Computacional [17-18].

I.5. Hidrógeno

El Hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, insípido altamente inflamable y no es tóxico, este se quema en el aire formando una llama azul pálido casi invisible. El Hidrógeno es el más ligero de los gases conocidos en función a su bajo peso específico con relación al aire. Por esta razón, su manipulación requiere de cuidados especiales para evitar accidentes. El Hidrógeno es particularmente propenso a fugas debido a su baja viscosidad y a su bajo peso molecular. Dentro de las aplicaciones de este compuesto, siendo una de ellas como vector energético, se puede apreciar su gran aplicación en diversas áreas y con diversos propósitos, en la Tabla I.1, se aprecian algunas de ellas [19]

Tabla I.1. Usos del Hidrógeno en diferentes industrias.

Industrias	Usos de Hidrógeno
Química	Producción de amonía y fertilizantes, producción de metanol, alcoholes, acido acético, peroxido de hidrogeno.

Alimenticia	Conversión de azúcares en polioles Conversión de aceites en grasas y/o margarinas Conversión de grasa en comida de animales o para uso de jabones
Plásticos	Producción de nylon, poliésteres, poliolefinas Cracking para la generación de moléculas mas livianas para ser recicladas en nuevos compuestos
Metales	Generación de una atmosfera reductiva para la producción de acero, magnesio, molibdeno, tungsteno, níquel Uso en la industria de soldaduras. Uso en materiales férricos para modificar las propiedades del mismo
Electrónica	Manufacturación de tubos de vació.
Vidrio	Limpieza de vidrio. Tratamiento térmico de fibras ópticas
Electricidad	Refrigerante para grandes generadores. Procesamiento de combustible nuclear.

1.5.1. El Hidrógeno como combustible

Por más de un siglo el Hidrógeno se ha considerado como un combustible conveniente y limpio. Puesto que puede obtenerse de una diversa gama de fuentes domésticas, el Hidrógeno podría reducir los costos económicos, políticos y ambientales de los sistemas de energía. Por otra parte, en áreas urbanas, a causa de la contaminación del aire, los costos relacionados con la preservación de la salud son un problema creciente, tanto para las sociedades desarrolladas como las que se encuentran en vías de desarrollo. En el largo plazo, el Hidrógeno obtenido de fuentes renovables ofrece un potencial de energía que sería sostenible en todos sentidos

El Hidrógeno es un portador de energía como la electricidad y puede producirse a partir de una amplia variedad de fuentes de energía tales como: el gas natural, el carbón, la

biomasa, el agua, etc., así como de las aguas negras, de los residuos sólidos, neumáticos y desechos de petróleo.

Las ventajas y desventajas del Hidrógeno derivan de sus propiedades físicas básicas. La molécula de Hidrógeno es la más ligera, la más pequeña y está entre las moléculas más simples, además, es relativamente estable. El Hidrógeno tiene el más alto contenido de energía por unidad de peso que cualquier otro combustible y, en caso de accidente, se dispersaría rápidamente. También permite la combustión a altas relaciones de compresión y altas eficiencias en máquinas de combustión interna. Cuando se le combina con el Oxígeno en celdas de combustible electroquímicas, el Hidrógeno puede producir electricidad directamente, rebasando los límites de eficiencia de ciclos termodinámicos obtenidos actualmente en plantas generadoras de potencia.

Como desventajas, el Hidrógeno tiene una temperatura de licuefacción extremadamente baja (20 K) y una energía muy baja por unidad de volumen como gas o como líquido (más o menos una tercera parte de la del gas natural o gasolina, respectivamente). Otras desventajas son: la obtención del Hidrógeno líquido requiere de un proceso altamente demandante de energía, el transporte de Hidrógeno gaseoso por ductos es menos eficiente que para otros gases, los contenedores para su almacenaje son grandes y el almacenamiento de cantidades adecuadas de Hidrógeno a bordo de un vehículo todavía representa un problema significativo. El Hidrógeno no es tóxico y no es contaminante, pero es difícil de detectar sin sensores adecuados ya que es incoloro, inodoro y su flama en el aire es casi invisible.

Por numerosas razones, el punto de introducción para la energía con base en el Hidrógeno es el sector transporte. Los consumidores pagan considerablemente mucho más por la energía utilizada en el transporte que por la electricidad o el gas empleado para fines domésticos (esta relación podría ser, conservadoramente, hasta de 8 a 1 para una familia de

clase media). Más aún, el sector transporte tiene también un gran potencial de ganancias por eficiencia de combustible. En efecto, la eficiencia de los automóviles modernos es de alrededor del 13 % durante el ciclo de manejo urbano, en tanto que los vehículos a Hidrógeno, ya sean híbrido-eléctricos o de celdas de combustible, podrían alcanzar eficiencias del orden de entre 35 y 45 %. Los vehículos impulsados por Hidrógeno también pueden cumplir con la demanda creciente de bajas o cero emisiones.

Dentro de las posibilidades para emplear el Hidrógeno como un agente o vector de energía, la más conocida son el almacenamiento de Hidrógeno y el empleo del mismo en celdas de combustibles para generar electricidad. El Hidrógeno generalmente es almacenado como hidruro de diferentes compuestos y esto permitiría poder emplearlo de forma dosificada cuando sea necesario y requerido. Dentro de los compuestos mas empleados para almacenar Hidrógeno están algunos “cluster” metálicos y sobre todo las tierras raras y la combinación de ellas con metales de transición (“mishmetals”). Por otro lado, las celdas de combustibles son la forma más eficiente y limpia de transformar el Hidrógeno en corriente eléctrica. Esta corriente es debida a la oxidación-reducción que se lleva a cabo sobre los electrodos de la misma. Es importante destacar que en función de las reacciones que se generan en los electrodos, el tipo de celda de combustible que se tiene, siendo las cinco más conocidas las siguientes [20]: i) PEMFC: celda de combustible de electrolito – membrana polimérica, ii) PAFC: celdas de ácido fosfórico, iii) MCFC: celdas de carbonatos fundidos, iv) SOFC: celdas de óxidos sólidos, v) AFC: celdas de combustibles alcalinos.

1.5.2. Producción de Hidrógeno

El Hidrógeno es comúnmente producido extrayéndolo de combustibles fósiles (habitualmente hidrocarburos) por medio de procesos químicos. El Hidrógeno también puede ser obtenido del agua por medio de producción biológica en un biorreactor de algas, o usando

electricidad (por electrólisis), químicos (por reducción química) o calor (por termólisis); estos métodos están menos desarrollados en comparación con la generación de Hidrógeno a partir de hidrocarburos. El descubrimiento y desarrollo de métodos más baratos de producción masiva de Hidrógeno acelerara el establecimiento de una “economía de Hidrógeno” [21].

Una nueva forma de producción de Hidrógeno es a partir de la electrólisis del agua utilizando como energía la producida en los parques eólicos. La combinación de la energía eólica y la electrólisis del agua es un tema sumamente nuevo al cual aún no se lo ha llevado a un nivel comercial de alta escala [22]. Sin embargo, esta alternativa para producir Hidrógeno aparece como una de las grandes posibilidades de producción de energía alternativa sin ninguna dependencia de los combustibles fósiles.

En la Tabla I.2 se detallan diferentes vías de producción de Hidrógeno a partir de algunas materias primas. Como se puede observar, en la mayoría de los métodos de producción de Hidrógeno se genera monóxido de carbono (posteriormente transformado a dióxido de carbono) lo que podría pensaría como un proceso altamente contaminante. La generación de CO₂ en la producción de Hidrógeno es inferior a la generación del mismo contaminante por la combustión de una nafta derivada del petróleo, mostrando así que la contaminación por producción de Hidrógeno es menor a la producida por combustión de combustibles fósiles

Tabla I.2. Generación de Hidrógeno, materias primas y procesos posibles [23]

Materia Prima	Proceso	Reacción de conversión
Gas Natural	Reformado con vapor	$C_n H_{(2n+2)} + nH_2O \leftrightarrow nCO + (2n + 1)H_2$
Nafta	Reformado con vapor	$C_n H_{(2n+2)} + nH_2O \leftrightarrow nCO + (2n + 1)H_2$

Fuel Oil	Oxidación parcial	$C_n H_{(2n+2)} + \frac{n}{2} O_2 \leftrightarrow nCO + (n+1)H_2$
Agua	Electrólisis	$H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2$

Es sumamente importante conocer el rendimiento y el costo/beneficio de los vehículos, o tecnologías, que emplean Hidrógeno como combustible. Gramovskii y col. [24] realizaron un estudio comparativo en el que se estudiaron 4 tipos de vehículos empleando diferentes combustibles: i) convencional, ii) híbrido, iii) eléctrico, iv) celdas de combustible. Una tabla comparativa se aprecia en el Tabla I.3.

Tabla I.3. Características económicas para 4 vehículos [24]

Tipo de auto	Combustible	Precio [US\$]	Consumo [MJ/100 km]	Precio combustible [US\$/100 km]
Convencional	Gasolina	15.3	236.8	2.94
Híbrido	Gasolina	20.0	137.6	1.71
Eléctrico	Electricidad	42	67.2	0.901
Celda de combustible	Hidrógeno	100.0	129.5	1.69

De la Tabla I.3 se puede apreciar que la celda de combustible presenta el precio mas elevado comparado con los vehículos convencionales. Sin embargo, el precio de combustible en el uso diario se ve reducido en más de un 40%, lo que muestra una gran ventaja en el empleo de un combustible “verde” como es el Hidrógeno. A su vez el consumo promedio energético se ve reducido considerablemente.

I.6. Objetivos de la presente tesis

Considerando la gran demanda mundial por una energía renovable y sustentable, y considerando las grandes aplicaciones del Hidrógeno, no sólo como vector energético, en esta

tesis se realiza el estudio de la interacción del hidrogeno con diversos compuestos con el objetivo de evaluarlos y compararlos en sus propiedades al interactuar con Hidrógeno y a su vez su factibilidad para ser usado en celdas de combustibles. A su vez, este estudio permitirá comprender mejor la interacción del Hidrógeno con diversos metales, facilitando una mejor comprensión del fenómeno de fragilización.

En el capítulo II se presenta una descripción del método teórico empleado y las diversas formas que este método puede tomar considerando las simplificaciones correspondientes. Se presentan a su vez las suposiciones necesarias para cada modelo.

En el capítulo III se presentan los resultados teórico-experimentales de la interacción del hidrogeno con diferentes tierras raras con el objetivo de comparar el comportamiento de cada uno de estos compuestos como almacenadores de Hidrógeno. Se estudió el calor de disolución como así también la variación de estados y el volumen de solución del Hidrógeno en cada uno de los compuestos.

En el capítulo IV se muestran los resultados obtenidos en el estudio de la interacción del Hidrógeno con un cluster de platino de 7 capas. Estos resultados permiten evaluar la movilidad del Hidrógeno dentro del cluster y ver su factibilidad para ser usados en celdas de combustible.

En el capítulo V se presentan los resultados del estudio de la interacción del Hidrógeno con un slab metálico compuesto por Hierro y Titanio. A su vez se presenta la adsorción de Platino sobre el slab como así la interacción de H-Metal y H-Pt. Estos resultados permiten evaluar la influencia de los diversos compuestos sobre el slab metálico.

A su vez, la presencia de Pt permite estudiar el efecto que éste tiene sobre la adsorción del Hidrógeno y sobre su interacción para con el B2FeTi.

En el capítulo VI se presentan las conclusiones generales del trabajo, los resultados alcanzados como así los trabajos futuros que pueden desarrollarse a partir de los objetivos alcanzados en esta tesis.

I.7. Referencias

1. The World at Six Billion, Population Division Department of Economic and Social Affairs, United Nations ESA/P/WP.154, 12 October 1999
<http://www.un.org/esa/population/publications/sixbillion/sixbilpart1.pdf>
2. Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu., A.F. *Renew. Sust. Energy. Rev.* **11** (2007) 100
3. <http://www.ethanolrfa.org>
4. <http://www.biodisol.com>
5. Kellogg, I.D., Koylu, U.O., Petrovsky, V., Dogan, F. *Int. J. Hydrogen Energy.* **34** (2009) 5138.
6. Salemme, L., Menna, L., Simeone, M. *Int. J. Hydrogen Energy.* DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.099
7. Docter, A., Lamm, A. *J. Power Sources.* **84** (1999) 194.
8. Ahmed, S., Krumpelt, M. *Int. J. Hydrogen Energy.* **26** (2002) 291.
9. Seo, Y.S., Shirley, A., Kolackowski, S.T. *J. Power Sources.* **108** (2002) 213.
10. Granovskii, M., Dincer, I., Rosen, M.A. *Int. J. Hydrogen Energy.* **31** (2006) 337.
11. Hafner, J. *Acta Mater.* **48** (2000) 71.
12. Sferco, S.J. *Modelado Molecular y Software Libre.* FIQ, UNL, Agosto (2008)
13. Raabe, D., *Computational Materials Science: The Simulation of Materials Microstructures and Properties.* Wiley-VCH, PA, (1998).
14. Raabe, D. *Microstructure Simulation in Material Science,* Shaker Verlag, Aachen (1997).
15. Ashby, M.F. *Mater. Sci. Tech.* **8** (1992) 102.
16. Bunge, H.J. *In Proceeding of the Symposium on Computer Simulation and Modeling in Texture Research,* Aachen, October 1995, Vol. Eds.: D. Raabe and H.J. Bunge,

- Volumen 28 of Text Microstruct. Ser. Ed.: H.J. Bunge pp. 151. Elsevier Science, Amsterdam (1997).
17. Royer, F., Nadari, A., Yala, F., Lipinski, P., Ceccaldi, D., Berveiller, M., Penelle, P. *Text Microstruct.* **14-18** (1991) 1129.
18. Tóth, L.S., Molinari, A., Raabe, D. *Metall. Trans. A* **28** (1997) 2343.
19. Rand, D.A.J., Del, R.M. *Hydrogen Energy. Challenges and Prospects.* RSC Energy Series. RSC Publishing. (2008).
20. Press, R.J., Santhanam, K.S.V., Miri, M.J., Baile, A.V., Takacs, G.A. *Introduction to Hydrogen Technology.* John Wiley & Sons. USA, (2009).
21. Rifkin, J. *The Hydrogen Economy.* Penguin Putnam Inc, ISBN: 1-58542-193-6. (2002).
22. Gupta, R.B. Editor. *Hydrogen Fuel. Production, Transport and Storage.* CRC Press 2008.
23. Piña, J. Tesis Doctoral. *Simulación y Optimización de Reactores de Reformado de Metano con Vapor.* Planta Piloto de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Sur. 2003.
24. Granovskii, M., Dincer, I., Rosen, M.A. *J. Power Sources.* **159**, (2006), 1186.

Capítulo II

Métodos computacionales

II.1 Introducción

En este capítulo se presentan las herramientas teóricas utilizadas en los cálculos de absorción/adsorción de hidrógeno en metales puros y aleaciones. Las bases del método ASED (**S**uperposición **A**tómica y **D**eslocalización **E**lectrónica), una modificación del método de orbitales moleculares de Hückel Extendido, son analizadas juntamente con el método de cálculo de las poblaciones electrónicas. La utilización de “clusters” como modelos de superficies sólidas y el concepto de densidad de estados (DOS) son también discutidos. Se discutirán además el método de Funcional de la Densidad que se utilizó en su implementación ADF (Ámsterdam Density Functional, Vrije University, ADF2000).

II.2 El método de Hückel Extendido

Dos de los métodos de orbitales moleculares de formulación semiempírica son los de Hückel y su generalización: el método de Hückel Extendido (EH) [1-3]. Ambos formalismos hacen uso de un Hamiltoniano de partícula independiente y difieren fundamentalmente en que el primero solo es aplicable a sistemas con electrones π , mientras que el segundo incluye a todos los electrones de valencia de la molécula. Se trata de métodos aproximados que proveen información útil sobre diferentes aspectos de la estructura electrónica y la reactividad química. El método EH ha sido ampliamente empleado con éxito a efectos de analizar la información experimental y correlacionarla con datos de tipo atómico (tales como: disposición de los orbitales atómicos, potenciales de ionización y número de electrones). Si bien no permite una buena predictibilidad de magnitudes absolutas, como por ejemplo las energías de enlace y la función trabajo, sin embargo es una metodología transparente que revela claramente las interacciones básicas que son responsables del enlace químico y posibilita ubicar estas mismas magnitudes en una escala relativa que facilita la comparación entre situaciones con similares distribuciones geométricas o composicionales. Otra virtud del

método (y sus modificaciones) es que permite trabajar con sistemas que incluyen metales de transición, con varios orbitales d (de particular interés catalítico). La literatura reciente del tema presenta numerosas referencias a la aplicabilidad del método en estudios de catálisis y absorción/adsorción en superficies [4-7].

II.2.1 Desarrollo del método

Dentro de un formalismo de tipo Hartree la función de onda total (Ψ) para N electrones se puede tomar como un simple producto de orbitales de spin molecular (Φ). Si se requieren M orbitales moleculares para N electrones, entonces tenemos [8]:

$$\Psi(1, \dots, N) = \Phi_1(1) \cdot \Phi_1(2) \cdot \Phi_1(3) \dots \Phi_M(N-1) \cdot \Phi_M(N) \quad (\text{II.1})$$

Los orbitales moleculares Φ se construyen mediante un procedimiento LCAO (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos) de orbitales atómicos de valencia (ϕ_j^a), correspondientes a los j orbitales de cada átomo (a):

$$\Phi_i = \sum_j C_{ij}^a \phi_j^a \quad (\text{II.2})$$

Como se verá luego, los coeficientes C_{ij}^a se dejan como parámetros y se eligen de manera de minimizar la energía del sistema.

Si se requieren M orbitales moleculares para acomodar N electrones del sistema, el número de orbitales atómicos requeridos es al menos $N^{\text{at}} = M$. Notemos que podríamos sin embargo emplear un número mayor de orbitales atómicos.

Al formar la expresión para la energía [8]:

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Psi(1 \dots N) | H(1 \dots N) | \Psi(1 \dots N) \rangle}{\langle \Psi(1 \dots N) | \Psi(1 \dots N) \rangle} \quad (\text{II.3})$$

Resulta una ecuación que involucra los coeficientes C_{ij}^a de (II.2). Existen $N' * M$ de estos coeficientes. En esta aproximación del problema de los N electrones, el Hamiltoniano de los electrones de valencia se toma como la suma de los Hamiltonianos de un electrón:

$$H_{\text{valencia}} = \sum_i H_i \quad (\text{II.4})$$

Donde los H_i son Hamiltonianos de la forma:

$$H_i = \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \frac{Z'_\mu}{r_{i\mu}} \quad (\text{II.5})$$

Y Z'_μ es una carga nuclear efectiva que incorpora el apantallamiento de los electrones internos o de carozo.

En estas condiciones y por tratarse de electrones independientes, la ecuación (II.4) puede separarse en N problemas de un electrón:

$$H_i \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (\text{II.6})$$

La energía de valencia en (II.3) es entonces calculada de la siguiente manera:

$$\langle E_{\text{valencia}} \rangle = \sum_i \varepsilon_i N_i \quad N_i = 0, 1, 2 \quad (\text{II.7})$$

Donde N_i es el número de ocupación del orbital molecular con energía ε_i , la cual puede tener degeneración simple o doble.

La minimización de cada una de las energías orbitales ε_i hace que la $\langle E_{\text{valencia}} \rangle$ sea mínima. Derivando la energía respecto a cada uno de los coeficientes C_{ij}^a y aplicando el Teorema Variacional se obtiene un conjunto de ecuaciones algebraicas en C_{ij}^a , las que pueden ser escritas como [8]:

$$\begin{aligned} & j = 1, 2, \dots, N' \\ |H_{ij}^{ab} - S_{ij}^{ab} E| \cdot C_{ij}^{ab} &= 0 \quad i = 1, 2, \dots, N' \quad (\text{II.8}) \end{aligned}$$

$$ab = 1, 2, \dots, N'$$

donde

$$H_{ij}^{ab} = \int \phi_j^{a*} H \phi_i^b d^3 r \quad (\text{II.9})$$

es la llamada integral de resonancia o de enlace, H es el Hamiltoniano (II.4) y

$$S_{ij}^{ab} = \int \phi_j^{a*} \phi_i^b d^3 r \quad (\text{II.10})$$

es la llamada integral de solapamiento.

Los elementos de (II.8) están indexados sobre las funciones de base. Este conjunto de ecuaciones tiene solución cuando el determinante de los coeficientes se hace cero:

$$\left| H_{ij}^{ab} - S_{ij}^{ab} E \right| = 0 \quad (\text{II.11})$$

Esta es la llamada Ecuación Secular. Al ser el determinante de orden N' tiene N' raíces: $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_{N'}$ llamadas energías orbitales. Cuando es reemplazada cada una de estas raíces en (II.8) se obtiene un conjunto de N' coeficientes para construir el orbital molecular correspondiente. Como la ecuación resultante está igualada a cero, sólo obtendremos las relaciones de todos los coeficientes con uno de ellos. La posterior normalización de este orbital molecular permite asignarle un valor definido [8].

En la teoría EH todas las integrales de solapamiento S son evaluadas explícitamente conociendo las formas funcionales de los orbitales atómicos y las distancias internucleares. Los orbitales atómicos generalmente empleados son de tipo Slater [9] de la forma:

$$f(r, \theta, \varphi) = \frac{[2\xi/a_0]^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\xi/a_0} Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (\text{II.12})$$

donde $a_0 = \hbar^2 / me^2$, ξ se llama exponente de Slater y Y_l^m es el armónico esférico (l,m). Dicho exponente es función de los números cuánticos n y l y se puede interpretar como una carga nuclear efectiva. Esta carga efectiva es tomada de cálculos atómicos autoconsistentes o de ajustes semiempíricos [10-12].

Generalmente las integrales H_{ij}^{aa} con $i=j$ se aproximan mediante los potenciales de ionización del estado de valencia atómico (VSIP) i del átomo a cambiado de signo [13,14]. Los elementos no diagonales del mismo átomo son iguales a cero por ortogonalidad. Para los elementos no diagonales que vinculan átomos distintos H_{ij}^{ab} ; $a \neq b$ $i \neq j$, Wolfsberg y Helmholz proponen la media aritmética proporcional al solapamiento [15]:

$$H_{ij}^{ab} = K \frac{H_{ii}^{aa} + H_{jj}^{bb}}{2} S_{ij}^{ab} \quad (\text{II.13})$$

donde K es una constante comprendida entre 1 y 3 (valor estándar 1.75). Como alternativa Ballhausen y Gray emplearon la media geométrica [16]:

$$H_{ij}^{ab} = K \left(H_{ii}^{aa} \cdot H_{jj}^{bb} \right)^{1/2} S_{ij}^{ab} \quad (\text{II.14})$$

El método descrito y desarrollado en 1963 por Roald Hoffmann [3] fue aplicado con éxito al estudio de las propiedades conformacionales de moléculas orgánicas y posteriormente a especies inorgánicas [17]. La experiencia indicó la presencia de dos defectos del método. El primero consiste en que las transferencias de carga predichas a partir de los coeficientes del desarrollo de los orbitales moleculares utilizando el método poblacional de Mülliken son exageradas (se debe a que el Hamiltoniano modelo en el método EH no es autoconsistente). Una propuesta de solución de este problema fue dada por el mismo Hoffmann mediante la llamada "iteración de carga". Ella se basa en que en realidad los potenciales de ionización (IP) dependen de la carga del átomo respectivo y deben acomodarse a las eventuales transferencias de carga. El segundo defecto es que el método no tiene en cuenta explícitamente las interacciones repulsivas del tipo carozo-carozo entre átomos, lo cual impide la obtención de geometrías de equilibrio. En la próxima sección se mostrará un formalismo propuesto por Anderson que incluye las mencionadas interacciones.

II.2.2 El método ASED-Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica.

La teoría ASED [4,18-20] utiliza un modelo de densidad de carga molecular particionada, donde la densidad total ρ se toma igual a la suma de las contribuciones atómicas aisladas, ρ_a , y de una componente correctiva ρ_d . Esta última se debe a la redistribución de carga en el proceso de formación de enlaces cuando los átomos se aproximan unos a otros para formar una molécula o un sólido. Se puede escribir entonces:

$$\rho = \rho_d + \sum_a \rho_a \quad (\text{II.15})$$

donde la sumatoria se extiende sobre todos los átomos del sistema. Las densidades atómicas aisladas se calculan utilizando los mismos exponentes de Slater indicados en la sección II.2.1.

La fuerza electrostática que actúa sobre uno de los núcleos, al que llamaremos b , puede calcularse a medida que éste se acerca a otro átomo a para formar la molécula ab . Al integrar la fórmula de Hellmann-Feynman [18], que nos da la fuerza que actúa sobre el núcleo b , se puede calcular la energía exacta de la molécula [19]. La fuerza correspondiente es debida tanto a la interacción entre la distribución ρ_a y el núcleo b como a la interacción internuclear $a-b$, ya que la fuerza sobre el núcleo b debida a ρ_b es cero. Teniendo en cuenta que la componente de repulsión nuclear aumenta más rápidamente que la fuerza atractiva entre ρ_a y el núcleo b , al considerar la fuerza total sobre el núcleo b , se obtiene una energía neta repulsiva E_r . Por otra parte, la densidad ρ_d actúa con una fuerza atractiva sobre b , la que integrada conduce a una energía atractiva llamada *energía de deslocalización* E_d . Podemos escribir entonces:

$$E_{total} = E_d + E_r \quad (\text{II.16})$$

donde

$$E_r(R_b) = Z_b \left[\frac{Z_a}{|R_{ab}|} - \int \frac{\rho_a(\vec{r})}{|R_b - \vec{r}|} \right] \quad (\text{II.17})$$

siendo R y r las coordenadas nucleares y electrónicas, Z la carga sobre cada átomo y R_{ab} la distancia internuclear.

La energía de deslocalización E_d se debe a las redistribuciones de densidad de carga que ocurren a medida que los átomos a y b se aproximan para formar el enlace y se puede evaluar con la expresión:

$$E_d(R_b) = -Z_b \int_{\infty}^{R_b} \int \rho_d(R'_b, \vec{r}) \frac{d|R_b - \vec{r}|}{dR'_b} d\vec{r} dR'_b \quad (\text{II.18})$$

Dado que ρ_d no es una función conocida, E_d no se puede calcular directamente por integración de la fuerza sobre el núcleo a . No obstante, en una muy buena aproximación la energía de deslocalización electrónica puede ser tratada como el cambio en la energía orbital molecular de valencia, ΔE_{OM} :

$$\Delta E_{\text{orbital-molecular}} = \sum_i n_i \varepsilon_i^{OM} - \sum_a \sum_i n_i \varepsilon_i^{OA} \quad (\text{II.19})$$

donde OA significa orbital atómico de valencia y n_i es el número de ocupación orbital (0, 1 ó 2). Las sumas se extienden sobre los i orbitales de los átomos a . Notemos que el método ASED se puede ver como una extensión del EH con una adecuada elección de los términos repulsivos carozo-carozo adicionales. ΔE_{OM} se calcula usando un Hamiltoniano de EH modificado. Como en el formalismo EH, los elementos diagonales son iguales al valor negativo del potencial de ionización del nivel de valencia (VSIP) del átomo considerado a . A fin de obtener una mejor reproducción de las energías de disociación, Anderson propuso una nueva forma de calcular los elementos no diagonales de átomos diferentes [20]:

$$H_{ij}^{ab} = 1.125 (H_{ii}^{aa} + H_{jj}^{aa}) S_{ij}^{ab} e^{(-0.13R_{ab})} \quad (\text{II.20})$$

donde R_{ab} es la distancia entre átomos a y b . Esta expresión se puede ver como una modificación de la fórmula de Wolfsberg-Helmholtz (II.13) donde K es de la forma:

$$K = ke^{(-\delta R_{ab})} \quad (\text{II.21})$$

con $k= 2.25$ y $\delta=0.13 \text{ \AA}^{-1}$. El efecto práctico del término exponencial es disminuir la energía de interacción al incrementarse R , provocando un pronunciado incremento en la curva de energía potencial entre átomos, remediando de esta forma el problema de la falta de definición en las curvas de disociación producidas por métodos EH estándar.

En el caso de enlaces heteronucleares, la energía total (II.16), podría ser evaluada integrando la fuerza sobre el núcleo a o sobre el b . Las componentes E_r y E_d resultarán diferentes en cada caso pero su suma es siempre la misma. Sin embargo al aproximar E_d mediante ΔE_{OM} (II.19) esta energía está simetrizada y solamente podrá variar E_r de acuerdo al núcleo considerado en el cálculo. En general, se obtienen mejores resultados cuando E_r se calcula usando el núcleo más electropositivo y la densidad de carga del más electronegativo [21,22]. Calzaferri y colaboradores han sugerido utilizar el promedio entre este último caso y aquél en que los roles a y b se intercambian [23].

II.3 El método Poblacional de Mülliken

Normalmente se desea tener una noción de la distribución de cargas electrónicas entre los distintos átomos constituyentes de la molécula. En el contexto de la teoría de orbitales moleculares se emplea habitualmente el denominado Análisis Poblacional debido a Mülliken [24,25]. Esta es la forma utilizada en los cálculos realizados con el método ASSED.

Según Mülliken la densidad de carga puede ser escrita:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \omega_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.22})$$

donde φ_i es un orbital molecular y ω_i su correspondiente ocupación. Integrando la ecuación anterior en todo el espacio el resultado es N , el número total de electrones de valencia que intervienen en los orbitales moleculares:

$$\int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) = \sum_i \omega_i \int |\varphi_i(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \sum_i \omega_i = N \quad (\text{II.23})$$

Recordemos que se toma cada orbital molecular como una LCAO de orbitales atómicos j para cada átomo a :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_a \sum_j C_{ij}^a \varphi_j^a(\vec{r}) \quad (\text{II.24})$$

Utilizando (II.24) para evaluar cada integral de la suma (II.23), resulta:

$$\int |\varphi_i(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \sum_a \sum_j \sum_b \sum_k C_{ik}^{b*} C_{ij}^a S_{jk}^{ab} = 1 \quad (\text{II.25})$$

De este modo

$$N = \sum_a \sum_j \sum_b \sum_k \omega_i C_{ik}^{b*} C_{ij}^a S_{jk}^{ab} \quad (\text{II.26})$$

Mülliken propone [24,25] definir la población electrónica de valencia del átomo a como:

$$n_a = \sum_a \sum_j \sum_b \sum_k \omega_i C_{ik}^{b*} C_{ij}^a S_{jk}^{ab} = \sum_i \sum_j \sum_k \omega_i \left[|C_{ik}^a|^2 + \sum_{b \neq a} C_{ik}^{b*} C_{ij}^a S_{jk}^{ab} \right] \quad (\text{II.27})$$

El número total de electrones de valencia N queda repartido entre el número total de átomos involucrados a ,

$$N = \sum_a n_a \quad (\text{II.28})$$

La carga neta o transferencia de carga del átomo a , resulta:

$$\Delta q_a = -n_a + (z - N_c) \quad (\text{II.29})$$

donde z es la carga nuclear del átomo a y N_c el número de electrones internos (excluyendo a los de valencia).

La población de solapamiento entre dos átomos a y b definida por:

$$P_{\text{solapamiento}} = \sum_i \sum_j \sum_k C_{ik}^{b*} C_{ij}^a S_{jk}^{ab} \quad (\text{II.30})$$

es habitualmente tomada como una medida de la magnitud del enlace entre átomos a y b [8].

II.4 La utilización de “clusters”

En los estudios por orbitales moleculares de procesos de absorción/adsorción y reacción la superficie sólida puede ser aproximada mediante un grupo de átomos, de tamaño finito, sobre el cual se posiciona el adsorbato/adsorbato. Este conjunto de átomos es llamado racimo (o “cluster” en inglés).

En general los “cluster” son muy útiles para el estudio de *efectos localizados*, como los relacionados con la quimisorción. Sin embargo no resultan convenientes para modelar los *efectos de largo alcance*. Por ejemplo: están fuera de esta aproximación la predicción de propiedades relativas al seno del sólido cristalino, tales como la energía de cohesión, el módulo de elasticidad o la magnetización [26]. En efecto, el empleo de por ejemplo 50 átomos, número computacionalmente aceptable para los métodos de orbitales moleculares, es difícilmente adecuado para la discusión de propiedades del sólido. Cualquier propiedad que depende del conocimiento de la distribución de estados de energía monoeléctrico que requiera una resolución en la energía mayor que la diferencia promedio de energías orbitales no podrá ser tratado con dicho racimo.

Durante el proceso de quimisorción los átomos del sólido más profundamente afectados son los más próximos al adsorbato/adsorbato. Dado que este fenómeno es altamente localizado la interacción de átomos o moléculas con la superficie del sólido puede aproximarse utilizando un número relativamente pequeño de átomos, esto es, un racimo. Esta manera de abordar el problema quimisorción no está afectado por los argumentos expuestos en el párrafo precedente, ya que nuestro interés no consiste en estudiar propiedades masivas, pero sí entender el comportamiento químico adsorbato/adsorbato-sólido.

En este sentido se puede considerar que el sistema *adsorbato/adsorbato + racimo* constituye una molécula gigante, de la cual nos interesa determinar su estructura electrónica. En consecuencia podremos utilizar todos los métodos y desarrollos computacionales de

orbitales moleculares habituales en la química cuántica diseñados para este fin. Debemos sin embargo enfatizar que el racimo del sólido difiere de una molécula en el sentido de que las posiciones atómicas son fijas y respetan la estructura del correspondiente sólido masivo. La información fundamental obtenida de los cálculos de estructura electrónica de un sistema *absorbato/adsorbato-sustrato* es información relativa a energías de enlace y a la naturaleza de los orbitales correspondientes (es decir, las funciones de onda). La idea básica es que relacionando estos resultados con aquellos de los sistemas aislados, se puede llegar a una comprensión más completa del enlace *absorbato/adsorbato-metal*.

Debemos destacar también que existe otra manera de estudiar la interacción *absorbato/adsorbato-sólido*. Esta consiste en considerar al sólido con condiciones periódicas en las direcciones $\pm x, \pm y$, pero de espesor finito en la dirección z (“slab” en inglés). Si bien los estados electrónicos se pueden formular como en teoría de bandas aplicando el teorema de Bloch en las direcciones $\pm x, \pm y$, esta aproximación no es conveniente cuando tenemos especies moleculares individuales aisladas (límite de bajo cubrimiento) porque exigen el uso de celdas unitarias con muchos átomos equivalentes geométricamente.

En principio se puede decir que el tamaño del racimo debe ser el necesario para describir adecuadamente la interacción molécula-metal de transición en estudio. Como criterio de tamaño debemos considerar que no es posible proveer una buena descripción si el absorbato/adsorbato interactuante produce un corrimiento en las energías orbitales del racimo metálico que es pequeño en la escala del espaciado de niveles de este último. Si además el absorbato/adsorbato interactúa fuertemente con los estados cercanos a la base de la banda del racimo podría ocurrir que el “ancho de banda” del racimo no sea el suficiente como para representar correctamente esta situación. Las interacciones orbitales asociadas a enlaces químicos presentan corrimientos orbitales generalmente entre 0.1 y 1 eV. De esta forma se puede decir que el enlace está razonablemente descrito con un racimo cuya diferencia

promedio de energía orbital (espaciado de niveles) sea del orden o inferior a 0.1 eV y cuyo ancho de banda sea suficiente como para representar todos los corrimientos de niveles inducidos por el adsorbato/adsorbato [26].

La experiencia ha demostrado que es posible obtener descripciones aceptables del espectro de energías propias de un adsorbato/adsorbato con “cluster” compuestos por 20 a 30 átomos del metal de transición. Evidentemente para obtener una representación más realista de la interacción con la superficie se requeriría de tamaños de racimo mayores, lo que en la aproximación de orbitales moleculares conduce al límite de memoria de las computadoras disponibles.

Una desventaja del empleo de “cluster” es la necesidad de investigar la convergencia de los resultados en función del tamaño. Los “cluster” o agregados carecen de propiedades periódicas y por lo tanto aparecen los llamados “efectos de borde”. La carga electrónica (particularmente cuando se utilizan Hamiltonianos de tipo EH) tiende a acumularse en los bordes y a homogeneizarse en los átomos centrales. Por otro lado aparecen niveles no deseados debidos a la presencia de enlaces no saturados en la periferia del racimo [4]. La solución habitual es utilizar un número de átomos superficiales lo suficientemente grande como para evitar dichos bordes o saturar enlaces con átomos de hidrógeno. En cuanto al espesor del racimo, se ha observado que 2 o 3 capas representan adecuadamente la interacción molécula-sólido [21-22].

II.5 Cálculo de las Densidades de Estado

Una metodología conveniente para analizar la estructura electrónica de un racimo metálico y compararla con datos espectroscópicos consiste en la construcción de las llamadas curvas de *Densidad de Estados* (DOS). La densidad electrónica total de estados de un metal está dada por [26]:

$$\rho(E) = \sum_i \delta(E - \varepsilon_i) \quad (\text{II.31})$$

donde la suma se extiende sobre todos los estados electrónicos i . El uso de esta expresión en el caso de sólidos infinitos o semi-infinitos conduce a una distribución continua de estados. En el caso de “cluster”, dado que existe un número finito de estados discretos, las funciones δ de (II.31) se suelen reemplazar por funciones gaussianas para simular el efecto de la continuidad de estados o para incorporar los efectos de ancho finito que se observan en las espectroscopías electrónicas. La DOS se escribe entonces así:

$$\rho(E) = \sum_i g(E - \varepsilon_i) \quad (\text{II.32})$$

$$g(E - \varepsilon_i) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} e^{-\left[\frac{-(E - \varepsilon_i)^2}{2\sigma^2}\right]}$$

Donde la suma se hace sobre todos los estados discretos y σ es el parámetro de ancho de la gaussiana, que está relacionado con el ancho a la altura media (FWHM, siglas en inglés) por $\text{FWHM} = 2.335 \sigma$. Destacamos que en el modelo de “cluster” la relación de estados superficiales respecto a los estados del seno del sólido es pequeña, de modo que la densidad total de estados del sólido está determinada principalmente por las contribuciones del seno del mismo.

A fin de obtener información sobre la estructura electrónica superficial o sobre la estructura electrónica de una región local del sólido se define la *Densidad Local de Estados* (LDOS). En la misma los estados son ponderados mediante una densidad local de carga, por ejemplo aquellos provenientes del Método Poblacional de Mülliken (ver sección II.3) En el marco de una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), la contribución a la densidad local de estados del átomo a debido al orbital atómico j se puede escribir:

$$\rho_j^a(E) = \sum_i w_j^a(E_i) g(E - \varepsilon_i) \quad (\text{II.33})$$

donde w_j^a es la contribución del orbital i a la población del orbital j del átomo a .

La LDOS del átomo a es:

$$\rho^a(E) = \sum_a \rho_j^a(E) \quad (\text{II.34})$$

La DOS total resulta igual a la suma de las LDOS de todos los átomos:

$$\rho(E) = \sum_a \rho^a(E) \quad (\text{II.35})$$

Podemos definir además una densidad de estados relacionada con la población de solapamiento entre dos átomos a y b (II.30). Se denomina por sus siglas en inglés COOP (población de solapamiento orbital cristalino) u OPDOS (*Densidad de Estados de Poblaciones de Solapamiento*) [27]:

$$OPDOS_{ab}(E) = \sum_i P_{\text{solapamiento}}^{ab}(\varepsilon_i) g(E - \varepsilon_i) \quad (\text{II.36})$$

donde $P_{\text{solapamiento}}^{ab}(\varepsilon_i)$ es la contribución del orbital molecular i a la OP entre a y b . La OPDOS puede interpretarse como una densidad de estados ponderada, cuya magnitud depende del solapamiento y de los coeficientes orbitales. Valores positivos de OPDOS corresponden a regiones de estados enlazantes mientras que valores negativos a regiones de estados antienlazantes.

Finalmente se puede definir una densidad de estados proyectada sobre un orbital molecular de una molécula (por ejemplo sobre el orbital 2π de etileno) denominada por sus siglas en inglés, projected LDOS [28]:

$$\text{projected LDOS}_m(E) = \sum_i |P_m(\varepsilon_i)|^2 g(E - \varepsilon_i) \quad (\text{II.37})$$

donde $P_m(\varepsilon_i)$ es la proyección del orbital molecular m de la molécula sobre el orbital molecular i del sistema molécula + sustrato. Esta proyección se calcula haciendo el producto escalar entre los orbitales m e i . Notemos que la integración de projected LDOS(E) sobre los

estados ocupados hasta el nivel de Fermi es una medida de la población electrónica del orbital m [28].

En realidad si consideramos que la molécula y el racimo metálico constituyen dos fragmentos de los cuales se calculan independientemente sus orbitales moleculares, resulta que todos combinados no constituyen una base completamente ortogonal. Esto se debe a que los orbitales de la molécula dan con los orbitales del racimo un solapamiento no siempre nulo. Por lo tanto no es válido decir que:

$$\sum_m |P_m(\varepsilon_i)|^2 = 1 \quad (\text{II.38})$$

Si conservamos la idea de que $P_m(\varepsilon_i)$ nos da la probabilidad cuántica de observar el estado $|m\rangle$ del fragmento en el estado $|i\rangle$ del sistema molécula + substrato, podemos definir la siguiente población $|m\rangle$:

$$q(i, m) = \frac{|P_m(\varepsilon_i)|^2}{\sum_{\varepsilon \text{ fragmento}} |P_m(\varepsilon_i)|^2} N_{\text{fragmento}} \quad (\text{II.39})$$

donde $N_{\text{fragmento}}$ es la población electrónica del fragmento calculada en el marco del análisis poblacional de Mülliken.

Finalmente la proyectada LDOS(E) queda:

$$\text{projected } LDOS_m(E_m) = \sum_i q(i, m) g(E - \varepsilon_i) \quad (\text{II.40})$$

II.6 Aplicación de la teoría de EH a sistemas extendidos.

Para el estudio de sistemas extendidos infinitamente en una, dos o tres dimensiones se implementa el método de Hückel Extendido dentro del formalismo de Tight-Binding [29].

El conjunto de funciones base, son los orbitales $\{\varphi(\mathbf{k})\}$ que son sumas de Bloch de los orbitales atómicos χ_μ de la celda unidad.

$$\varphi_{\mu}(k) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}} e^{ik \cdot \mathbf{R}} \chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (\text{II.41})$$

La suma en \mathbf{R} es la sumatorio sobre las N celdas unidad del cristal; la función $\chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ es el orbital atómico μ de la celda unidad en un sitio de la red especificado por \mathbf{R} . El factor $e^{ik \cdot \mathbf{R}}$ especifica el cambio de fase en los orbitales $\{\varphi(\mathbf{k})\}$ al moverse desde una celda unidad de referencia en el origen hacia una celda unidad en el sitio especificado por \mathbf{R} . El problema completo puede ser dividido en problemas separados para cada vector de onda \mathbf{k} , siendo la dimensión de cada problema el número de orbitales atómicos por celda unidad. Debido a la periodicidad en $e^{ik \cdot \mathbf{R}}$ (respecto de \mathbf{k}) el problema se puede restringir a la primera zona de Brillouin en el espacio \mathbf{k} .

II.6.1. Construcción del Hamiltoniano y de la matriz de solapamiento

Lo que define el método de Tight-Binding es la construcción del Hamiltoniano en el espacio recíproco a partir del Hamiltoniano en el espacio real usando los factores de fase de Bloch.

La ecuación de Schrödinger para un electrón es:

$$H\psi_{\alpha}(k) = \varepsilon_{\alpha}\psi_{\alpha}(k) \quad (\text{II.42})$$

Donde los orbitales cristalinos $\psi_{\alpha}(k)$ se expanden en términos de las funciones base de Bloch (II.41)

$$\psi_{\alpha}(k) = \sum_{\beta} c_{\beta\alpha}(k) \varphi_{\beta}(k) \quad (\text{II.43})$$

Sustituyendo (II.43) en (II.42) y multiplicando por la izquierda a ambos lados $\varphi_{\gamma}^*(k)$ e integrando en $d\mathbf{r}$, resulta

$$\sum_{\beta} c_{\beta\alpha}(k) \int \varphi_{\gamma}^*(k) H \varphi_{\beta}(k) d\mathbf{r} = \varepsilon_{\alpha}(k) \sum_{\beta} c_{\beta\alpha}(k) \int \varphi_{\gamma}^*(k) \varphi_{\beta}(k) d\mathbf{r} \quad (\text{II.44})$$

Definiendo

$$H_{\gamma\beta}(k) = \langle \varphi_\gamma(k) | H | \varphi_\beta(k) \rangle \quad (\text{II.45})$$

$$S_{\gamma\beta}(k) = \langle \varphi_\gamma(k) | \varphi_\beta(k) \rangle \quad (\text{II.46})$$

Y luego de aplicar el principio variacional, la ecuación (II.44) se simplifica en

$$\sum_{\beta} c_{\beta\alpha}(k) H_{\gamma\beta}(k) dr = \varepsilon_{\alpha}(k) \sum_{\beta} c_{\beta\alpha}(k) S_{\gamma\beta}(k) \quad (\text{II.47})$$

O a la siguiente ecuación de autovalores

$$H(k)c_{\alpha}(k) = \varepsilon_{\alpha}(k)S(k)c_{\alpha}(k) \quad (\text{II.48})$$

Los elementos de la matriz II.46 pueden ser simplificados de la siguiente manera

$$S_{\gamma\beta}(k) = \int \sum_R \sum_{R'} e^{ik \cdot (R-R')} \chi_{\gamma}^*(R-R') \chi_{\beta}^*(R-R') dr \quad (\text{II.49})$$

Reescribiendo $\mathbf{R}'' = \mathbf{R} - \mathbf{R}'$ y cambiando las variables $\mathbf{R}'' \rightarrow \mathbf{R}, \mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}'$ resulta

$$S_{\gamma\beta}(k) = \sum_R e^{ik \cdot R} \int \chi_{\gamma}^*(r) \chi_{\beta}(r-R) dr \quad (\text{II.50})$$

Análogamente

$$H_{\gamma\beta}(k) = \sum_R e^{ik \cdot R} \int \chi_{\gamma}^*(r) H \chi_{\beta}(r-R) dr \quad (\text{II.51})$$

Por lo tanto las matrices \mathbf{S} y \mathbf{H} , expresadas en función del vector de onda \mathbf{k} se pueden escribir en términos de las mismas matrices como función del vector real \mathbf{R} .

$$S(k) = \sum_R e^{ik \cdot R} S(R) \quad (\text{II.52})$$

$$H(k) = \sum_R e^{ik \cdot R} H(R) \quad (\text{II.53})$$

Donde \mathbf{k} es el vector en el espacio recíproco y \mathbf{R} es el vector de traslación para la red en el espacio real. La suma sobre \mathbf{R} se toma a lo largo de los vectores de la red hasta que $\mathbf{S}(\mathbf{R})$ se aproxime a cero.

Debido a que $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ se construye usando una suma a lo largo de celdas unidad, es posible que los elementos de \mathbf{S} sean mayores que uno. También es posible que existan

elementos de \mathbf{S} no nulos entre orbitales atómicos centrados en el mismo átomo. Esto se debe al solapamiento entre un átomo en una celda unidad en $\mathbf{R} = 0$ y el mismo átomo en celdas vecinas. En general se puede decir que $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ es hermítica

$$S_{ij}(k) = S_{ji}^*(k) \quad (\text{II.54})$$

El Hamiltoniano toma la siguiente forma:

$$H_{ij}(k) = K \frac{(H_{ii} + H_{jj})}{2} S_{ij}(k) \quad (\text{II.55})$$

En esta expresión es posible que i sea igual a j . Esto se debe a que los orbitales de una celda unidad pueden interactuar con el mismo orbital en otras celdas. H_{ii} y H_{jj} en la ecuación (II.55), siguen siendo los valores de los potenciales de ionización (*VSIP*). Debido a que $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ es hermítica, también lo es $\mathbf{H}(\mathbf{k})$.

Una vez que se tiene $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ y $\mathbf{H}(\mathbf{k})$, se puede resolver el problema de autovalores generalizado de la ecuación (II.48) para obtener las energías de los orbitales cristalinos y sus composiciones. Debido a que $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ y $\mathbf{H}(\mathbf{k})$ son hermíticas, está garantizado que, mientras los coeficientes de los orbitales cristalinos son en general números complejos, sus energías son reales. Una vez obtenidos los coeficientes de matriz y los niveles de energía, se pueden calcular las propiedades de interés.

II.6.2. Puntos k

Para obtener una idea precisa de la estructura electrónica de un sistema extendido, es necesario generar y diagonalizar $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ y $\mathbf{H}(\mathbf{k})$ para un número de valores \mathbf{k} . Estos valores \mathbf{k} , se denomina típicamente “puntos k ”, y se eligen como muestra de la primera Zona de Brillouin (BZ) de la red. La primera BZ se define tradicionalmente como la celda de Wigner-Seitz de la red recíproca.

El conjunto de puntos k para sistemas extendidos se elige, generalmente, tomando ventaja de la simetría de la red y las bases para reducir el número de puntos requeridos para

obtener una muestra. Sólo se considera la zona de Brillouin irreducible (IBZ, la menor región a partir de la cual se puede generar toda la BZ a partir de operaciones de simetría) de la primera zona de Brillouin.

El uso de la IBZ requiere que se introduzca el concepto de peso de los puntos $\mathbf{k}\{\omega_i\}$. El peso de un determinado punto \mathbf{k} dentro de una IBZ se puede determinar simplemente contando el número de veces que ese punto aparece en la primera BZ. P_1 , un punto general, aparece en una ubicación arbitraria dentro de la IBZ. Como la IBZ es $1/8$ de la BZ, este punto aparece ocho veces en la BZ, por lo tanto $\omega_1 = 8$. P_2 , es una línea que va de $\Gamma \rightarrow X$ y P_4 , en la línea que va de $\Gamma \rightarrow M$, aparecen cuatro veces, por lo tanto $\omega_2 = \omega_4 = 4$. P_3 , en la línea $X \rightarrow M$, se encuentra en el borde de la zona, entonces, a pesar de que aparece ocho veces, cada vez se cuenta un medio ya que sólo la mitad del punto se encuentra en la primera BZ, por lo tanto $\omega_3 = 4$. También se le pueden asignar pesos a los puntos especiales $\omega_\Gamma = 1$, $\omega_X = 2$ y $\omega_M = 1$.

Una de las consecuencias de usar la IBA de la primera BZ en el cálculo es que átomos y orbitales simétricamente equivalentes pueden ser tratados diferentes. Como resultado, las propiedades deben ser promediadas para átomos y orbitales equivalente en simetría.

Dado un grupo de átomos en una celda unidad, una red, y un conjunto de puntos \mathbf{k} , los cálculos se realizan de la siguiente manera:

1. Se generan los N_{orb} orbitales cristalinos y sus energías en cada uno de los N_k puntos \mathbf{k} mediante la diagonalización de $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ y $\mathbf{H}(\mathbf{k})$.
2. Se ordenan los N ($N = N_{orb} N_k$) orbitales cristalinos de menor a mayor energía.
3. Se determinan los números de ocupación $\{n_i\}$ llenando con electrones los niveles $\frac{1}{2} N_{et} * N_k$ más bajos.
4. Se calculan las propiedades requeridas promediadas: DOS, COOP, cargas, etc.

II.6.3. Cálculo del nivel de Fermi, matriz de carga, DOS y COOP

La posición del nivel de Fermi se toma simplemente como la energía del orbital cristalino de mayor energía, a diferencia de la definición típica en Física del Estado Sólido donde ε_f se define igual para conductores, pero se ubica en la mitad del gap entre las bandas de valencia (ocupada) y de conducción (desocupadas), para semiconductores y aislantes. La Densidad de Estados total (DOS) se genera listando la energía de cada orbital cristalino y el peso de punto k que generó dicho orbital cristalino.

Para sistemas extendidos la expresión de la matriz de carga es similar a la de moléculas. Sólo algunos pequeños cambios deberían realizarse debido a que los coeficientes y la matriz de solapamiento son más complejos. La condición de normalización para los orbitales cristalinos es:

$$\begin{aligned}
 1 &= \langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle = \left(\sum_{k=1}^{N_{orb}} c_{\alpha k}^* \langle \varphi_k | \right) \left(\sum_{l=1}^{N_{orb}} c_{\alpha l} | \varphi_l \rangle \right) \\
 1 &= \left(\sum_{k=1}^{N_{orb}} c_{\alpha k}^* \sum_{l=1}^{N_{orb}} c_{\alpha l} \langle \varphi_k | \varphi_l \rangle \right) \\
 1 &= \left(\sum_{k=1}^{N_{orb}} c_{\alpha k}^* \sum_{l=1}^{N_{orb}} c_{\alpha l} S_{kl}(k) \right)
 \end{aligned} \tag{II.56}$$

Debido a que se debe considerar el solapamiento entre las celdas unidad vecinas, se usa la matriz $\mathbf{S}(\mathbf{k})$. De la ecuación II.56 resulta

$$CM_{\alpha k} = c_{\alpha k}^* \sum_{l=1}^{N_{orb}} c_{\alpha l} S_{kl}(k) \tag{II.57}$$

Las densidades de estados proyectadas en los orbitales atómicos y átomos se calculan

$$PDOS_{\varphi_j}(E) = CM_{\alpha k} DOS(E) \tag{II.58}$$

$$PDOS_{\mu}(E) = \sum_j^{j \in \mu} PDOS_{\varphi_j}(E) \tag{II.59}$$

La expresión para la curva COOP entre el orbital atómico φ_i de la celda unidad en el origen y el orbital atómico φ_j en la celda unidad ubicada en \mathbf{R} es

$$COOP_{ij}(E) = \sum_{\alpha} \left(e^{ik.R} c_{ai}^* c_{\alpha j} S_{ij} + e^{-ik.R} c_{\alpha j}^* c_{ai} S_{ji} \right) g(E - \varepsilon_{\alpha}) \quad (\text{II.60})$$

Donde se ha utilizado el hecho de que \mathbf{S} es hermítica. Se puede promediar los valores de COOP en \mathbf{k} y $-\mathbf{k}$ debido a que las funciones de ondas y energías en \mathbf{k} y $-\mathbf{k}$ son equivalentes. Utilizando la matriz de solapamiento en el espacio real $\mathbf{S}(\mathbf{R})$, se obtiene

$$COOP_{ij}(E) = \sum_{\alpha} 2 \cos(k.R) \text{Re} \left(c_{ai}^* c_{\alpha j} S_{ij} \right) g(E - \varepsilon_{\alpha}) \quad (\text{II.61})$$

\mathbf{R} es el vector de traslación que separa las celdas donde están centrados los orbitales atómicos φ_i y φ_j , debe notar que $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ no corresponde al solapamiento entre dos orbitales atómicos específicos, sino a una suma de Bloch de elementos de matriz de solapamiento entre orbitales atómicos de distintas celdas.

El COOP entre átomos resulta

$$COOP_{\mu\nu}(E) = \sum_{\alpha} \sum_i^{i\varepsilon\mu} \sum_j^{j\varepsilon\nu} 2 \cos(k.R) \text{Re} \left(c_{ai}^* c_{\alpha j} S_{ij} \right) g(E - \varepsilon_{\alpha}) \quad (\text{II.62})$$

II.6.4. Teoría del Funcional de la densidad

El cálculo de la función de onda de muchos cuerpos para un sistema de electrones interactuantes es una tarea enorme y solo puede ser llevada a cabo para sistemas de muy pocos electrones. Por lo tanto, si se desea determinar observables para sistemas grandes, debe evitarse el cálculo de la función de onda de muchos cuerpos. Una posibilidad es escribir las cantidades deseadas como funcionales de la densidad electrónica, que es función de solo tres variables, r_x, r_y, r_z .

La Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory, DFT) permite reemplazar la función de onda de N electrones $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ y su ecuación de Schrödinger asociada, por una función densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, mucho más simple. El objetivo es calcular la energía electrónica del estado fundamental de un sistema de N electrones

únicamente por medio de su densidad, sin necesidad de conocer previamente la función de onda del sistema. De esta manera, un problema de $3N$ dimensiones se reduce a uno tridimensional que es mucho más simple.

Los intentos por resolver este problema comienzan con los trabajos de Thomas y Fermi en los 1920s, quienes aproximaron la distribución electrónica de un átomo haciendo uso de consideraciones estadísticas. Sin embargo, fueron los trabajos de Hohenberg y Kohn (HK) [30] en 1964, demostrando dos teoremas que daban un marco teórico a las ideas originales, y luego Kohn y Sham (KS) [31], en 1965, los que establecieron las bases de la DFT moderna.

El primer teorema de HK legitima el uso de la densidad como variable fundamental del problema que determina todos los aspectos de la estructura electrónica. El teorema establece que existe una relación biunívoca entre el potencial externo $v(\mathbf{r})$ y la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Es posible entonces escribir una ecuación para la energía electrónica total de un sistema arbitrario de N electrones en términos de la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, de una forma completamente general como

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{II.63})$$

Donde $T[\rho(r)]$ y $V_{ee}[\rho(r)]$ son los funcionales de la energía cinética y de la repulsión electrónica respectivamente.

El segundo teorema establece que dado un potencial externo $v(\mathbf{r})$, la densidad del estado fundamental correcta $\rho(\mathbf{r})$ minimiza la energía del estado fundamental E , que es un funcional unívocamente determinado por $\rho(\mathbf{r})$.

$$E[\rho(r)] \leq E[\tilde{\rho}(r)] \quad (\text{II.64})$$

Donde $\tilde{\rho}(r)$ es una densidad de prueba que cumple con la condición $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ y $\int \tilde{\rho}(r)d^3r = N$, siendo N el número de electrones del sistema.

Este teorema, cuya prueba es extraordinariamente sencilla, garantiza la existencia de una funcional de la energía $E[\tilde{\rho}(r)]$ que llega a su mínimo para la densidad $\rho(r)$ correcta pero no predice ninguna forma explícita para ella, es decir para $T[\rho(r)]$ y $V_{ee}[\rho(r)]$.

II.6.4.1. Teoría de Kohn-Sham

Para solucionar el problema de la indeterminación del funcional $T[\rho(r)]$, KS introducen un conjunto de funciones auxiliares que permiten calcular la energía cinética y a la vez controlar el error cometido al efectuar dicha aproximación.

La densidad electrónica de un sistema de N electrones puede escribirse en forma exacta como

$$\rho(r) = \sum_i^{\infty} n_i |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.65})$$

Donde $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$ es el conjunto completo de funciones monoeléctricas usadas para construir la función de onda exacta y $\{n\}$ es el conjunto de números de ocupación. La energía cinética de dicho sistema es

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i^{\infty} n_i \langle \psi_i(r) | \nabla_i^2 | \psi_i(r) \rangle \quad (\text{II.66})$$

KS propusieron aproxima la energía cinética exacta del sistema, $T[\rho(r)]$, con la de un sistema de electrones no interactuantes sometidos únicamente a la acción de un potencial externo $v_s(\mathbf{r})$, gobernados por el Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \hat{\nabla}_i^2 + \hat{v}_s(r) \quad (\text{II.67})$$

Y cuyo estado fundamental se describe por la función de onda

$$\Psi_s(r_1 \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_1(r_1) \dots \psi_N(r_N)] \quad (\text{II.68})$$

La densidad electrónica asociada a Ψ_s se escribe como

$$\rho_s(r) = \sum_i^N n_i |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.69})$$

Y la energía cinética se calcula a partir de

$$\langle T_s \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i^N n_i \langle \psi_i(r) | \nabla_i^2 | \psi_i(r) \rangle \quad (\text{II.70})$$

El sistema de referencia no interactuante se define de forma tal que si densidad $\rho_s(\mathbf{r})$ sea exactamente igual a la del sistema real, $\rho(\mathbf{r})$ de esta manera, la energía total del sistema de N electrones interactuantes (II.59) se puede reescribir como

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] &= T[\rho(r)] + T_s[\rho(r)] - T_s[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \\ &\quad + J[\rho(r)] - J[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr \\ &= T_s[\rho(r)] + J_s[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr + E_{xc}[\rho(r)] \end{aligned} \quad (\text{II.71})$$

Donde

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (\text{II.72})$$

Es la interacción coulombica y

$$E_{xc}[\rho(r)] = V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)] + T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)] \quad (\text{II.73})$$

Es la energía de intercambio y correlación conformada por la parte no clásica de la interacción electrónica y por el error cometido al reemplazar el verdadero funcional de la energía cinética por el correspondiente al sistema de electrones no interactuantes.

Para asegurar la representación del funcional de la energía cinética a través de $T_s[\rho(r)]$, se requiere aplicar el principio variacional a la expresión II. 71 sujeta a la condición II.69 y a la condición de ortonormalidad de los elementos del conjunto $\{\psi(\mathbf{r})\}$. Así se define un nuevo funcional contemplando la ortonormalidad de las funciones auxiliares

$$\Omega[\{\psi_i(r)\}] = E[\rho(r)] \sum_i^N \sum_j^N \varepsilon_{ij} \int \psi^*(r) \psi(r) dr \quad (\text{II.74})$$

Donde $\{\varepsilon\}$ es el conjunto de multiplicadores de Lagrange que aseguran la ortonormalidad mencionada.

El principio variacional estable que para que $E[\rho(r)]$ sea un mínimo se debe cumplir

$$\delta\Omega[\{\psi_i(r)\}] = 0 \quad (\text{II.75})$$

Lo que conduce al conjunto de ecuaciones

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r)\right]\psi_i(r) = \sum_j^N \varepsilon_{ij}\psi_j(r), \quad i=1, \dots, N \quad (\text{II.76})$$

Donde

$$v_{ef}(r) = v(r) \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (\text{II.77})$$

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.78})$$

$$\rho(r) = \sum_i^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.79})$$

El conjunto de ecuaciones (II.77)-(II.79) constituye las ecuaciones de Kohn-Sham.

El potencial efectivo $v_{ef}(\mathbf{r})$, depende de la propia solución, $\{\psi(\mathbf{r})\}$, lo que convierte al método en autoconsistente.

La Energía total puede calcularse a partir de la expresión

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho(r)] - \int v_{xc}(r)\rho(r) dr \quad (\text{II.80})$$

Cálculos empleando el método computacional Funcional de la Densidad con Corrección de Gradiente (GC-DFT) fueron realizados en una súper celda conteniendo 64 átomos distribuidos en 3 capas en una estructura B2 BCC para modelar los sistemas de

FeTiFe y TiFeTi con átomos de hidrógeno y platino [30-32] con un espacio de grilla recíproca de $4 \times 4 \times 4$ en la supercelda de la zona de Brillouin.

Se empleó el método computacional de la funcional densidad periódica [33]. Los orbitales moleculares fueron representados como combinación lineal de las funciones de Slater. La corrección de gradiente de la aproximación de Becke [34] para la funcionalidad de la energía de intercambio y la aproximación B3LYP [35] para la funcionalidad de correlación fueron empleados.

En orden de incrementar la eficiencia computacional, las capas electrónicas internas del carozo se mantuvieron fijas para cada átomo, exceptuando al hidrógeno, debido a que el electrón interno no contribuye significativamente al enlace.

Se usaron un set de base triple-zeta (esto es tres funciones de Slater para cada valencia atómica ocupada) con las funciones de polarización para expresar los orbitales atómicos del platino, titanio e hierro. El set de base del Hierro consiste en orbitales 3p, 3d, 4s y para el titanio es de 3p, 3d, y 4s para el platino es de 4f, 5d y 6s.

Con este set se obtiene un momento magnético de 2.26 para el BCC del hierro, que es comparable con los valores experimentales de 2.20. Se empleó el procedimiento del tetraedro cuadrático para la integración en las zonas de Brillouin [36]. Los parámetros de integración fueron elegidos con el fin de lograr convergencia con un delta de energía de 50 meV.

La geometría fue optimizada hasta que los cambios energéticos en las coordenadas cartesianas eran de 0.001 Hartree Å y 0.01 Å respectivamente. A pesar de estar empezándose a considerar relajación hasta el segundo vecino. Solo el Fe y el Ti de los primeros vecinos son relevantes a los cálculos de energía mínima. Después de tener la localización más estable para las impurezas, se estudiaron las interacciones de Fe-H, Fe-Pt, Ti-H y Ti-Pt.

II.7. Referencias

1. Hückel, E. *Z. Physik* **70**, (1931), 204.
2. Hückel, E. *Z. Physik* **76**, (1932), 628.
3. Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.* **39**, (1963), 1397.
4. Anderson, A.B., Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.* **61**, (1974), 4545.
5. Anderson, A.B. *J. Catal.* **67**, (1981), 129.
6. Hoffmann, R. *Rev. Mod. Phys.* **60**, (1988), 601.
7. de Koster, A., Van Santen, R.A. *J. Catal.* **127**, (1991), 141.
8. Turner, A. “*Methods in Molecular Orbital Theory*”, Prentice Hall, New Jersey (1974)
9. Levine, I. “*Química Cuántica*”, Ed. AC, Madrid (1977)
10. Richardson, J.W., Powell, R.R., Nieuwpoort, W.C., Edgel, E. *J. Chem. Phys.* **36**, (1962), 1057.
11. Clementi, E., Raimondi, D. *J. Chem. Phys.* **38**, (1967), 2686.
12. Bash, H., Gray, H.B. *Theoret. Chim. Acta (Berl)* **4**, (1966), 367.
13. Lotz, W.J. *Opt. Soc. Amer.* **60**, (1970), 206.
14. Vela A., Gazquez, J.L. *J. Phys. Chem.* **92**, (1988), 5688.
15. Wolfsberg, M., Helmholtz, R.L. *J. Chem. Phys.* **20**, (1952), 837.
16. Ballhausen, C.J., Gray, H.B. “*Molecular Orbital Theory*”, Benjamin, New York (1964)
17. Summerville, R.H., Hoffmann, R. *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, (1976), 7240.
18. Anderson, A.B. *J. Chem. Phys.* **60**, (1974), 2477.
19. Anderson, A.B., Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.* **60**, (1974), 4271.
20. Anderson, A.B. *J. Chem. Phys.* **62**, (1975), 1187.
21. Anderson, A.B., Grimes, R.W., Hong, S.Y. *J. Phys. Chem.* **91**, (1987), 4245.
22. Anderson, A.B., Hong, S.Y., Smialek, J.L. *J. Phys. Chem.* **91**, (1987), 4250.

23. Calzaferri, G., Forrs, L., Kamber, I. *J. Phys. Chem.* **93**, (1989), 5366.
24. Mulliken, R.S. *J. Chem. Phys.* **23**, (1955), 1833.
25. Rivail, J.L. “*Eléments de Chimie Quantique*”, Inter Editions, Editions du CNRS, Paris, (1990)
26. Messmer, R.P. “*The Nature of The Surface Chemical Bond*”, Chapt. 2, Th. Rhodin and G. Ertl Ed. North-Holland, Amsterdam (1979)
27. de Koster, A., Jansen, A.P.J., Van Santen, R.A., Geerlings, J.J.C. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **87**, (1989), 263.
28. Van Langeveld, A.D., de Koster, A., Van Santen, R.A. *Surf. Sci.* **225**, (1990), 143.
29. Kittel, C. “*Introduction to Solid State Physics*”. John Wiley & Sons, Inc. (Octava edición), USA, 2005.
30. Hohenberg, P., Kohn, W. *Phys. Rev.* **136** (1964) B864.
31. Kohn, W., Sham, L.J. *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
32. Parr, R.G., Yang, W. “*Density Functional Theory of Atoms and Molecules*”. Oxford University Package, New Yorl, 1989.
33. Amsterdam Density Functional Package Release 2001. Vrije University, Amsterdam, 2001.
34. Becke, D., *Phys. Rev.A.* **38** (1988) 3098.
35. Lee, C., Yann, W., Parr, R.G. *Phys. Rev. B.* **37** (1988) 785
36. Wiesenekker, G., Te Velde, G., Baerends E.J. *Phys. C, Solid State Physics.* **21** (1988) 4264.

Capítulo III

Adsorción de Hidrógeno en Tierras Raras

Publicado en *International Journal of Hydrogen Energy*. **30**, (2005) 627-630
Journal of Physics and Chemistry of Solids. **67** (2006) 1692-1696

III.1. Introducción

El estudio de las tierras raras (TR) data de por lo menos 50 años. El creciente interés en su estudio, tanto desde el punto de vista académico como tecnológico, llevó a que se las investigara de una forma intensiva, generando información tal que en los últimos años ha resultado casi imposible tener en cuenta todos los trabajos publicados, debiéndose focalizar en determinados aspectos.

El interés tecnológico por las tierras raras creció a medida que se desarrollaron diferentes procesos en los cuales se las puede utilizar obteniendo importantes resultados, como así también procesos de bajo costo para su separación como sales o como metales. Una de sus aplicaciones más conocidas es el uso de mezcla de tierras raras, conocidas como “mischmetal”, como “crakeador” de petróleo, entre otras aplicaciones.

Otra área de gran interés para el estudio es la interacción de las tierras raras con el hidrógeno. Se determinan los diagramas de fases, las propiedades termodinámicas y una gran cantidad de características desde el punto de vista teórico. Desde el punto de vista de las aplicaciones, la interacción hidrógeno-tierras raras cobró gran interés por el creciente desarrollo de aleaciones tipo AB_5 (donde A es una o más tierras raras) como formadoras de hidruros, para almacenamiento de energía en forma de hidrógeno. La aleación $LaNi_5$ fue la primera en ser estudiada con este fin, presentando un excelente comportamiento en absorción – desorción de hidrógeno, pero un alto costo. En función de reducir el costo de la aleación, se buscaron alternativas, la primera de las cuales consistió en reemplazar el lantano por “mischmetal”, nombre con el que designa comercialmente a una mezcla de tierras raras en la proporción en que se la encuentra naturalmente. El níquel juega el rol de proporcionar los sitios catalíticos para la descomposición de la molécula de hidrógeno sobre la superficie de la aleación, favoreciendo el

ingreso del hidrógeno en forma atómica. Para mejorar la performance de la aleación, parte del níquel ha sido reemplazado por aluminio, por lo que una de las aleaciones AB_5 más utilizadas hoy en día es $MmNi_{4.7}Al_{0.3}$.

El estudio de estos compuestos se debe también a la necesidad de sustituir el petróleo por alguna fuente de energía más barata y más limpia para los motores de combustión interna. Su desarrollo tecnológico está también asociado al costo que tenga para cada país comprar o elaborar el compuesto en cuestión, siendo China uno de los principales en esta área dado que disponen de tierras raras de forma abundante, comparada con el resto del mundo [1].

El estudio de la hidruración de tierras raras en alto estado de pureza consiste en la herramienta base para poder interpretar y extrapolar resultados respecto a su comportamiento en una aleación. En este capítulo se discuten tanto aspectos experimentales como teóricos sobre la hidruración de diferentes tierras raras. Se estudió el volumen de disolución y el calor de solución sobre sistemas TR-H. Los cálculos teóricos complementarios fueron realizados mediante un modelo sencillo (modelo de Jellium) para describir la densidad electrónica.

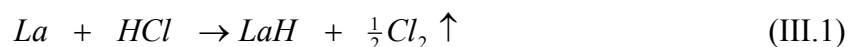
III.2. Datos y mediciones experimentales

El objetivo del trabajo experimental fue medir la cantidad de hidrógeno absorbido por muestras de lantano al ser expuestas a HCl, y determinar la influencia de la concentración del ácido y del tiempo de contacto. Para realizar la hidruración se prepararon 13 muestras de lantano 99.9% de pureza (Aldrich Chemical Company. INC)., que fueron incluidas en acrílico, y luego pulidas comenzando con papel de lija 60, para finalizar con papel de lija 600, el que le proporciona un pulido fino. El lantano es altamente reactivo con el oxígeno, pasando a óxido y

ésta capa que se forma es una barrera para el ingreso de hidrógeno al material. Por lo tanto, las muestras fueron hidruradas inmediatamente después del último pulido.

La hidruración se realizó por vía líquida, utilizando ácido clorhídrico marca MERCK (12M) ART HX0603, con dos concentraciones diferentes. Se utilizaron dos soluciones de concentraciones extremas, una concentrada, 12 Molar, y una diluida, 1.2 Molar. Se ensayaron cinco tiempos de contacto, entre 5 y 60 segundos. La hidruración se realizó por medio de un hisopo embebido en ácido clorhídrico. Inmediatamente antes del hisopado con ácido, y para eliminar la capa superficial de óxido, se pulió con papel 600. El hisopo embebido en ácido fue colocado sobre la muestra y se midió el tiempo de contacto, y se enjuagó rápidamente con agua bidestilada para detener la reacción. Posteriormente, y antes de realizar las mediciones del contenido de hidrógeno, las muestras fueron limpiadas con acetona (Aldrich Chemical Company Inc.) pura para eliminar residuos proveniente de su manipulación.

La reacción que tiene lugar es la siguiente



La concentración de hidrógeno en las muestras hidruradas y en el lantano sin hidrurar fue determinada haciendo uso del equipo LECO. Para la medición del *contenido de hidrógeno* en las muestras de lantano hidruradas se utilizó un equipo LECO EF-400 RH-404, cuya operación se basa en la comparación de la conductividad térmica de una corriente de argón puro, utilizado como blanco, y la conductividad térmica de otra corriente de argón que contiene el hidrógeno liberado por la muestra fundida. El equipo utilizado primero desgasa el crisol de grafito en el que se introducirá la muestra, elevando la potencia a 3700 W, para luego, cuando está la muestra introducida, llevarlo a una potencia de 1500 W, que equivale a unos 1200 °C, siendo este valor superior a la temperatura de fusión del lantano, que es de 920 °C.

A continuación se muestra una fotografía del equipo utilizado (Figura III.1):

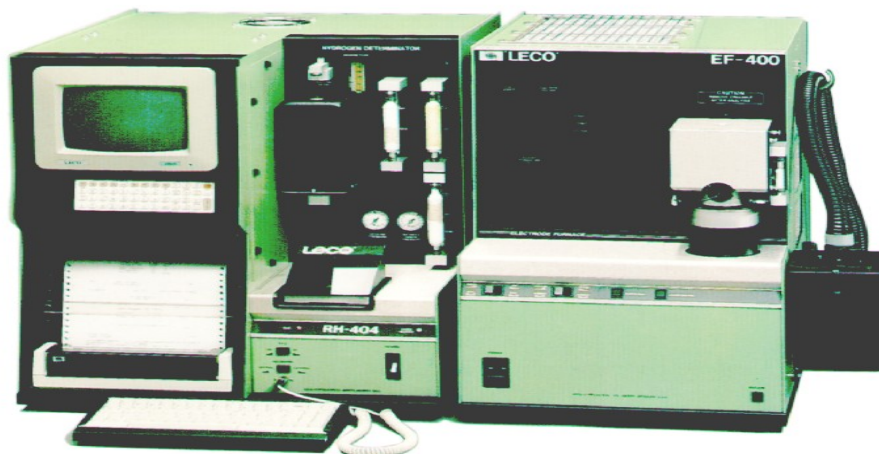


Figura III.1. Equipo LECO en el que se determina el *contenido de hidrógeno* en lantano

Teniendo en cuenta que la hidruración es superficial, los contenidos de hidrógeno (en ppm en peso) fueron corregidos por la relación de masas de las diferentes muestras, a efectos de hacerlos comparativos.

Los resultados de las mediciones se vuelcan en las siguientes Tabla III.1 y III.2.

Tabla III.1: Contenido de hidrógeno y tiempos de contacto para HCl 12 M.

Tiempo [s]	Masa Muestra [g]	Ppm de H
5	No medido	No medido
10	0.021	167
20	0.063	345
40	0.037	390
60	0.147	220

Tabla III.2: Contenido de hidrógeno y tiempos de contacto para HCl 1,2 M

Tiempo [s]	Masa Muestra [g]	Ppm de H
5	0.038	72.0
10	0.129	82.9
20	0.081	173.0
40	0.066	95.0
60	0.022	137

Dado que los valores presentaban la particularidad de tener un valor máximo para los 40 segundos, y para verificar los valores a cortos tiempos, se decidió ensayar 6 muestras más, las cuales recibieron el mismo tratamiento que las anteriores, pero los tiempos de hidruración fueron de 5, 30 y 60 segundos, teniendo dos muestras para cada tiempo. Los valores medidos se muestran en la Tabla III.3.

Con todos los valores obtenidos, se intentó correlacionar el contenido de hidrógeno alcanzado con el tiempo de contacto con HCl. Cabe aclarar que fue necesario introducir una corrección a los valores medidos, ya que el equipo mide la cantidad de hidrógeno presente en la muestra pero la relaciona con la masa de la misma, dando un valor en ppm en masa.

Tabla III.3. Contenido de hidrógeno y tiempos de contacto, con HCl 12 M

Tiempo [s]	Masa Muestra [g]	Ppm de H
5	0.244	93.3
5	0.274	63.6
30	0.388	72.7
30	0.317	108
60	0.33	160
60	0.339	81.6

La hidruración es un proceso superficial, por lo que si las muestras tienen aproximadamente las mismas áreas pero diferentes masas, el equipo LECO, nos proporciona resultados no comparables. Para intentar independizarse de la masa de la muestra, se tomó la masa del blanco como referencia y se calculó la cantidad de hidrógeno que hubiera absorbido cada muestra si hubiese tenido la misma masa que el blanco. Los resultados se presentan en la Tabla III.4.

Tabla III.4: Contenido de hidrógeno y tiempos de contacto, para masas normalizadas y HCl 12 M

Tiempo [s]	Masa Muestra [g]	Masa normalizada [g]	ppm de H
5	0.274	484.1	93.3
10	0.021	97.4	63.6
20	0.036	345.0	72.7
30	0.388	783.5	108.0
40	0.037	400.8	160.0
60	0.330	1466.7	81.6

Graficando esos puntos se obtiene la Figura III.2 donde se aprecia la variación de la cantidad hidrurada de este compuesto para diferentes tiempos de contacto.

Aún con las limitaciones del caso se utilizó una regresión lineal para el ajuste. Siendo el coeficiente de correlación de 0.71.

En función de la Tabla III.2, que corresponde al ataque con solución diluida, se obtiene la Figura III.3, en ella se aprecia la variación de la cantidad de hidrogeno presente en la muestra analizada en función del tiempo de contacto de la tierra rara con el HCl 1.2M

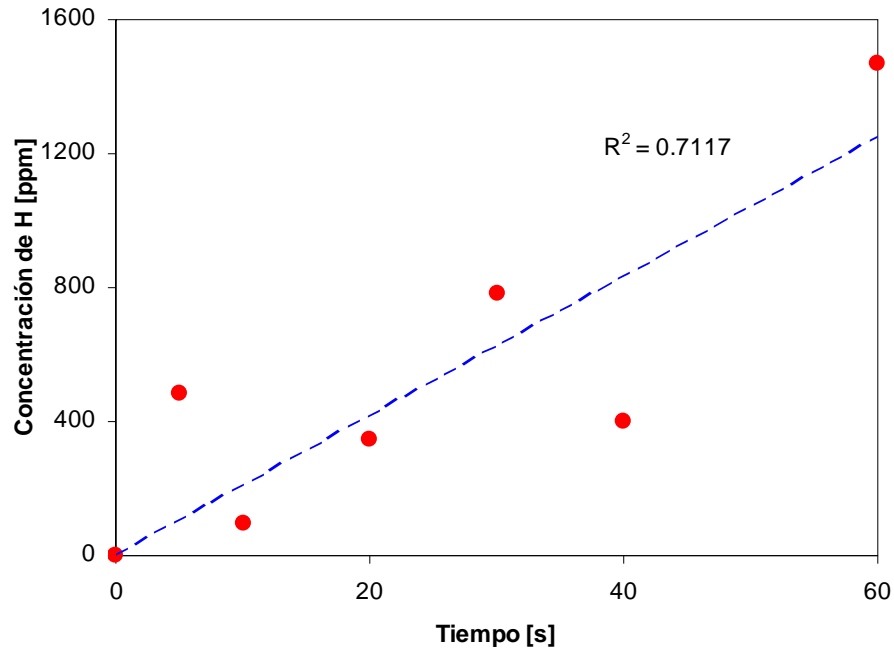


Figura III.2. Contenido de hidrógeno vs tiempo de contacto. Concentración de HCl = 12 M (●) datos experimental.

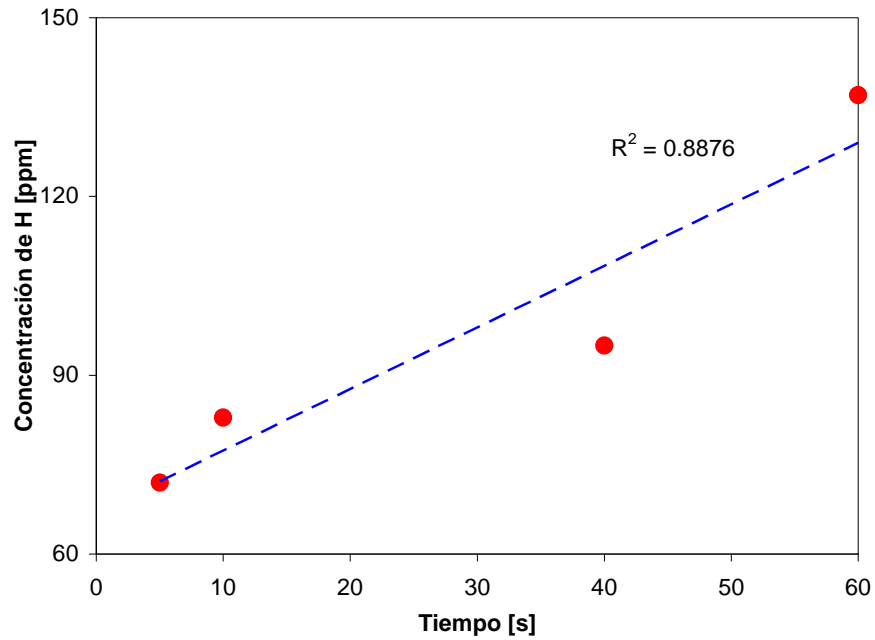


Figura III.3. Contenido de hidrógeno vs tiempo de contacto. Concentración de HCl = 1.2 M (●) datos experimental.

En este caso no fue necesario normalizar los valores, ya que todas las muestras tienen una masa similar, y no presentan mayores desviaciones de los valores del blanco.

Para un mejor análisis de los resultados, en la Figura III.4 se muestran ambas curvas de hidruración, para concentraciones de HCl de 1.2 molar, o de diez veces más grande (12M).

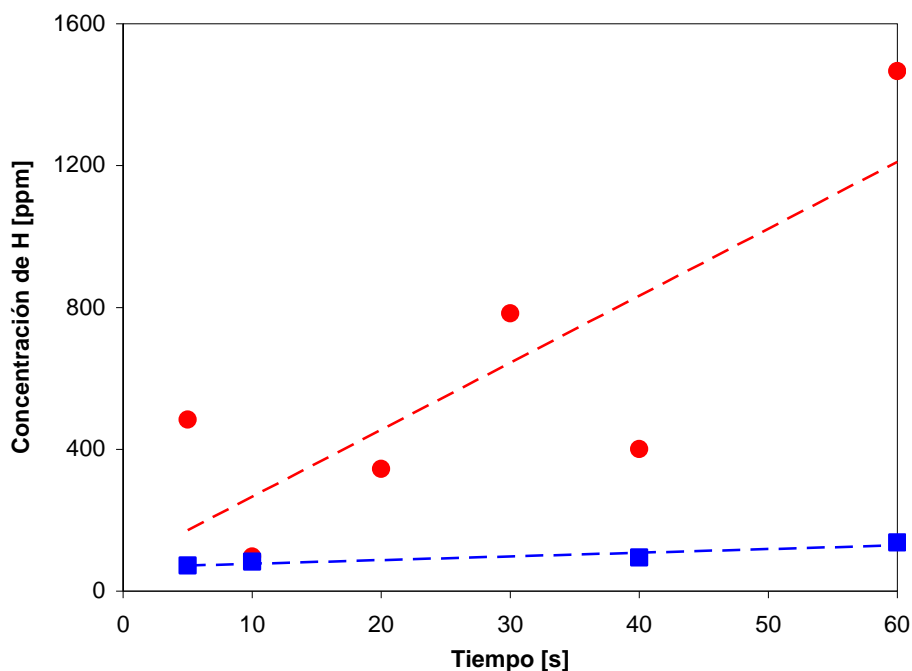


Figura III.4. Comparación de ambas hidruraciones. (■) concentración de HCl 1.2 M (solución diluida), y (●) Concentración de HCl 12 M (solución concentrada).

Claramente se puede apreciar en las curvas anteriores que para la solución diluida se sigue mucho mejor la tendencia lineal pero la hidruración es muy pobre; por el contrario, si se observa la curva de la solución concentrada se tiene una hidruración creciente para tiempos crecientes, pero hay desviaciones respecto del comportamiento lineal.

Debido a que la hidruración era leve y no en cantidades sustanciales para poder afirmar que este método era eficiente, a las muestras se las expuso a microscopía electrónica de barrido (SEM Philips 515 equipado con espectrómetros EDAX 9900 y Microspex WDX para análisis

dispersivos en energía (EDS) y dispersivo en longitud de onda (WDS)), con el fin de verificar si esta técnica presentaba algún inconveniente.

Las Figuras III.5 y III.6 se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM-). Se puede apreciar la capa de hidruro que se ha formado sobre una muestra de lantano (indicada con una flecha)

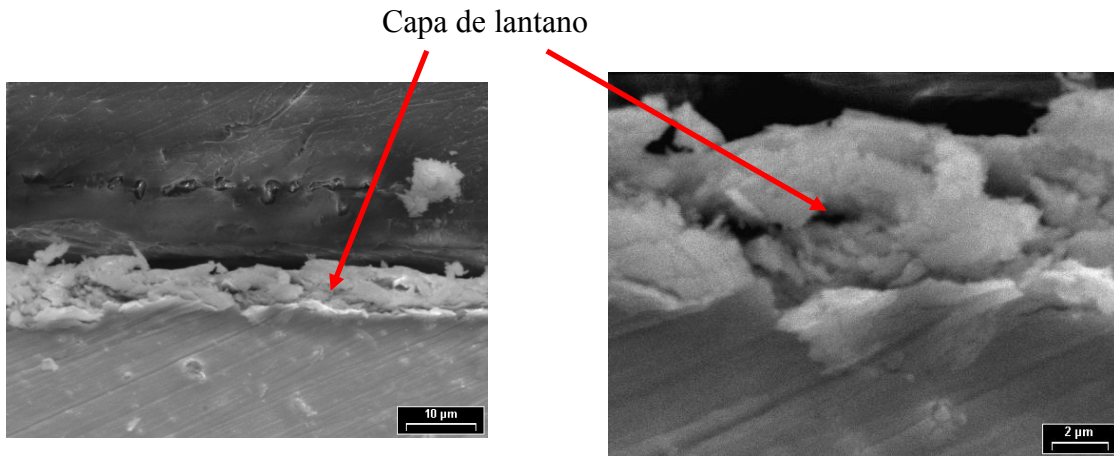


Figura III.5: En las fotos SEM se puede apreciar una superficie de lantano hidrurada.

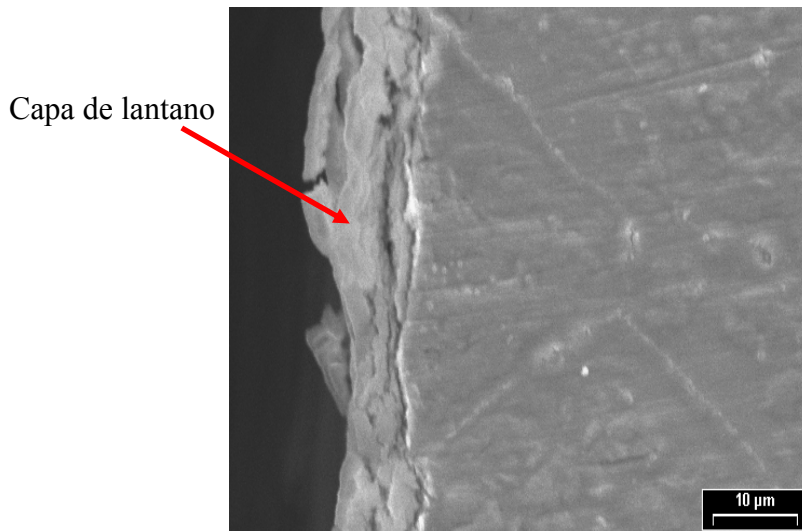


Figura III.6: Foto SEM en la que se aprecia en detalle la capa superficial de hidruro

Claramente se puede apreciar, sobre todo en la última foto, que el fenómeno de la hidruración es superficial, y la capa hidrurada avanza en forma de frente. Este muestra que la técnica empleada para la hidruración no es satisfactoria a fin de poder conseguir una hidruración volumétrica que permita el máximo uso del material.

III.3. Modelo teórico y resultados

Para caracterizar las propiedades de solución del hidrógeno en los lantánidos se asumió que la densidad electrónica podría ser representada por medio del modelo del Jellium efectivo [2-4]. En este modelo, que ya ha sido demostrado ser eficiente para los metales de transición, los electrones de valencia son representados como una nube de electrones libres cuya densidad es n_0 , con un “background” uniforme de carga positiva de la misma densidad, lo que permite mantener la neutralidad de las cargas. Este modelo es adecuado cuando la mayor contribución a la densidad electrónica proviene de los electrones *s* o de la configuración “closed-shell” cuando tiene simetría esférica.

La densidad n_0 esta dada por la siguiente expresión

$$n_0^{-1} = \frac{1}{n_0} = \frac{3}{4} \pi \cdot r_s^3 \quad (\text{III.2})$$

Donde n_0 es la densidad de carga y r_s es el radio que ocupa un electrón en el modelo

El valor de r_s es uno de los parámetros fundamentales del modelo de Jellium y es necesario conocerlo con gran precisión. Lamentablemente, la cantidad de información disponible para las tierras raras es escasa y en algunos casos es necesario determinarla de forma indirecta. En el caso de los metales, Serebrinsky y colaboradores [5] propusieron una parametrización para obtener el valor de r_s a partir del valor del módulo *B* másico, que es una propiedad física bien

determinada para casi todos los elementos de la Tabla Periódica. Para algunos compuestos de los cuales se desconoce el valor de r_s , se adoptó esta parametrización, aplicada para tierras raras, con el fin de poder obtener valores de r_s .

La parametrización provista por Serebrinsky y colaboradores [5] recae sobre la definición de B en términos de la energía por partícula de los electrones en el gas (ϵ). Esta energía puede ser escrita en términos de la energía cinética (ϵ_{kin}), la energía de intercambio (ϵ_x) y de la energía de correlación (ϵ_c), cada una de estas como función de r_s . El módulo másico B se obtiene a partir de una simple suma correspondiente a los términos B_{kin} , B_x y B_c . La parametrización es la siguiente

$$B(r_s) = \begin{cases} B_{kin} + B_x + B_c & r_s \leq 1 \\ B_{kin} + \frac{1}{r_s}(B_x + B_c) & r_s > 1 \end{cases} \quad (III.3)$$

Donde

$$B_{kin}(r_s) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\alpha^2 r_s^5}, \quad B_x = \frac{1}{2\pi^2} \frac{1}{\alpha r_s^4}, \quad B_c = B_c(r_s) \quad (III.4)$$

Con $\alpha = (4/9\pi)^{1/3}$. La energía de correlación (ϵ_c) es siempre negativa y su funcionalidad depende del valor de r_s considerado, Para densidades metálicas este valor varia desde 0.1 a 0.5 ϵ_x (energía de intercambio), pero en el limite de densidades elevadas este valor es proporcional a $\ln(r_s)$, una relación similar puede ser considerada para B_c y B_x .

En el caso de las tierras raras, y sus precursores, la información experimental de B [6-7] muestra una variación desde 13.5 GPa (para Ytrium) a un valor de 45 GPa (para el escandio). Considerando que par los metales, los valores de r_s varían en el rango desde 3.1 u.a. a 2.7 a.u¹, se siguió la dependencia funcional previamente obtenida para los metales y se propone la parametrización dada por:

$$B(r_s) = B_{kin} + \frac{b_0}{r_s^5} \quad (\text{III.5})$$

Siendo b_0 un parámetro de ajuste.

Los valores experimentales usados en este trabajo para el módulo másico fueron provistos por Gschneidner [6]. A pesar de que la base de datos es antigua, los resultados obtenidos con valores más recientes de la base de datos de Hachiya e Ito [7] difieren de los anteriores en menos de un 0.5%. El valor del parámetro de ajuste b_0 es -0.0307881 a.u. En la Figura III.7 se puede observar la función obtenida para r_s como función de B , a su vez se obtiene el aporte correspondiente al término B_{kin} . Estos valores se comparan con información experimental. Mostrando para r_s una leve dispersión, menor al 0.04, excepto para el Yb que es de 0.09.

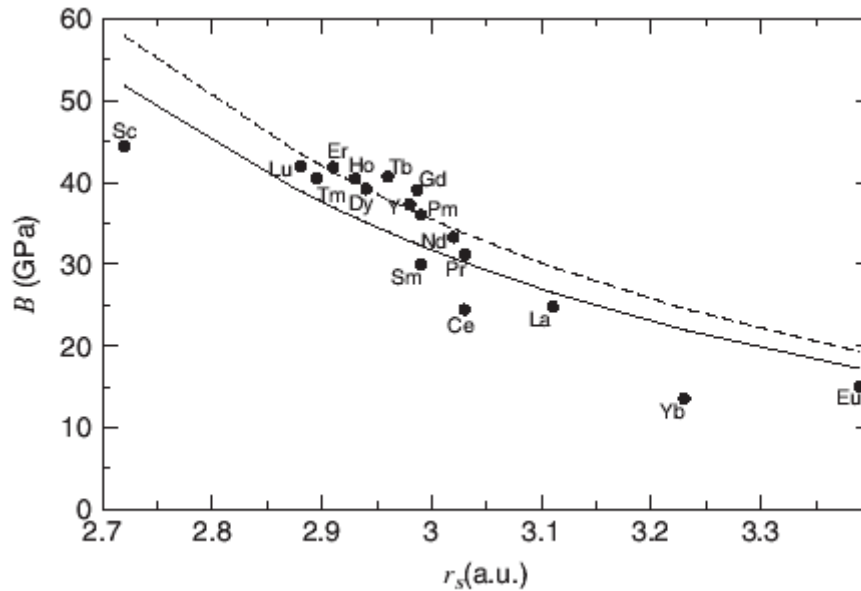


Figura III.7. Módulo másico vs. r_s . (—) Ec. 4. (---) contribución de la energía cinética. (●) datos experimental

¹ Se utiliza a.u. (Atomic units) para facilitar la interpretación de las figuras $r_b=0.528 \times 10^{-12}$ [m]

III.3.1. Resultados

La simple parametrización propuesta para el módulo másico en función de r_s o vice versa permite una forma simple de calcular r_s . Este parámetro puede ser utilizado para una gran variedad de cálculos en los cuales la densidad electrónica es perturbada en su región intersticial. Este es el caso para el hidrógeno intersticial disuelto en el material. Esta impureza produce una expansión de la celda representada por el volumen de solución V_h . El cálculo de esta cantidad es complicado y muy difícil de hacerlo en forma sistemática para todos los elementos de la Tabla Periódica.

Con el valor calculado de r_s , se empleo el modelo del Jellium [3-4] para obtener la carga de la densidad inducida por el hidrógeno embebido en la tierra rara. La densidad de carga inducida permitió obtener el volumen de disolución V_h del hidrógeno. Se obtuvo también la variación de la energía total del sistema, de la cual se pudo correlación el calor de solución ΔH .

Es importante destacar que en estos cálculos no se han tenido en cuenta las propiedades magnéticas de las tierras raras. Esto es permisible para una primera aproximación dado que las propiedades estudiadas no presentan una gran dependencia de la propiedades magnéticas

III.3.1.1. Cálculo de V_h

El volumen de solución es debido a las variaciones de energía en el material asociados a la deformación heterogénea producido por la presencia del átomo de hidrogeno. Se define el volumen de solución V_h de la siguiente forma [8]:

$$v_h = \frac{V_H}{\Omega} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial P} \sum_i \frac{\partial R_i}{\partial \Omega} \cdot \frac{\partial E}{\partial R_i} = -\frac{1}{B} \sum_i \frac{1}{3} \frac{R_i}{\Omega} \cdot \frac{\partial E}{\partial R_i} \quad (\text{III.6})$$

Donde Ω es el volumen de la celda unidad, B es el módulo másico, δR_i es la deformación a la posición $\{R_i\}$ del ion. Simplificando al primer orden de R_i y usando el teorema de Herman-Feymann [2-3], δE esta dada por la iteración electrostática entre lo iones del carozo y la impureza con carga Z_o en $r = 0$

$$\delta E = \sum_i Z_i \left(\int \frac{\Delta n(r) - Z_o \delta(r)}{|r - R_i|^3} (R_i - r) d^3 r \right) \delta R_i \quad (\text{III.7})$$

Donde Z_i es la carga del ion localizado en R_i y $\Delta n(r)$ es la carga inducida por la impureza, que depende del parámetro r_s .

En el estudio realizado en esta tesis, con el átomo de hidrógeno embebido en el Jellium, estas expresiones puede simplificarse y el valor de V_h se calcula con al siguiente expresión.

$$V_H = \frac{1}{3B} 4\pi m_0 \lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^R [1 - Q(r)] r dr \quad (\text{III.8})$$

Donde $Q(r)$ es la densidad de carga integrada.

Norskov y Lang [9] y Stott y Zaremba [10] obtuvieron una parametrización para la energía del átomo embebido en un sistema heterogéneo, usando la teoría de medio efectivo. En esta tesis se uso un código computacional basado en ese modelo para obtener $Q(r)$ para poder evaluar V_h en las diferentes tierras raras.

En la Figura III.8, los valores de V_h calculados están graficadas en función del número atómico. En general estos muestran un comportamiento constante alrededor de un valor medio de V_h de 4.5 \AA^3 . Es importante notar que el código empleado no presenta una clara convergencia en alguno casos particulares (Eu y Yb) El calor calculado de V_s vs Z para estos elementos corresponde a las discontinuidades de r_s como función de Z , mientras que la mayoría

de los elementos presenta un valor constante de R de alrededor de 2.9 a.u., el Eu y Yb están por encima de los 3.5 Å. En consecuencia, los valores del módulo másico son considerablemente más chicos para estos compuestos.

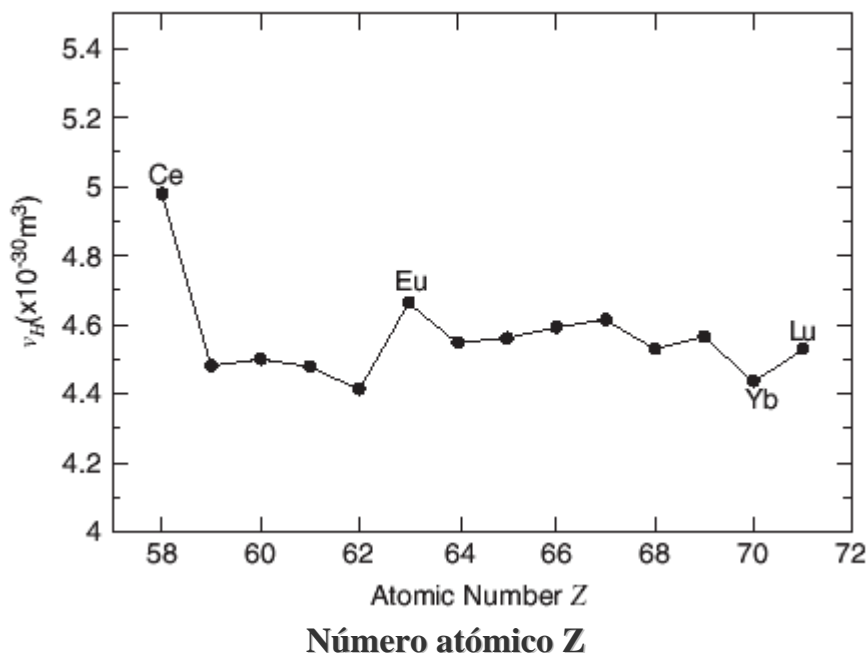


Figura III.8. Valor de V_h calculado en función del número atómico

Por otra parte, el volumen de solución del cerio aparece mas elevado comparado con los demás compuestos del grupo. Este comportamiento no es inadecuado si consideramos el carácter itinerante que tiene un electrón de la capa 4f, que no fue considerado en el modelo.

Los valores experimentales de V_h para las tierras raras son raros y escasos y presentan una gran variedad dependiendo de la referencia consultada. En la Tabla III.5 se presenta una comparación de los valores calculados y determinados experimentalmente para las tierras raras y los precursores de las mismas [11]. En la Tabla III.5 se muestran los resultados para Sc, Y, La

[1,12-13], Ce, Er, Tm, u Lu [14-15]. Para algunos de estos compuestos se presenta el valor de V_h calculado por medio de la teoría de bandas. De la Tabla III.5 se puede apreciar que la predicción es razonable aunque los valores de V_h están un poco sobreestimados. Es importante notar que los valores provenientes de la referencia [12] son para dihidruros, y nuestro modelo podría representar bien estos valores.

Tabla III.5. Valores calculados y experimentales de V_h expresados en \AA^3 .

Muestra	$V_{h(\text{jell})}$	$V_{h(\text{exp})}$	Ref
Sc	4.49	2.36	1
		1.1	12
Y	4.35	1.1	12
		3	13
La	5.1	4.25	1
		3.96	16
Ce($\sigma = 0$)	2.22	4.46	16
Ce($\sigma = 0.3$)	0.267	----	16
Ce($\sigma = 0.5$)	20.64	----	16
Ce($\sigma = 0.6$)	32.69	---	6
Er	4.53	3.97	14
		3.06	15
Tm	4.57	3.61	14-15
Lu	4.52	3.25	14
		2.72	15
Lu($\sigma = 0.4$)	7.11	1.35	16

Por otro lado, comparando los valores experimentales obtenido por diferentes métodos, para el Ytrio, se observa que los valores obtenidos por Griessen y Feenstra [12] es de 1.1\AA^3 mientras que los de Khatamian y col. [13] es de 3\AA^3 . La diferencia entre ambos valores se debe a que los valores de V_h que obtuvo Khatamian y col [13] fueron medidos a partir de muestras provenientes de la descomposición de $\text{YD}_{0.176}$, mientras que los valores de Griessen y Feenstra [12]] provienen de la diferencia de volúmenes molares entre YH_2 e Y.

Para compuestos metálicos, el volumen de solución V_h aparece con un comportamiento suave como una función de r_s y puede ser parametrizado en términos del modelo de Thomas-Fermi [5], simplificando considerablemente los cálculos. En orden de comparar estos resultados con nuestros cálculos, la Figura III.9 muestra los valores de V_h calculados en función del r_s , como puede apreciarse la aproximación provista por Serebrinsky y colaboradores. [5] cubre satisfactoriamente los valores experimentales.

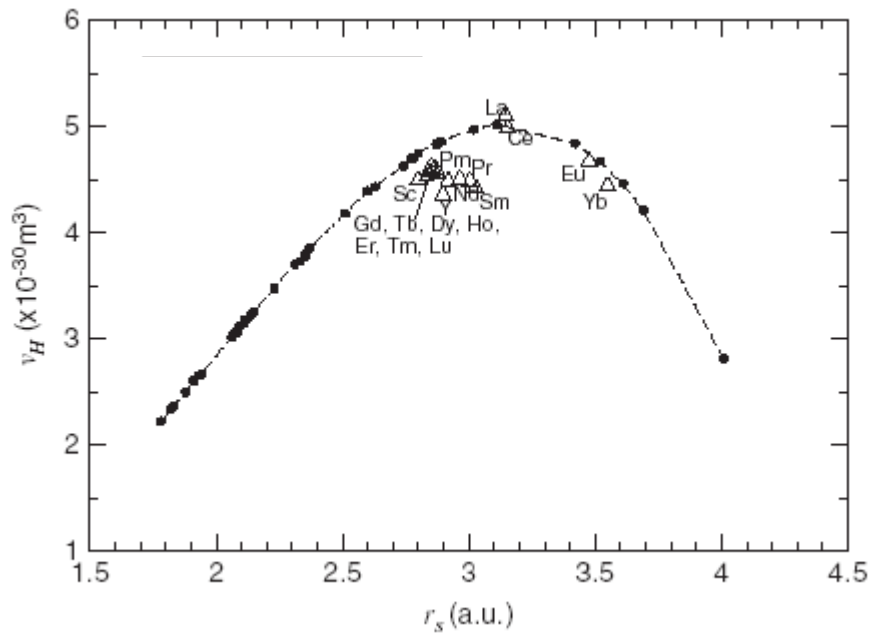


Figura III.9. Valores calculados y experimentales de V_h en función del radio r_s

El modelo de Jellium implementado permite obtener predicciones razonables para el cálculo del volumen de solución V_h en el grupo de tierras raras.

III.3.1.2. Calor de solución ΔH

Una cantidad de interés en el estudio de los sistemas Tierra Rara – H es el calor de solución ΔH , que es la variación de la entalpía del sistema cuando un átomo de hidrógeno está embebido en el sistema. Griessen y Driessen [17] propusieron una relación lineal empírica para obtener la energía de formación de los hidruros metálicos a partir de la energía electrónica característica, ΔE , de la estructura de bandas del sistema.

$$\Delta H = \frac{n_s}{2}(\alpha \Delta E_T + \beta) \quad (\text{III.9})$$

Donde n_s es el número de electrones por átomo en el nivel s más bajo. Los valores de ajuste son $\alpha = 29.62 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{eV} \cdot \text{molH}} \right]$ y $\beta = 135 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{molH}} \right]$

Una mejora a este sistema fue realizada por Griessen [18] para los metales de transición, considerando el ancho de la banda d y los alrededores del átomo de hidrógeno en el sistema.

El calor de formación de los hidruros (que se simboliza como MH_x con $x > 1$) puede diferir de los calores de solución de los sistemas estudiados acá, donde el hidrógeno está con una disolución infinita $x \rightarrow 0$. En forma análoga al trabajo de Griessen y Driessen [17], se propone una relación lineal entre el calor de solución y la variación de la energía total del sistema ΔE_t , producida cuando el átomo de hidrógeno es embebido, como lo propone el modelo del Jellium. Estas variaciones de la energía se asumen que son debidas a los cambios de las energías cinéticas, la energía de correlación y la energía electrostática.

A pesar que la información experimental disponible para ΔH corresponde a tierras raras es escasa, su comportamiento puede ser graficado en función de la energía total, como se muestra en la Figura III.10 de donde se obtiene la siguiente relación

$$\Delta H = (\alpha \Delta E_T + \beta) \quad (\text{III.10})$$

Donde $\alpha=-2.4$ y $\beta=-34.92$.

En la Figura III.11 se muestran los valores calculados de ΔH correspondientes a diferentes lantánidos en función del radio electrónico r_s . Se muestran a su vez valores experimentales obtenidos por Vajda [19]. A pesar que la información experimental es limitada y sólo abarca un pequeño rango de valores de r_s , el comportamiento predicho parece concordar correctamente con la tendencia de los datos experimentales.

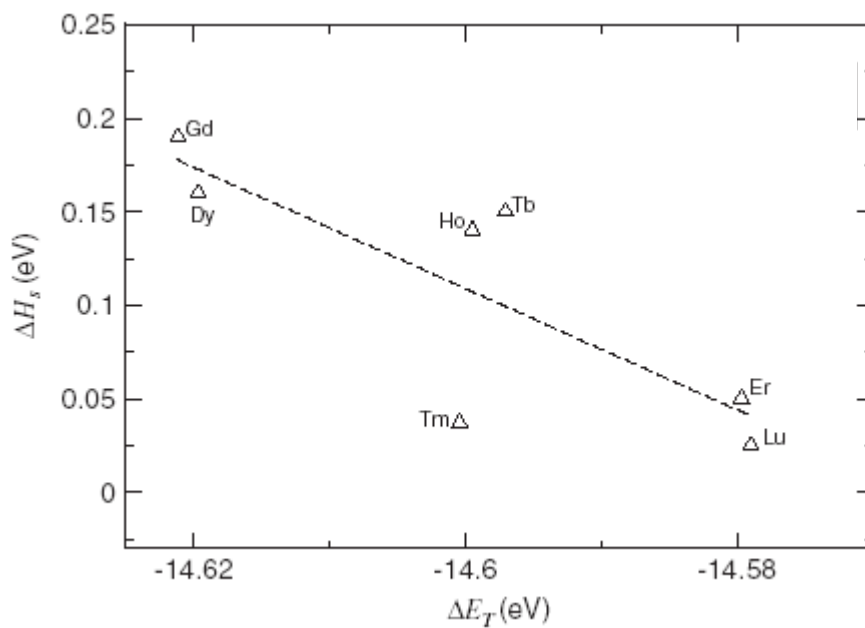


Figura III.10. Aproximación lineal de los valores experimentales [17] para el ΔH como función del ΔE

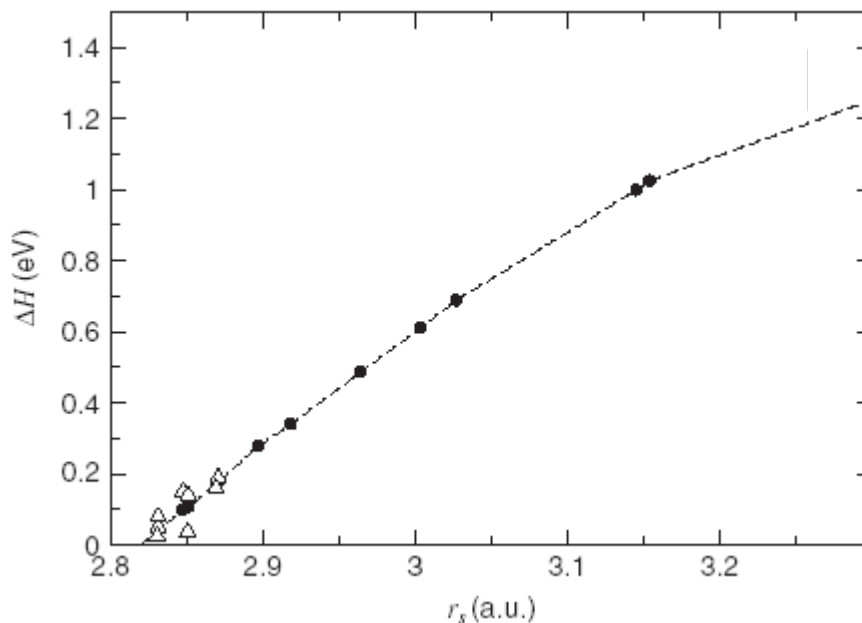


Figura III.11. Calor de solución como función del radio electrónico. Comparación con datos experimentales de Vadja [17]. (●) datos experimentales. (--) modelo

III.3.1.3 Variación de la densidad de estados inducida

Otra cantidad importante a determinar en dichos sistemas es la variación de la densidad de estados del material ΔQ , al introducir la impureza. Dicha cantidad, que es la variación del número de partículas disponibles con respecto a la energía y en consecuencia al vector de onda K , la obtenemos numéricamente con el programa de cálculo que da los corrimiento de fase δ (K). Este método hace uso del comportamiento asintótico de la parte radial de la función de onda del sistema

$$R_{kl}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{=} \text{sen} \left(Kr - \frac{1}{2} l\pi + \delta_l(K) \right) \quad (\text{III.11})$$

Donde l es el autovalor del momento angular L y K es el vector de onda, y de la condición denominada regla de la suma de Friedel, que da cuenta de que el apantallamiento es perfecto a grandes distancias:

$$\frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \cdot \delta_l(\mu) = Z, \text{ siendo } Z \text{ la carga de la impureza} \quad (\text{III.12})$$

En la Figura III.12 se observan la variación de DOS en función de K , hasta $K = K_f$ para todos los elementos estudiados para un valor de spin igual a cero, salvo para el Lutecio que presenta campo magnético.

Dado que hay valores de σ (sigma) para los cuales el electrón f itinerante le da diferentes comportamientos al Cerio, en la Figura III.13 se graficaron los diferentes valores de sigma para los cuales se producen las transiciones magnéticas. Se incluye el valor de 0.5 por ser el valor crítico de estas transformaciones

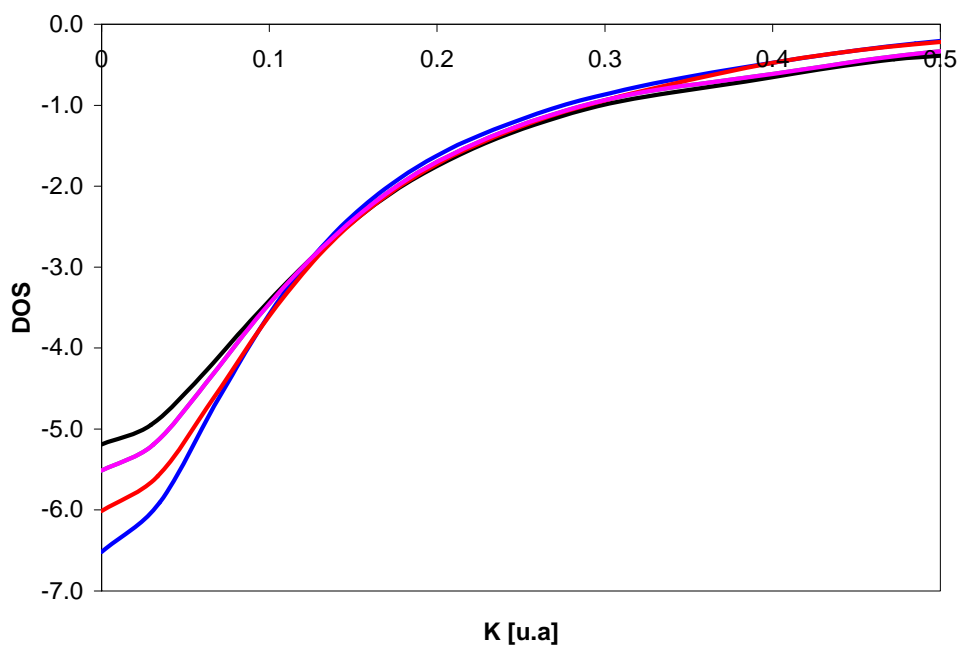


Figura III.12. Variación de DOS en función de K (-) Y, (-) Sc, (-) Ce, (-) La, (-) Lu.

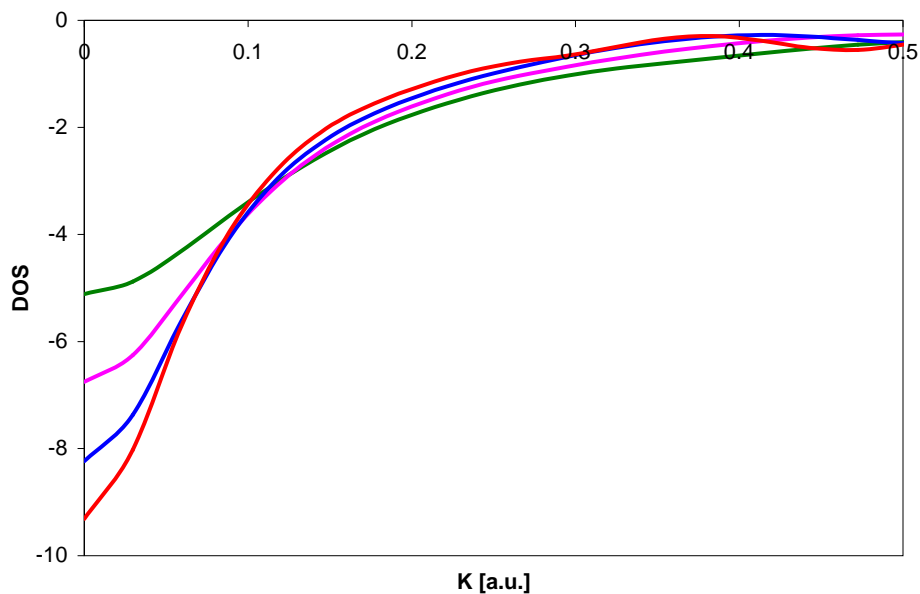


Figura III.13. Comparación de la variación de DOS en función de K para los diferentes valores del momento magnético (-) Ce ($\sigma = 0$), (-) Ce ($\sigma = 0.3$), (-) Ce ($\sigma = 0.5$), (-) Ce ($\sigma = 0.6$).

En la Figura III.14 se reproduce el DOS en función de los diferentes valores del momento angular l para cada valor de K para el Cerio. Se muestra sólo una curva debido a que todas las demás son aproximadamente similares y presentan el mismo comportamiento, por lo cual no se considera que aporten resultados diferentes como para poder extraer conclusiones distintas.

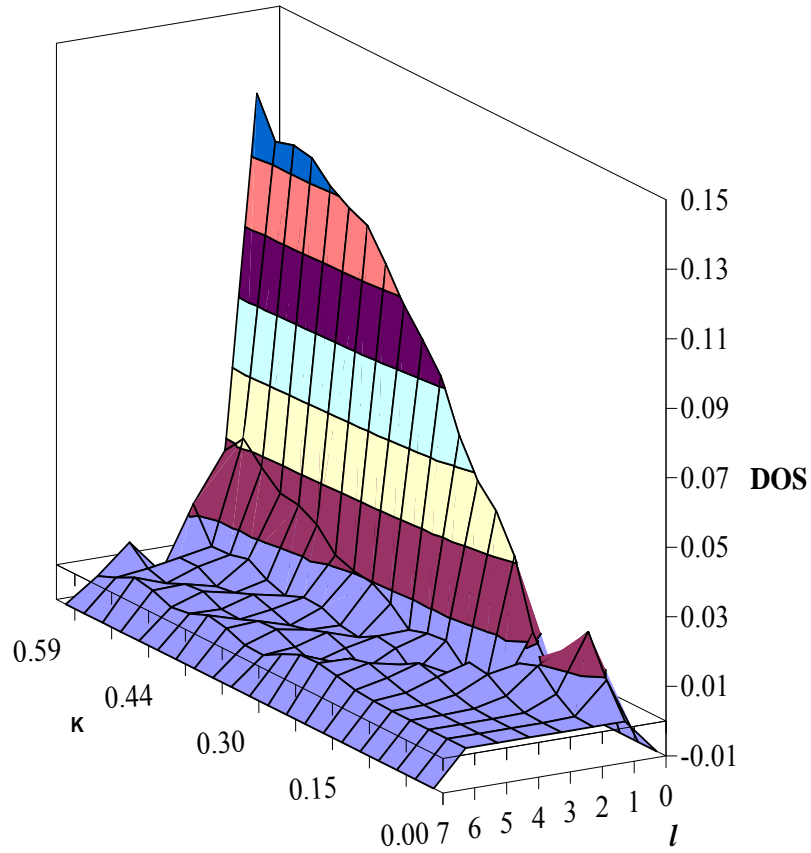


Figura III.14. Variación de DOS en función de l para los diferentes K

III.4. Conclusiones

III.4.1. En el ámbito experimental:

Los experimentos de hidruración (Figura III.3) muestran que con la solución concentrada de ácido clorhídrico (HCl 12 M) se logra mayor crecimiento de la capa de hidruro. A mayor tiempo de contacto del ácido con la tierra rara, en este caso Lantano, se consigue una mayor hidruración. Los valores de concentración de hidrógeno medidos y corregidos muestran que el tratamiento con HCl concentrado es prometedor para obtener muestras hidruradas de lantano. Con un tratamiento térmico adicional podrían obtenerse distribuciones homogéneas de la fase hidruro.

El efecto de la solución diluida (HCl 1.2 M) es mucho más suave, y aunque se logra incrementar la hidruración aumentando el tiempo de contacto, los valores finales de contenido de hidrógeno están muy cercanos a los de las muestras sin hidrurar (blancos).

III.4.2. En el ámbito teórico:

Como se ve en la Tabla III.5 con respecto a las cantidades obtenidas con el modelo de Jellium los valores calculados de V_h coinciden razonablemente bien con los valores experimentales como a los obtenidos por la teoría de bandas. El Ytrio presenta un valor de V_h que no es comparable con ninguna de la referencias. Con respecto al Cerio se presentan varios valores del volumen de disolución de hidrógeno, esto es porque el Cerio se comporta de diferente manera debido a su electrón f que hace que tenga varios valores de σ

Con respecto al calor de disolución calculado se ve que el modelo de Jellium es una buena aproximación que nos permite, mediante el uso de un ajuste adecuado, $\Delta H = \alpha * \Delta E + \beta$ siendo α y β constantes, obtener el valor del ΔH de forma sencilla y con una adecuada y bastante precisa.

Como se ve en la Figura III.12 la densidad total de estados inducidos por la impureza presenta estructura similar para los diferentes elementos estudiados, lo mismo que para el Cerio con sus diferentes valores de momento magnético. La estructura de la densidad total de estados (DOS) es debida a la parte s ($l = 0$) de la DOS, pero su magnitud varía debido al entorno.

Se obtuvo una buena relación y correlación entre los valores del módulo másico y el radio atómico r_s , a su vez esta correlación fue comparada con datos experimentales mostrando una excelente concordancia.

III.5. Referencias

1. Fukai, Y. *The metal-hydrogen system basic bulk properties*. Springer Series in Material Science. Vol 21. Berlin, Springer, 1993.
2. Kohn, W., Sham, L.J. *Phys. Rev.* **140**, (1965), A1133
3. Hohenberg, P., Kohn, W. *Phys. Rev.* **136**, (1964), B864
4. Stoot, M.J., Zaremba, E. *Phys. Rev. B.* **22**, (1980), 1564.
5. Serebrinsky, S.A., Gervasoni, J.L., Abriata, J.P, Ponce, V.H. *J. Mat. Sci.* **33**, (1998) 167.
6. Gschneidner, K.A., in Seitz, F., Turnbull, D. (Eds). *Solid state physics, advances in research and applications*. Academic Press, New York and London, 1964, 275.
7. Hachiya, K., Ito, Y. *Phys. Cond. Matt.* **11**, (1999), 6543.
8. Leibfried, G., Breuer, N. *Point defects in metals I – Introduction to theory*. Springer Tracts in Modern Physics, vol 81. Springer, Berlin, 1993.
9. Nørskov, J.K., Lang, N.D. *Phys. Rev.B.* **21** (1980), 2131.
10. Stoot, M.J., Zaremba, E. *Phys. Rev. B.* **22** (1980), 1564.
11. Marchetti, J.M., Segui, S., Gervasoni, J.L., Juan, A., Abriata, J.P. *J. Phys. Chem. Solids.* **67**, (2006), 1692.
12. Griessen, R., Feenstra, R. *J. Phys. F: Met. Phys.* **15**, (1985), 1013
13. Khatamian, D., Stassis, C., Beaudry, B.J. *Phys. Rev. B.* **23**, (1981), 614.
14. Beaudry, B.J., Speeding F.H. *Metall. Trans.* **6**, (1975), 419.
15. Bonnet, J.E. *J. Less Comm. Materials.* **49**, (1976), 451.
16. Vildosola, V.L., Llois, A.M. *Phys. Rev. B.* **62(11)**, (2000), 7027.
17. Griessen, R., Driessen, A. *Phys. Rev. B.* **30**, (1984), 4372.
18. Griessen, R. *Phys. Rev. B.* **38**, (1988), 3690.

19. Vajda, P. in: Gschneidner, K.A., Eyrings, L. (eds). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Vol 20. North-Holland, Amsterdam, 1995.

Capítulo IV

Adsorción y difusión de hidrógeno en un cluster de Platino (111)

(Publicado en *Surface Reviews & Letters*. **15(3)**, (2008) 319-327)

IV.1. Introducción

La interacción del hidrógeno con diferentes materiales es un área de investigación muy importante debido a la influencia de impurezas en los parámetros de red y en las propiedades mecánicas y físicas de los sólidos. La interacción de hidrógeno con los metales es sumamente relevante para entender el mecanismo de fragilización, y ruptura de un número importante de metales y aleaciones [1-10].

El platino y sus aleaciones son el catalizador más usado en varios procesos industriales entre ellas la hidrogenación de oleofinas y la deshidrogenación de parafinas [11]. El platino tiene muchas aplicaciones catalíticas, desde convertidores de automóvil hasta electrodos en celdas de combustible [12]. Se le han descubierto un cúmulo de usos y nuevas aplicaciones se reportan cada día [13-15].

Dentro del área de la electroquímica, la adsorción de hidrógeno atómico sobre electrodos metálicos o superficies metálicas es una de los temas de mayor importancia [16]. La reacción de generación de hidrógeno molecular se puede expresar de la siguiente forma [17]:

En solución acida



En solución neutral o básica



La reacción global para la generación de hidrogeno molecular consiste en dos pasos.

En el primero de ellos el hidrógeno es adsorbido por el metal:



Donde M representa la superficie del metal.

En el segundo paso, el hidrógeno adsorbido es removido de la superficie del electrodo, puede ser por una reacción química (recombinación o reacción de Tafel) o por una reacción sobre y el electrodo, como deposición electroquímica o la reacción de Heyrovsky.

Reacción de Tafel



Reacción de Herovsky



Luego de la reacción, el hidrógeno difunde desde la superficie al seno del metal. La interacción del hidrogeno con el platino ha sido ampliamente estudiada tanto experimentalmente como desde el punto del modelado computacional [21]. En este capítulo se estudia la interacción del hidrógeno con un cluster de platino de 7 capas. Se analiza la interacción del mismo con la superficie metálica y a su vez se detalla el movimiento del hidrógeno atómico desde una capa interna del metal a otras. Se estudia un cluster de Platino con un plano cristalográfico (111).

El platino metálico posee una estructura FCC con un parámetro de red $a = 3.92\text{Å}$ y una distancia al vecino mas cercano de 2.77Å . El cluster estudiado esta constituido de 61 átomos metálicos distribuidos en 7 capas con la siguiente cantidad de átomos por capa (7, 10, 10, 7, 10, 10,7). El hidrogeno se coloca en la superficie del cluster sobre un sitio top en concordancia con lo reportado en la literatura [25].

Para comprender la interacción del hidrógeno con el cluster pero también con el seno del metal, se utilizo el concepto de DOS (Density of States) y las gráficas de COOP (crystal

orbital overlap populations), implementadas en el paquete YAeHMOP [21]. Las gráficas de DOS muestran el número de orbitales por unidad de volumen por unidad de energía, las curvas del COOP muestran el solapamiento de orbitales en función de la energía. Esta integración se realiza hasta el nivel de Fermi, lo que nos permite conocer el solapamiento total de los orbitales.

Un cluster de 7 capas de platino (111) se empleó para conocer el camino de mínima energía necesaria para el hidrógeno para atravesar de una superficie a la otra el cluster metálico. Para este estudio, se realizaron simulaciones a diferentes distancias tanto externas al cluster como internas del metal. El primer cálculo se realizó sobre la superficie del Pt con el fin de poder analizar la influencia de la presencia del hidrógeno en comparación con el cluster solo.

En la Figura IV.1 se aprecia una vista de la ubicación del hidrógeno sobre la superficie, este sitio es el sitio de mínima energía y corresponde a un sitio hollow.

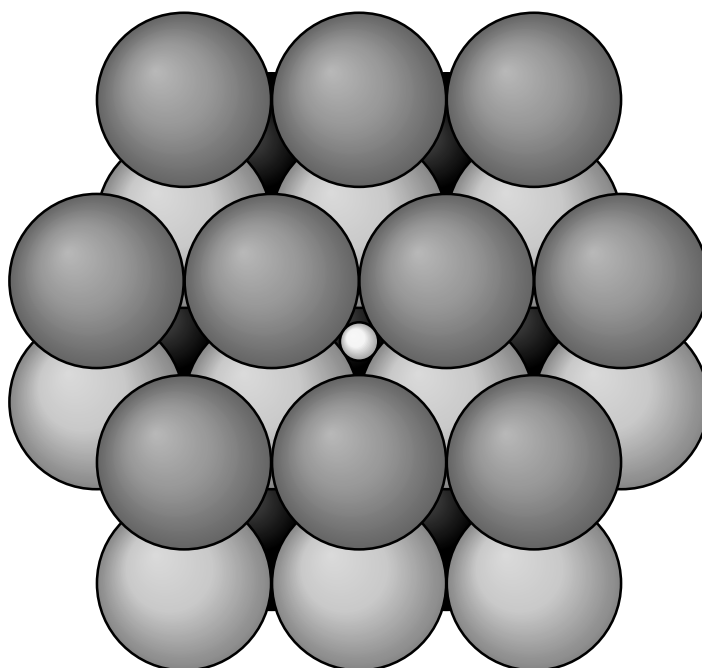


Figura IV.1. Ubicación del hidrógeno en el lugar de mínima energía en la superficie del cluster

En la Figura IV.2 se aprecia la ubicación del hidrógeno cuando este se encuentra en la primera capa dentro del cluster metálico, ese sitio también corresponde al de mínima energía en esa superficie interna.

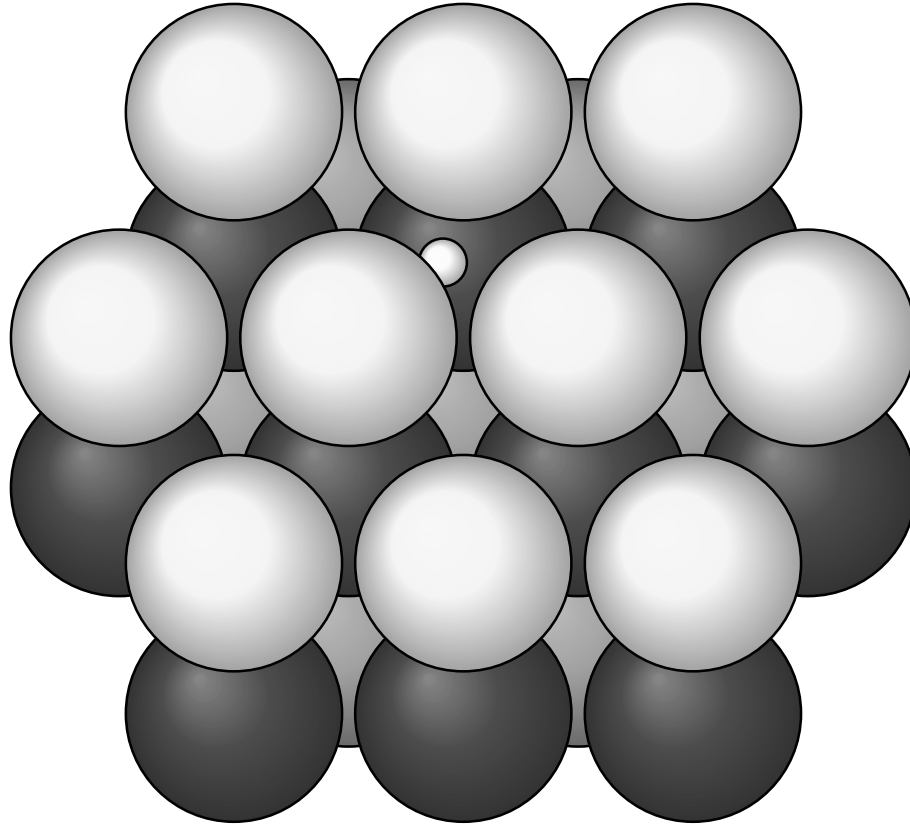


Figura IV.2. Localización del hidrógeno en el lugar de mínima energía dentro del cluster

La Figura IV.3 presenta la estructura del cluster con una vista lateral, se muestran las 7 capas de átomos.

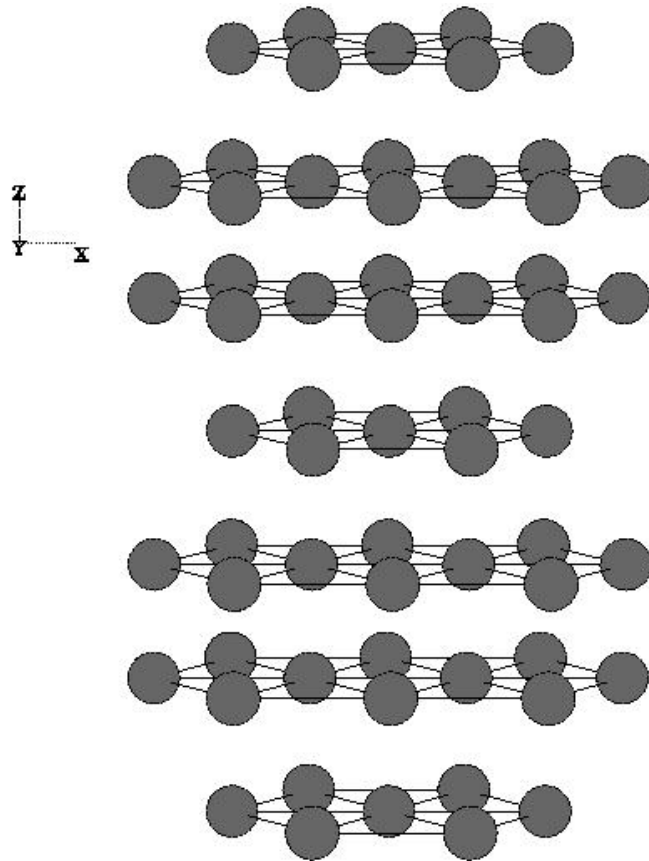


Figura IV.3. Vista de perfil del cluster de platino (111)

IV.2. Resultados y discusión.

Primeramente discutiremos sobre la estructura electrónica de las capas superficiales y de las primeras capas internas del cluster de platino. En la Figura IV.4, donde se aprecia la variación de la densidad de estados (DOS) de la superficie, se ve que el orbital d forma una banda entre -15 y -7 eV. Si miramos la composición detallada de los estados electrónicos, obtenemos la siguiente composición orbital $d^{7.35} s^{0.80} p^{1.20}$, que es similar a $d^{8.54} s^{0.89} p^{1.18}$ que corresponde a la obtenida para el platino másico. Es importante notar que en promedio, cualquier átomo de platino tiene una banda s completa aproximadamente en 1/3.

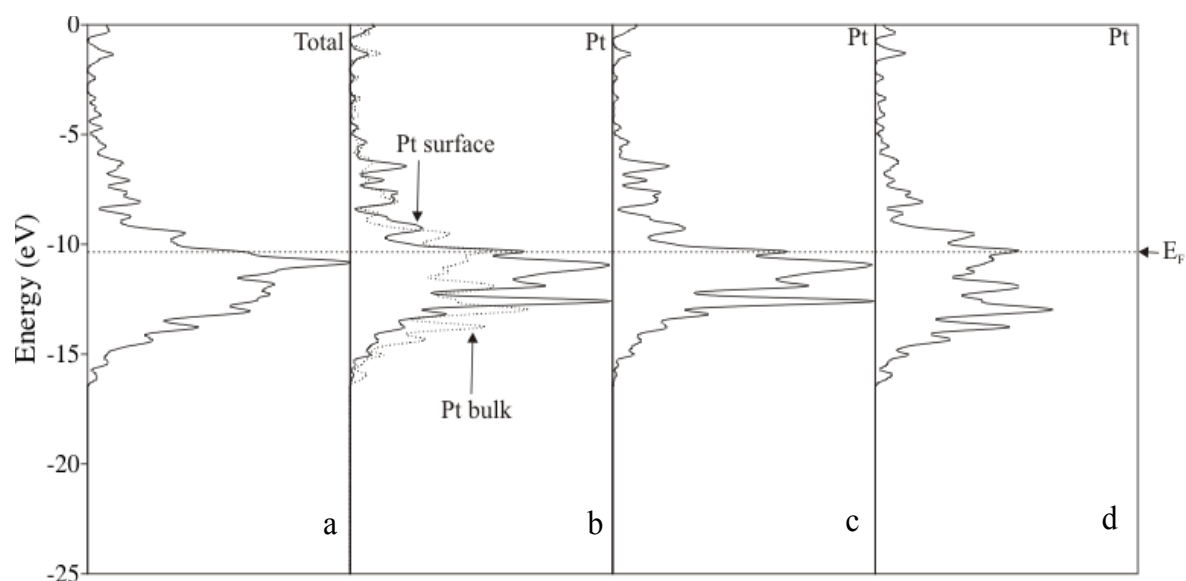


Figura IV.4. Curvas de DOS para el Pt(111). (a) total, (b) DOS proyectada sobre un átomo de Pt de la superficie y sobre un átomo de Pt del bulk, (c) Proyección sobre el Pt superficial y (d) proyección sobre el Pt del bulk.

En la parte derecha de la Figura IV.4 se ve la Densidad de Estados para la superficie pura del platino (111). La localización del nivel de Fermi muestra que gran parte de la banda d está completa. La configuración electrónica del platino superficial como del platino másico se muestra en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1. Densidad electrónica, solapamiento, carga para un cluster de 7 capas de Pt(111).

átomo	Densidad electrónica			Enlace	OP	Distancia, [Å]
	s	p	d			
Pt _{sup}	0.80	1.20	7.35	Pt-Pt	0.385	2.77
Pt _{bulk}	0.89	1.18	8.54	Pt-Pt	0.386	2.77
Pt _{sup} -Pt _{bulk}				Pt-Pt	0.386	2.77

Los orbitales de valencia s presentan un valor ligeramente mayor en referencia a cuan ocupados están, mientras que los valores para los orbitales p son considerablemente mas altos de lo que se había anticipado. Esto es debido a una menor energía del orbital 6p en nuestro conjunto de parámetros. Debido a un número importante de interacciones experimentadas por átomos másico, la capa de la superficie se carga negativamente en relación a la cuarta capa

interna [26]. El ancho de la banda d es de aproximadamente 8.0 eV para la superficie limpia de platino (111) y de 8.4 para el bulk del sólido tridimensional, con lo que se muestra que los átomos internos están mas separados que los de la superficie. Estos resultados están en buen acuerdo con resultados de calculos ab-initio y con resultados semiempíricos reportados en la literatura (ancho de banda $W_d = 7.9$ eV) [27-28]. La dispersión de las bandas s y p es mas grande que la que presenta la banda d, indicando la naturaleza mas contraída de los orbitales d.

Las curvas de COOP para los átomos de platino-platino másicos, superficie y subcapas superficiales son similares. En la parte inferior de la band d se tiene la presencia de un enlace metal-metal, mientras en que la parte superior se tiene un anti-enlace metal-metal, Esto se aprecia en la Figura IV.5 donde se graficaron las bandas d para el enlace Platino-Platino de la superficie y del seno del fluido.

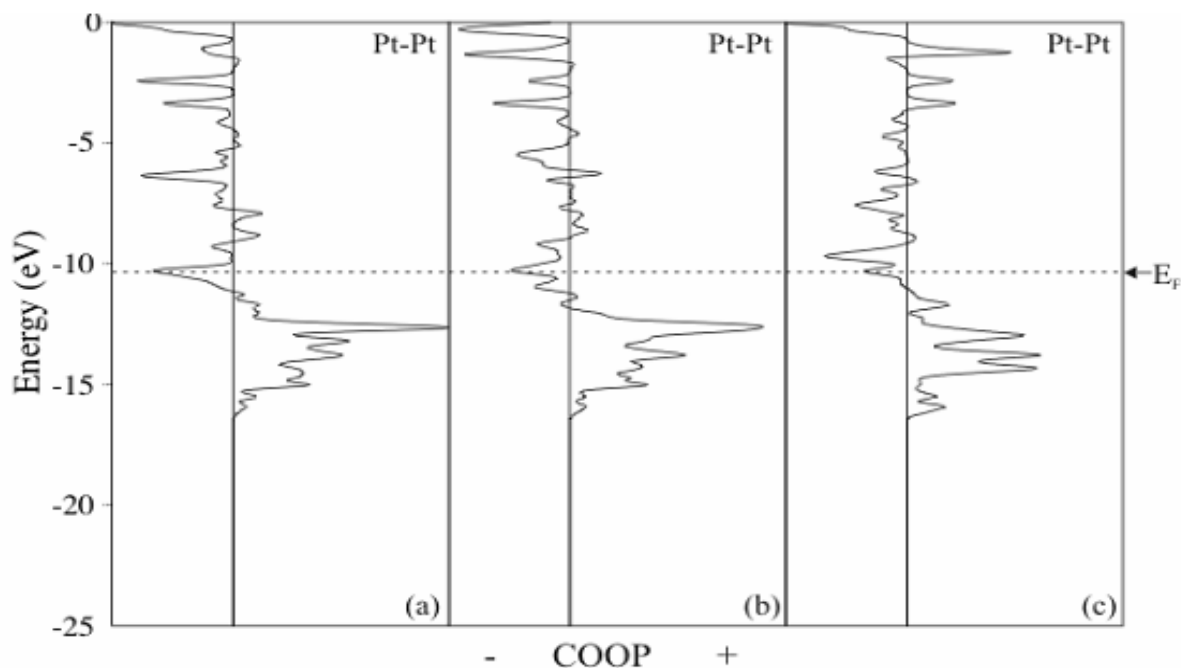


Figura IV.5: Curvas del COOP para Pt(111). (a) Interacción del Pt-Pt con el vecino más cercano, ambos átomos, (b) interacción del Pt-Pt pero con un átomo de la superficie y uno dentro del cluster, (c) enlace platino-platino para dos átomos dentro del cluster.

Un efecto similar se aprecia en las bandas s y p. Dentro del cluster, el solapamiento total (OP) de un enlace en la capa interna es de 0.322. El OP entre un platino de la superficie y uno de la primera capa es de 0.385, mientras que entre la superficie y uno de una segunda capa es de 0.384. Hay 6 vecinos cercanos a un átomo de la superficie, comparado con los 12 vecinos que tiene una capa interior del cluster, esta reducción de vecinos de la capa interna a la superficie reduce el número de posibles solapamientos de los átomos y en consecuencia se ve modificado el ancho de banda como así el solapamiento total.

Luego de analizar el cluster de platino puro, se introdujo un átomo de hidrógeno al sistema. En la literatura abierta hay varios trabajos que estudian la interacción del H con metales, basados en mediciones LEED o HREELS [29-30]. El átomo de hidrógeno generalmente ocupa un lugar de coordinación multicéntrico sobre las superficies de los metales de transición, esa ubicación puede ser un tricoordinado o tetracoordinado. Watson y col [31] encontraron que la energía de adsorción del H sobre Pt (111) es similar para un sitio top, para un sitio puente o para un hueco hcp y un hueco fcc cuando se tiene un cluster de tres capas. Este estudio fue realizado mediante cálculos de DFT. Un trabajo similar fue realizado por Papoian y col. [32] y Légaré [16], quienes usaron DFT en su versión de software de DACAPO. Estos autores encontraron que el H es adsorbido por el platino superficial (111) con mayor tendencia a hacerlo sobre un hueco fcc que sobre un hueco hcp.

Como era de esperar, no se aprecian cambios significativos en el nivel de Fermi. La densidad total de estados está dominada por los estados másicos como de la superficie, lo que implica que los cambios son sutiles. La presencia del hidrógeno en la cercanía del cluster produce pequeños cambios en la densidad de estados, como se aprecia en la Figura IV.6

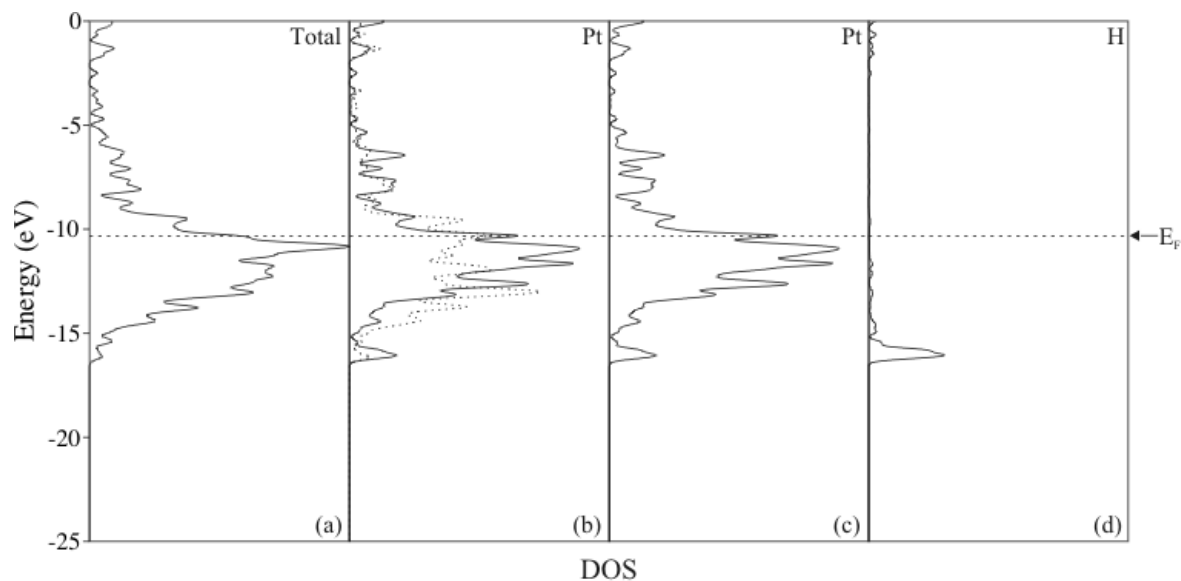


Figura IV.6. Curvas de DOS par el Pt(111). (a) total, (b) DOS proyectada sobre el Pt superficial (línea continua) y sobre un Pt del bulk (línea de puntos), (c) proyección sobre el Pt superficial y (d) sobre el átomo de hidrógeno

Se aprecia que la densidad de estados totales del cluster de platino con hidrógeno es similar a al que se obtenía cuando se tenía el cluster solo. Se aprecia un pequeño pico sobre el fondo de la banda d del platino (-16eV) correspondiente al H 1s que interacciona con los Pt 6s y Pt 6p. En la Figura IV.6, el cuadro correspondiente a “d” es la energía del orbital 1 s antes de la interacción. El orbital 6s del Pt decae desde 0.897 a 0.8. La transferencia de carga del electrón del metal al átomo de hidrogeno es de $-0.046 e^-$.

Un análisis del enlace entre el hidrogeno y la superficie muestra que la mayor contribución al enlace platino-hidrógeno proviene de los orbitales hidrogeno 1s, Pt 6s y Pt 6d y en menor medida a los orbitales 5d. La curva de solapamiento del cluster platino-hidrógeno se muestra en la Figura IV.7.

La interacción del platino con el hidrogeno es enlazante dentro del rango y con un enlace que es dependiente del enlace Pt-Pt. La estrecha banda correspondiente a la energía de -16eV se debió mayoritariamente a los estados del hidrogeno después de ser adsorbidos.

Los orbitales p_y y d_{z^2} , d_{xy} , d_{yz} no contribuyen considerablemente al enlace. Estos resultados se pueden apreciar en las Tablas IV.2, IV.3 y IV.4.

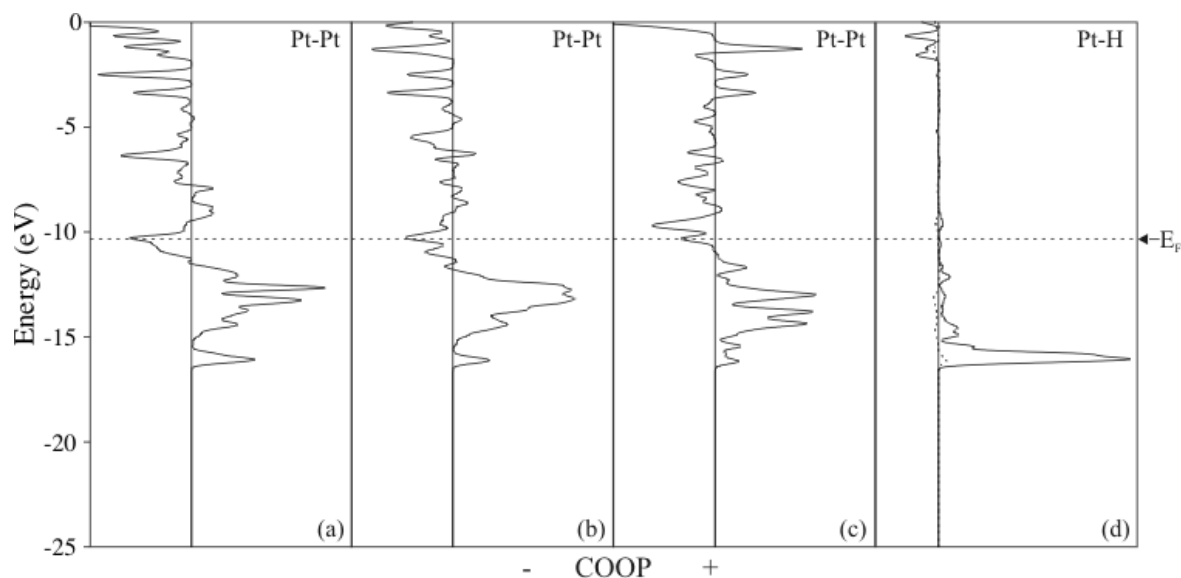


Figura IV.7. Curvas del COOP para el Pt(111). Para el Pt con su vecino más cercano con ambos átomos sobre la superficie (a), enlace Pt-Pt con un átomo sobre la superficie y el otro en el másico (b), enlace Pt-Pt con ambos átomos en el másico del cluster (c) y (d) interacción del hidrógeno con el Pt superficial (línea continua) e interacción del hidrógeno con el Pt másico (línea punteada).

Tabla IV.2. Densidad electrónica, solapamiento y carga para un cluster de Pt de siete capas con el hidrógeno superficial.

átomo	Densidad Electrónica			Enlace	OP	Distancia, Å
	S	p	d			
Pt _{surf}	0.780	1.14	7.71	Pt _{surf} -Pt _{surf}	0.320	2.77
Pt _{bulk}	0.810	1.13	8.36	Pt _{surf} -Pt _{bulk}	0.380	2.77
H	1.046	0	0	Pt _{surf} -H	0.407	2.58
				Pt _{bulk} -H	0	3.31

El hidrógeno dentro del cluster se localiza en un sitio octaédrico, con carga negativa. El pico correspondiente al hidrógeno en la densidad de estados es similar al caso de la superficie, corrido en 0.75 eV a energías menores de la banda d. (ver Figuras IV.6 y IV.7).

Tabla IV.3. Densidad electrónica, solapamiento y carga para un cluster de Pt de siete capas con el hidrógeno entre las capas 1 y 2 dentro del platino másico.

átomo	Densidad Electrónica			Enlace	OP	Distancia, [Å]
	s	p	d			
Pt _{másico}	0.730	1.210	6.840	Pt _{másico} - Pt _{másico}	0.321	2.77
H	0.870	0	0	Pt _{másico} -H	0.211	2.58

Tabla IV.4: Contribución porcentual de los orbitales del metal al OP del Pt-H.

	6s	6p _x	p _y	p _z	d _{x²-y²}	d _{z²}	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}
H _{surf} -1s	31.62	26.50	0	21.22	4.39	0	0	16.47	0
H _{másico} -1s	32.55	0	0	36.41	0	30.94	0	0	0

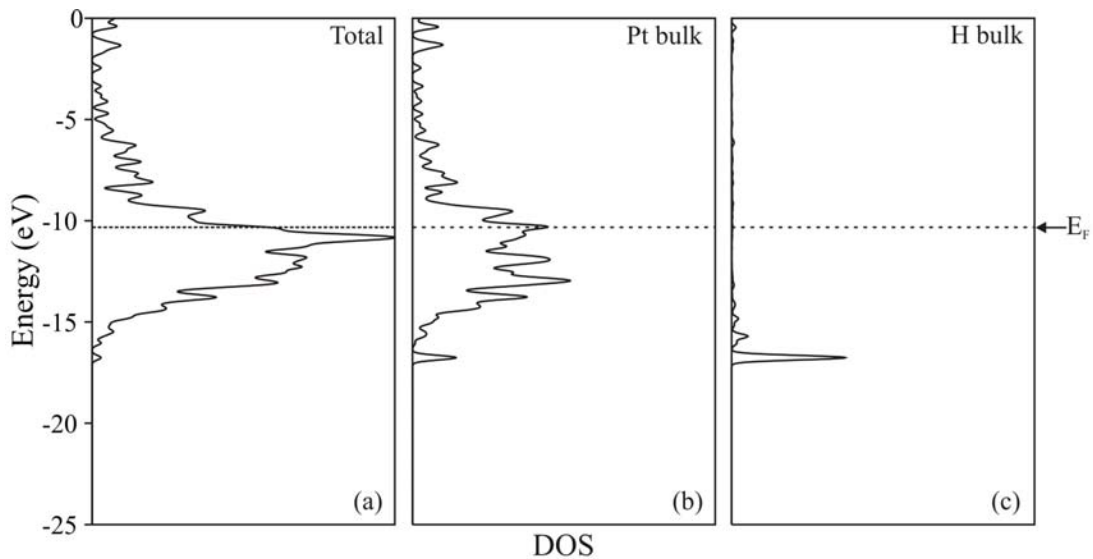


Figura IV.8. Curvas de DOS para el Pt(111). (a) Total, (b) proyección de DOS sobre el Pt del bulk y (c) proyección de DOS sobre el hidrógeno.

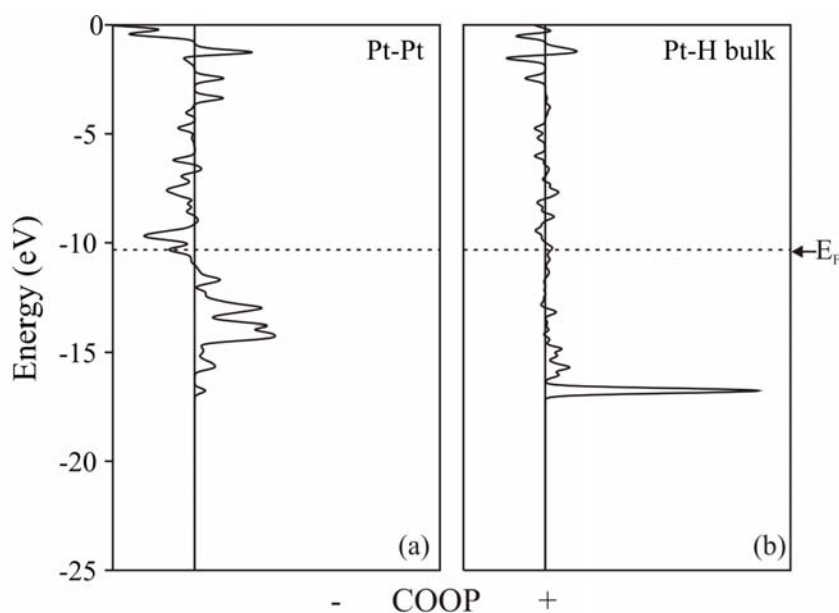


Figura IV.9. Curvas del COOP para el Pt(111). Interacción del Pt-Pt de los primeros vecinos con ambos átomos en el bulk y (b) interacción del Pt másico con el hidrógeno también en el bulk.

IV.2.1 Difusión del Hidrógeno

Después de la adsorción, se ha computado el camino de mínima energía requerida para que el hidrógeno pueda moverse desde una de sus superficies externas hasta la otra. Para realizar este análisis el cluster se lo dividió en subcapas y para cada una de ellas se estudió de la ubicación del mínimo de energía. La Figura IV.8 muestra la ubicación del hidrógeno en la capa superficial y donde se ubica el mínimo energético, la Figura IV.9 muestra la ubicación del hidrógeno dentro del seno del metal en el mínimo de energía.

La energía de activación computada para la difusión fue de 0.943 eV mientras que Watson y col. [31] encontraron una energía de adsorción de 0.52 eV usando cálculos de DFT. La Figura IV.10, muestra la energía de difusión en función de la coordenada de reacción.

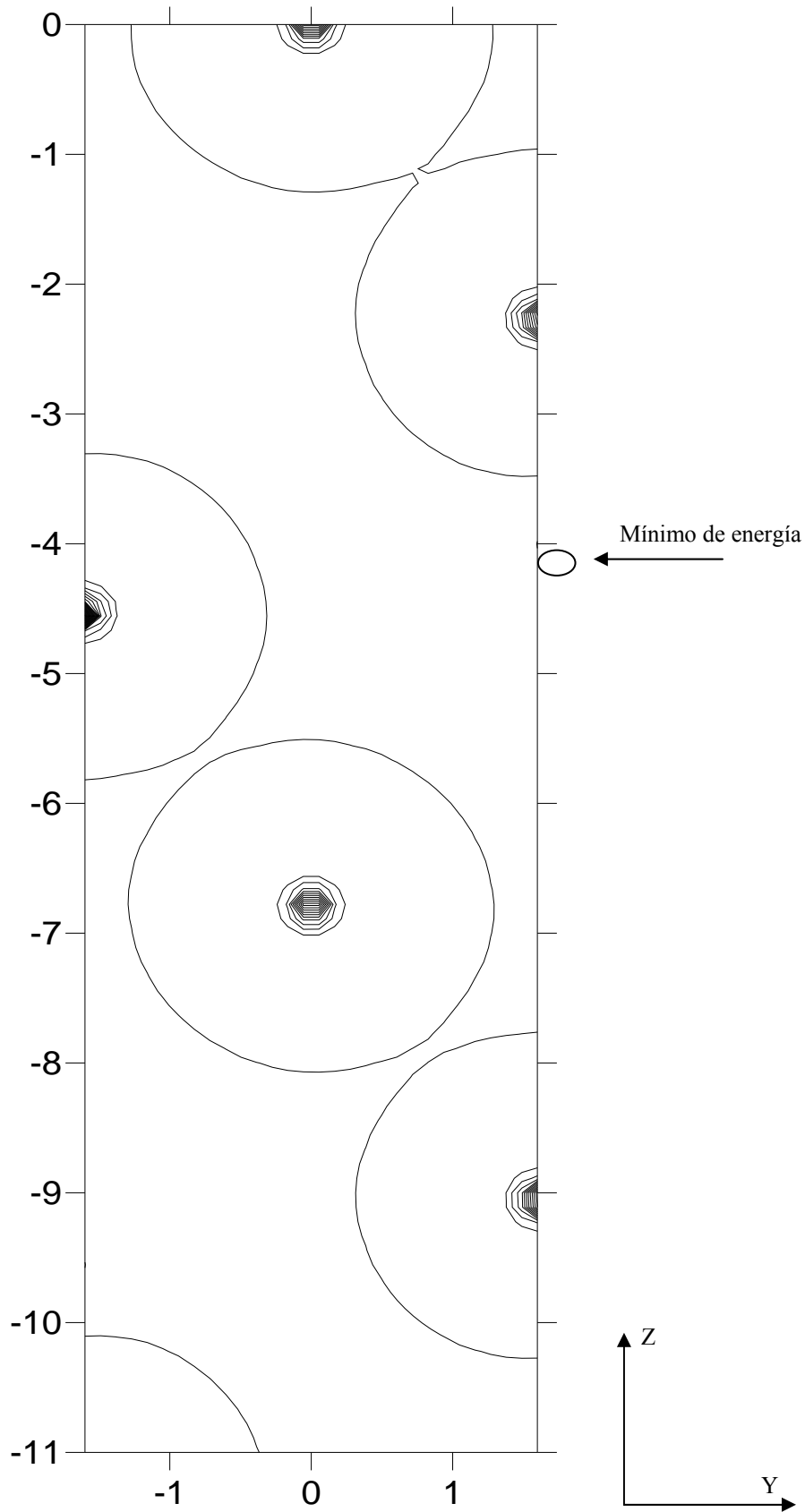


Figura IV.10. Mapeo de la superficie del cluster con el hidrógeno sobre ella para obtener la ubicación de mínima energía. Mapeo realizado sobre yz con x constante.

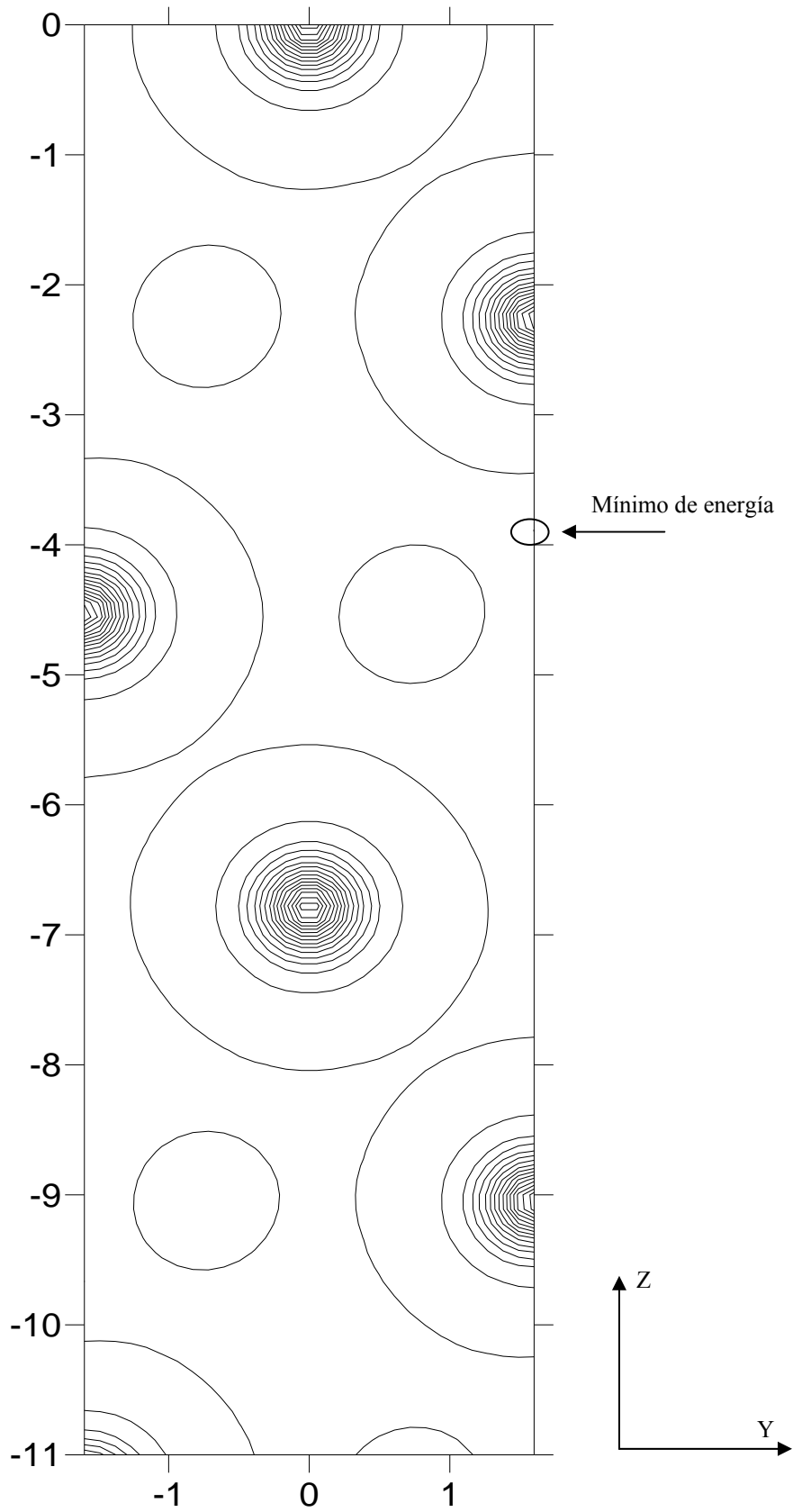


Figura IV.11. Mapeo dentro del bulk con el hidrógeno en él para obtener la ubicación de mínima energía. Mapeo realizado sobre yz con x constante.

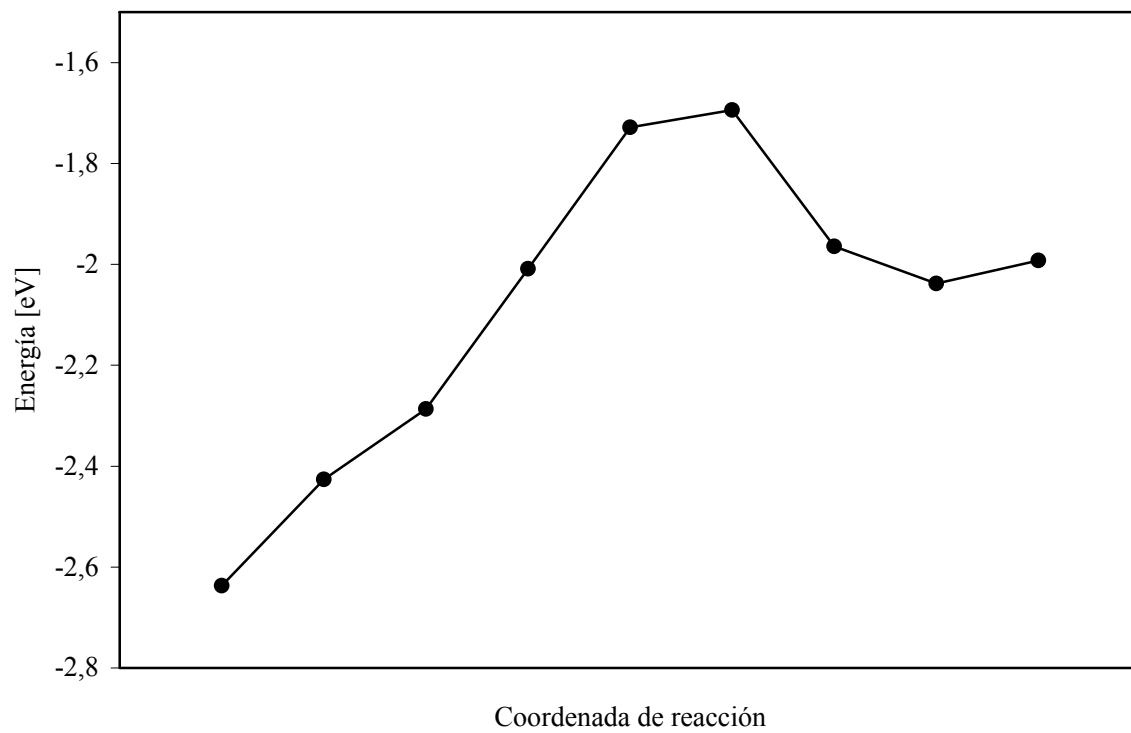


Figura IV.12. Camino energético a recorrer por el hidrógeno para ir de una superficie del cluster hasta la otra

IV.3. Conclusiones

En este capítulo se estudió la adsorción del hidrógeno con la superficie de un cluster de Platino y su movimiento dentro del metal para desplazarse desde una capa externa hasta la otra. Con este trabajo se entendió mejor la naturaleza del enlace Pt-H en la superficie como a su vez la interacción del hidrógeno con átomos de platinos del seno del metal. Esto permitió comprender mejor como es la interacción del hidrógeno mientras se desplaza y facilitó la obtención del camino de mínima energía que recorrería el átomo.

IV.4. Referencias

1. Chêne, J., Brass, A.M. *Scripta. Mater.* **40** (1999) 537.
2. Brass, A.M., Chêne, J. *Mater. Sci. & Eng. A* **272** (1999) 269.
3. Brass, A.M., Chêne, J. *Mater. Sci. & Eng. A* **242** (1998) 210.
4. Krom, A., Koers, R., Bakker, A. *J. Mech. Phys. Solid* **47** (1999) 971.
5. Hirth, J., Carnahan, B. *Acta Metall.* **26** (1978) 1795.
6. Kummick, A. Johnson, H. *Acta Metall.* **28** (1981) 33.
7. Moody, N., Thompson, A. (Eds), *Hydrogen Effect on Material Behavior, The minerals*, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1990.
8. Fukai, Y. in: U. Gonser (Ed), *The Metal-Hydrogen System*, Springer Series in Material Science vol 21, Springer, Berlin, 1993.
9. Borruto, A., Borruto, T., Spada, A. *Int. J. Hydrogen Energy.* **24** (1999) 651.
10. Simonetti, S., Pistonesi, C., Juan, A., Brizuela, G. *J. Phys. Chem. Solids* **66** (2005) 1240.
11. Ford, D.C., Xu, Y., Mavrikakis, M. *Surf. Sci.* **587** (2005) 159.
12. Eichler, A., Hafner, J. *Phys. Rev. B* **59** (1999) 5960.
13. Cortright, R.D., Davda, R.R., Dumesic, J.A. *Nature* **418** (2002) 964.
14. Dunn, S. *Int. J. hidrógeno Energy.* **27** (2002) 235.
15. Barreto, L., Makihira, A., Riahi, K. *Int. J. Hydrogen Energy.* **28** (2003) 267.
16. Légaré, P. *Surf. Sci.* **559** (2004) 169.
17. Nanbu, N., Kitamura, F., Ohsaka, T., Tokuda, K. *J. Electro. Chem* **485** (2000) 128.
18. Brizuela, G., Simonetti, S., Pronsato, E., Juan, A. *Surf. Sci.* **556** (2004) 11.
19. Pacheco, J.H., Bravo, A., Novaro, O. *Revista Mexicana de Física.* **52(5)**, (2006), 394.
20. Spiewk, B.E., Cortright, R.D., Dumesic, J.A. *J. Catal.* **176** (1998) 405.

21. Landrum, G., Glassey, W.. Yet Another extended Huckel Molecular Orbital Package (YAeHMOP), Cornell University, Ithaca, NY, 2001.
22. Hoffmann, R. Lipscom, W.N. *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 2179.
23. Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1397.
24. Whangbo, M.H., Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6093.
25. Anderson. A. *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 1187.
26. Silvestre J., Hoffmann R., *Lagmuir.* **1** (1985) 621.
27. Papaconstantopoulos, D. A. *Handbook of Band Structure of Elemental Solids*, Plenum, New York, 11986, p 198
28. Griessen R. *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 3690.
29. Cristmann. K. *Surf. Sci.* Rep. 1-3 (1988) 9 y referencias en ese paper
30. Can Hove, M.A., Tong, S.Y. *Surface Crystallography by LEED*, vol. 2. Symposium Series in Chemical Physics Springer, Berlin, 1979.
31. Watson, G.W., Wells, R.P.K., Willock, D.J., Hutchings, G.J. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 4889.
32. Papoian, G., Nørskov, J.K., Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* 122(17) (2000), 4129.

Capítulo V

Adsorción y difusión de Hidrógeno y Pt sobre un slab de B2FeTi (110) y (111)

(Enviado para publicación a *Surface Reviews & Letters*.)

V.1. Introducción

El almacenamiento de Hidrógeno es actualmente un tema relevante debido a la necesidad de disponer de un vector energético que sea limpio, renovable y cuya producción sea sustentable. Contrariamente a los combustibles provenientes del petróleo, el Hidrógeno no produce ningún tipo de contaminación que contribuya al efecto invernadero, es más, cuando se lo utiliza en celdas de combustible, el producto final de reacción, aparte de electricidad, es agua [1]. Por otro lado, las interacciones Hidrógeno-Metal son un área de suma importancia debido a la influencia de éste sobre los parámetros de la red metálica y las modificaciones que produce tanto en las propiedades mecánicas como electrónicas del sólido. Las interacciones Hidrógeno-Metal son de suma importancia para comprender los procesos de fragilización y de corrosión de numerosos metales y aleaciones [2-7].

Diversos criterios son necesarios de tener en cuenta cuando se selecciona un material para el almacenamiento de Hidrógeno. Bououdina y col. [8] realizaron una excelente descripción de los requerimientos necesarios para tener un almacenamiento óptimo del Hidrógeno: *i)* alta capacidad de almacenamiento, *ii)* baja temperatura de disociación, *iii)* mediana presión de disociación, *iv)* baja energía de formación con el fin de minimizar la energía requerida para resorber el Hidrógeno, *v)* bajo costo, *vi)* bajo peso, *vii)* que sea estable frente al O₂.

Una interesante compuesto para almacenar Hidrógeno, barato y de una capacidad de almacenamiento de 1.9%, es el intermetálico FeTi. Cuando el Hidrógeno interactúa con el “slab” de FeTi, se forman dos fases, FeTiH_{0.1} (β-fase) y FeTiH_{1.95} (γ-fase) de acuerdo a las siguientes expresiones [9]:



A pesar que varios trabajos han reportado que los “slab” de FeTi son excelentes almacenadores de Hidrógeno debido a la formación de hidruros [10-14]. Se ha demostrado que la adición de metales en la superficie puede mejorar las propiedades de la aleación. Kim y col. [15] estudiaron el efecto de poner Pd sobre un slab de B2-TiFe. Dichos autores encontraron que la interacción del Hidrógeno es mejor cuando éste está en contacto con el Fe y el Ti de forma simultánea, Sin embargo, la presencia de Pd incrementa la velocidad con la que se lleva a cabo este proceso, mostrando una absorción más rápida y simple del Hidrógeno sobre el “slab” de Pd/FeTi(100). Un trabajo similar fue realizado por Bououdina y col. [16], en este trabajo un slab de TiFe fue cubierto por Níquel. La presencia del Ni sobre el material mejoró las propiedades cinéticas. Por otra parte, Pt, de amplio uso en la hidrogenación de olefinas y la deshidrogenación de parafinas puede ser potencialmente útil para mejorar las propiedades adsorptivas de compuestos intermetálicos FeTi [17]. El Platino es mundialmente conocido sobre todo por sus aplicaciones catalíticas y su gran uso en los convertidores de los autos y en los electrodos de las celdas de combustible [18-21].

En este capítulo se presenta un estudio teórico de la interacción del Hidrógeno y Platino con un slab metálico B2 FeTi exponiendo diferentes planos y terminaciones: terminaciones Ti (110) y (111) y terminaciones Fe (111) y (110). Se determinó la ubicación de los mínimos de energías de adsorción a diferentes distancias dentro y fuera del seno del material con el fin de estudiar la posición de las impurezas (H o Pt). En estos valores mínimos de energías se realizaron estudios de la densidad de estados electrónica (DOS) y de población de solapamiento cristalino (OPDOS) tanto de la superficie como del seno del material.

V.2. Modelo.

La estructura del compuesto intermetálico B2 FeTi es una estructura cúbica centrada en el centro (BCC) con una parámetro de red $a = 2.976 \text{ \AA}$ [11,22]. En la Figura V.1 se puede apreciar el esquema de la celda unitaria.

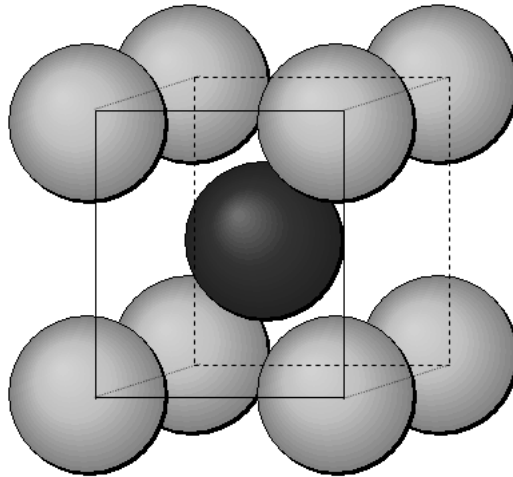


Figura V.1 Celda unitaria del sistema B2 FeTi.

El slab empleado en este trabajo consistió en la repetición periódica tridimensional de la celda unidad, formando la red cristalina (ver Figura V.2)

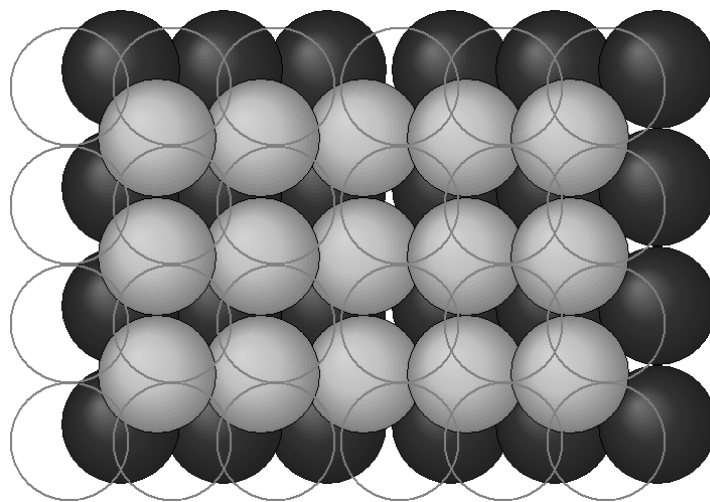


Figura V.2. Slab metálico estudiado.

Los planos estudiados fueron el (110) y el (111). Para dicho estudio se empleo un slab de 5 capas en cada una de las direcciones mencionadas con regiones de vacío similares a dos espacios de red de modo de resultar suficiente para evitar la interacción ente superficies. Estos planos se pueden apreciar en las Figuras V.3 a V.6. Donde se distinguen las dos posibles terminaciones sobre el slab, Ti o Fe.

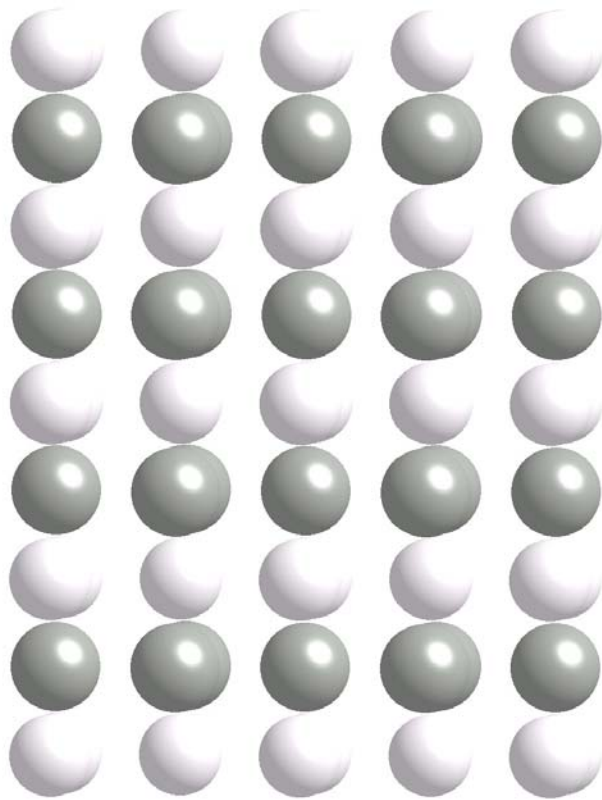


Figura V.3. Slab de B2 FeTi con terminación de Fe. Plano (110)

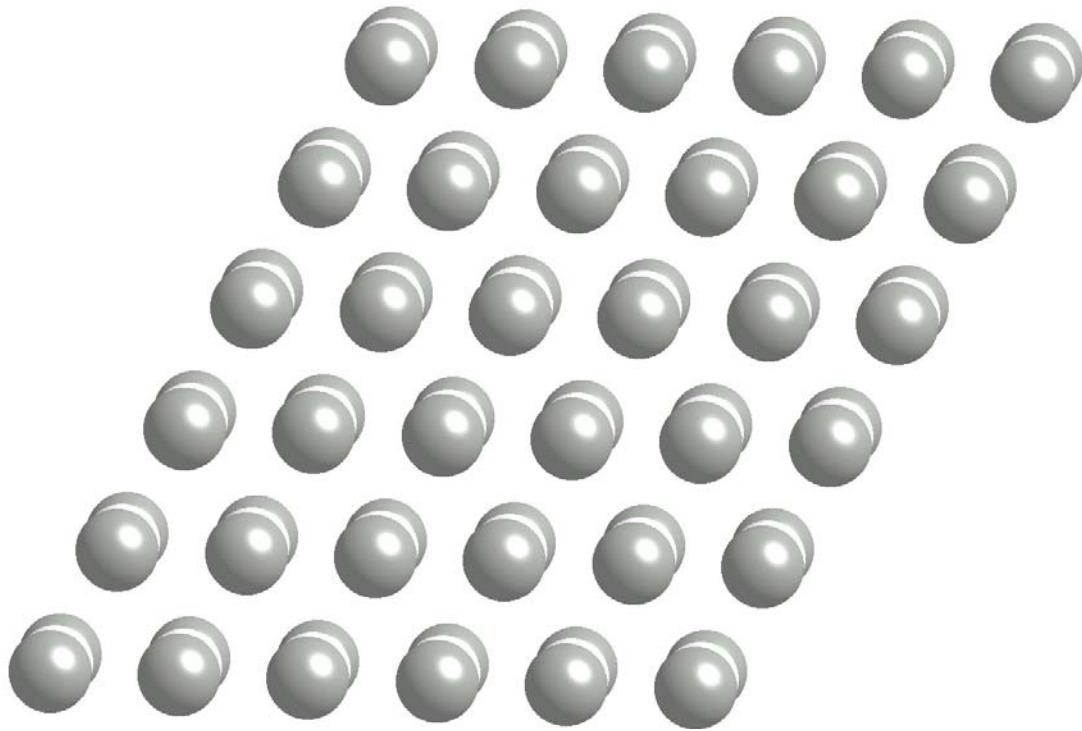


Figura V.6. Slab de B2 FeTi con terminación de Ti. Plano (111)

El espectro de energía se calculó con 24k puntos K de la zona irreducible de Brillouin utilizando el paquete ADF-BAND. Las superficies idealizadas de B2FeTi resultaron estructuras de redes rectangulares con la misma estequiometría que el sólido másico. Adicionamos luego H o Pt sobre la superficie exponiendo Fe o Ti considerando en cada caso la relajación de la primera y segunda capa metálica. La energía se mapeo a intervalos de 0.01 Å en todas las direcciones.

V.3. Resultados y discusión

Para poder tener una mejor comprensión de la interacción del Hidrógeno y del Platino sobre los diferentes slab, se presentan en una primera instancia las ubicaciones del Hidrógeno y del Platino de forma superficial sobre los slab FeTiFe(110) y (111) y sobre los slab TiFeTi(110) y (111). (Figuras V.7 a Figura V.13).

En la Figura V./, se aprecia el slab de 3 capas metálicas de nuestro slab con átomos de hierro en sus capas externas, las cuales interactuarán directamente con los átomos de Hidrógeno y de Platino, el plano graficado es el (110). En la Figura V.7.a. se aprecia la interacción de Fe con átomos de Hidrógeno mientras que en la Figura V.7.b se muestra la interacción con átomos de Platino.

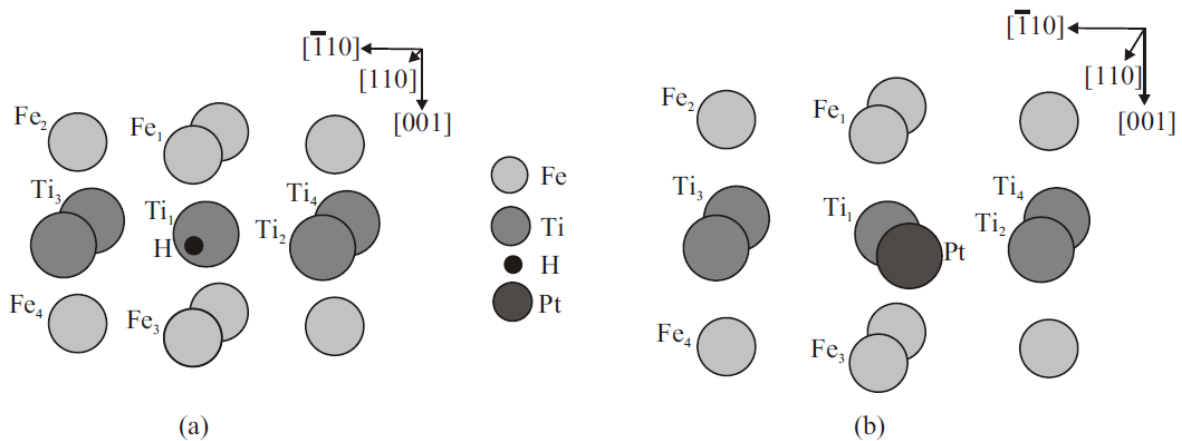


Figura V.7. Vista esquemática de la superficie del slab de FeTi(110) cuando el átomo terminal es de Fe. a) Hidrógeno, b) Pt adsorbido. Con $a = 2.976 \text{ \AA}$ y las distancias Fe-Fe = 4.209 y Ti-Ti = 1.488 \AA

La localización del átomo de Hidrógeno sobre el cluster cuando la terminación es de Fe (Figura V.7.a) corresponde a una posición bridge. Mientras que el Platino tiene un adsorción en un sitio hollow.

En la Figura V.8 se aprecia las vistas lateral y frontal de la interacción del Hidrógeno con el slab de FeTiFe(110) cuando las superficies están terminada en Ti.

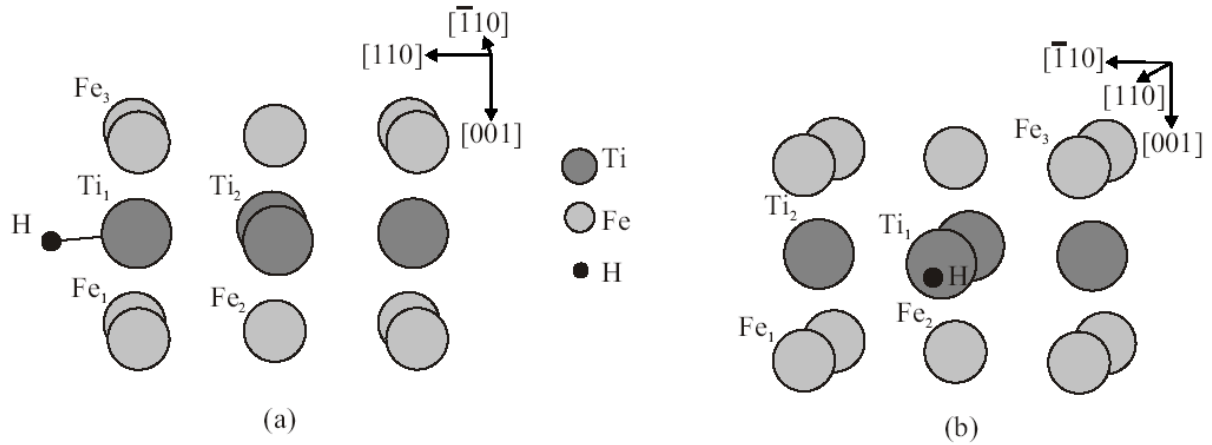


Figura V.8. Vista esquemática de la superficie del slab de FeTi(110) cuando el átomo terminal es Ti y la impureza es Hidrógeno. a) vista lateral, b) vista frontal.

De forma similar, en la Figura V.9 se aprecia la vista frontal y lateral de la interacción del Pt con el slab de FeTiFe(110) cuando el átomo terminal es un átomo de Ti.

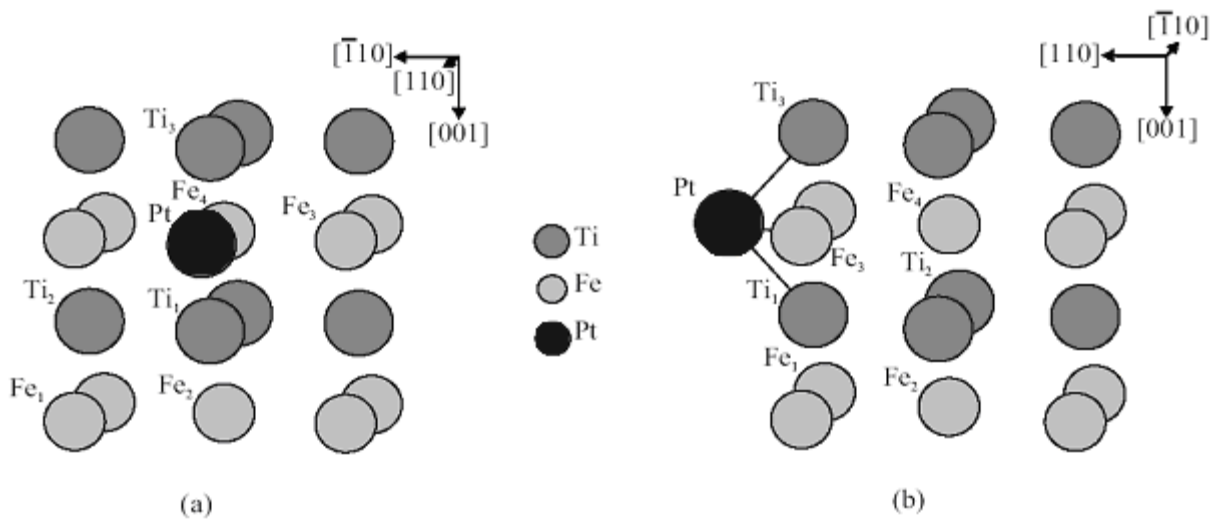


Figura V.9. Vista esquemática de la superficie del slab de FeTi(110) cuando el átomo terminal es Ti y la impureza es Platino. a) vista frontal, b) vista lateral.

De la Figura V.8 se puede apreciar que la posición para el Hidrógeno corresponde a una posición tope sobre el Ti mientras que el platino esta en una posición bridge con respecto al Titanio.

De forma similar a la presentada en la Figuras V.7 a V.9, para el slab de FeTiFe(111) con Fe o Ti como átomos terminales, las Figuras V.10 a V.13 muestran de forma esquemática la vista frontal y lateral para cada uno de los arreglos estudiados.

La Figura, V.10 muestra la interacción del átomo de Hidrógeno con el slab cuando el átomo terminal es el Fe, mientras que la Figura V.11 presenta la misma interacción cuando el átomo terminal es el Ti.

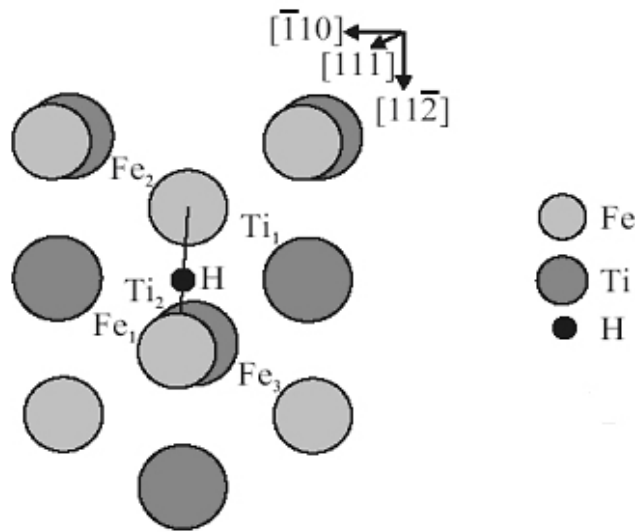


Figura V.10. Vista esquemática de la superficie del slab de FeTi(111) cuando el átomo terminal es Fe y la impureza es Hidrógeno.

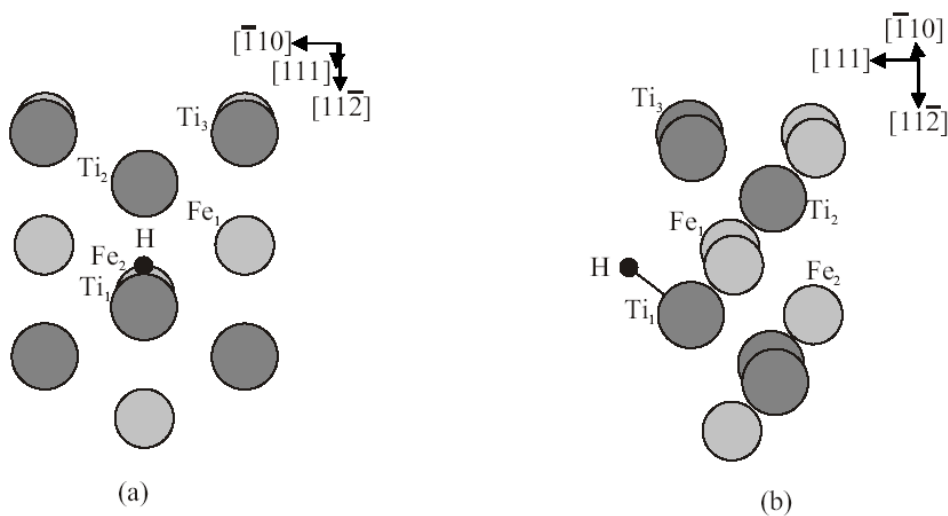


Figura V.11. Vista esquemática de la superficie del slab de FeTi(111) cuando el átomo terminal es Ti y la impureza es Hidrógeno. a) vista frontal y b) vista lateral.

En la Figura V.10 se puede ver que la localización del átomo de Hidrogeno se realiza en una posición bridge con respecto al Fe. Mientras que cuando la terminación del slab es Ti, la localización de mínima energía corresponde a una posición bridge con respecto a la segunda capa de Fe pero con respecto a la primera capa, de Ti el átomo está adsorbido en una posición hollow.

De forma similar en las Figuras V.12 y V.13 se muestran las interacciones del slab con ambos átomos terminales para la impureza del Platino. Figura V.12 corresponde al Fe como átomo terminal mientras que la V.13 corresponde al Ti.

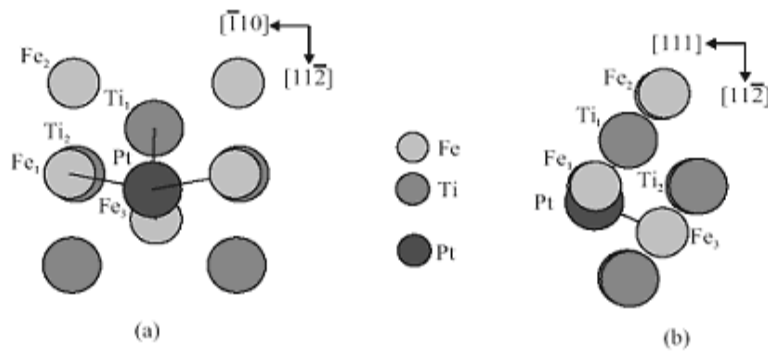


Figura V.12. Vista esquemática de la superficie del slab de FeTi(111) cuando el átomo terminal es Fe y la impureza es Platino. a) vista frontal y b) vista lateral.

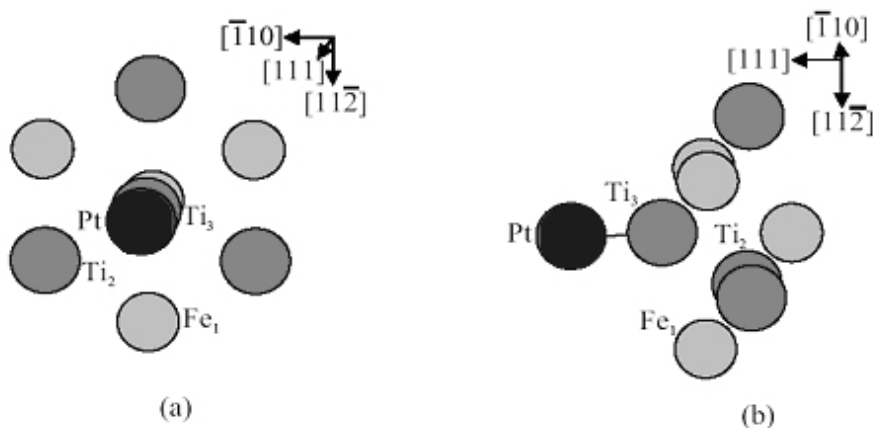


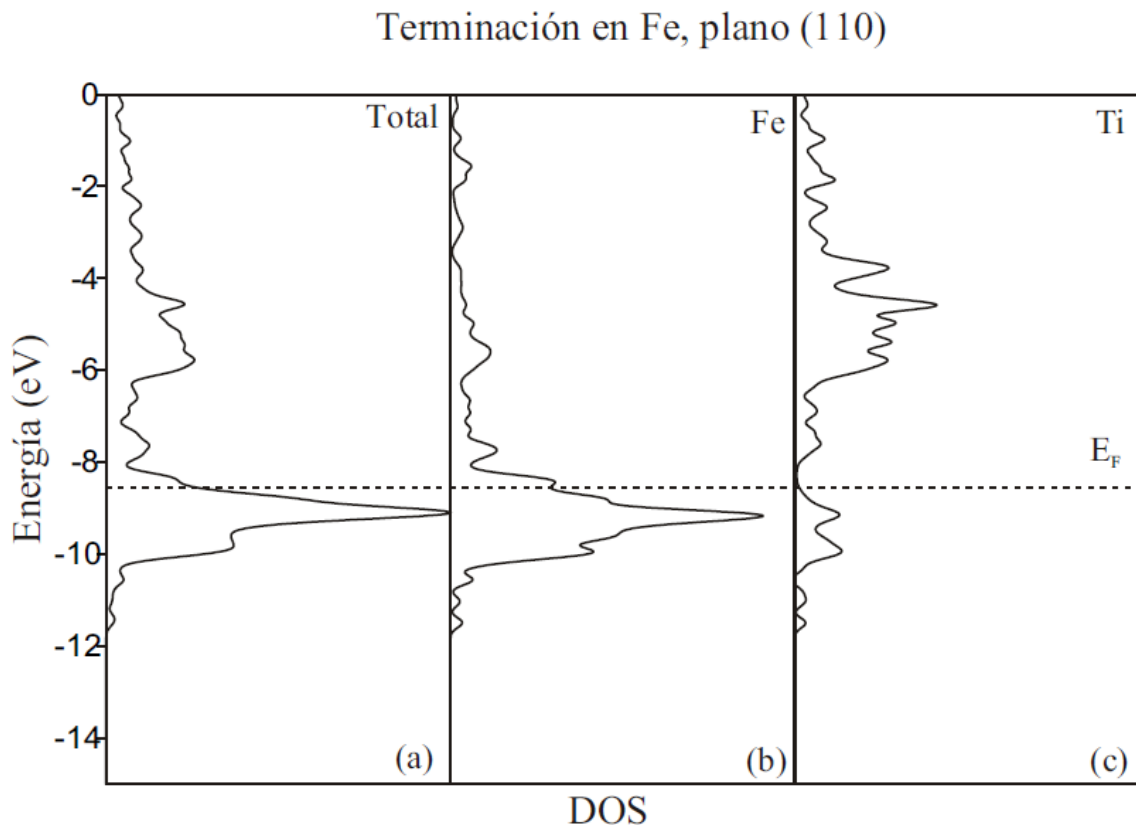
Figura V.13. Vista esquemática de la superficie del slab de FeTi(111) cuando el átomo terminal es Ti y la impureza es Platino. a) vista frontal y b) vista lateral

La posición que se aprecia para la adsorción del Platino es una posición top cuando el átomo terminal es Ti mientras que es bridge cuando el átomo terminal es Fe.

En referencia a la estructura electrónica, analizaremos primero el slab de FeTi con Fe terminal para ambos planos cristalográficos ((110) y (111)) y para ambas impurezas. Para cada uno de ellos se realizó la densidad de estados (DOS) y las curvas de OPDOS.

En la Figura V.14 se presenta primeramente la densidad de estados para los slab de FeTi con Fe y Ti terminales sin impurezas. Se puede apreciar que la banda d se encuentra entre -12 y -8 eV y entre -12 y -3 eV cuando el átomo terminal es Fe o Ti respectivamente. La localización del nivel de Fermi muestra que cuando el Fe es el átomo terminal del slab la banda d esta completa (Ver Figura V.14.a), mientras que cuando el átomo final es de Ti, la banda d esta parcialmente completa.

La Figura V.14 corrobora lo establecido por Papaconstantopoulos [23], donde se ve que la contribución del Hierro se da en niveles inferiores al nivel de Fermi, mientras que la contribución del Titanio se da mayoritariamente en niveles superiores al de Fermi.



Terminación en Ti, plano (110)

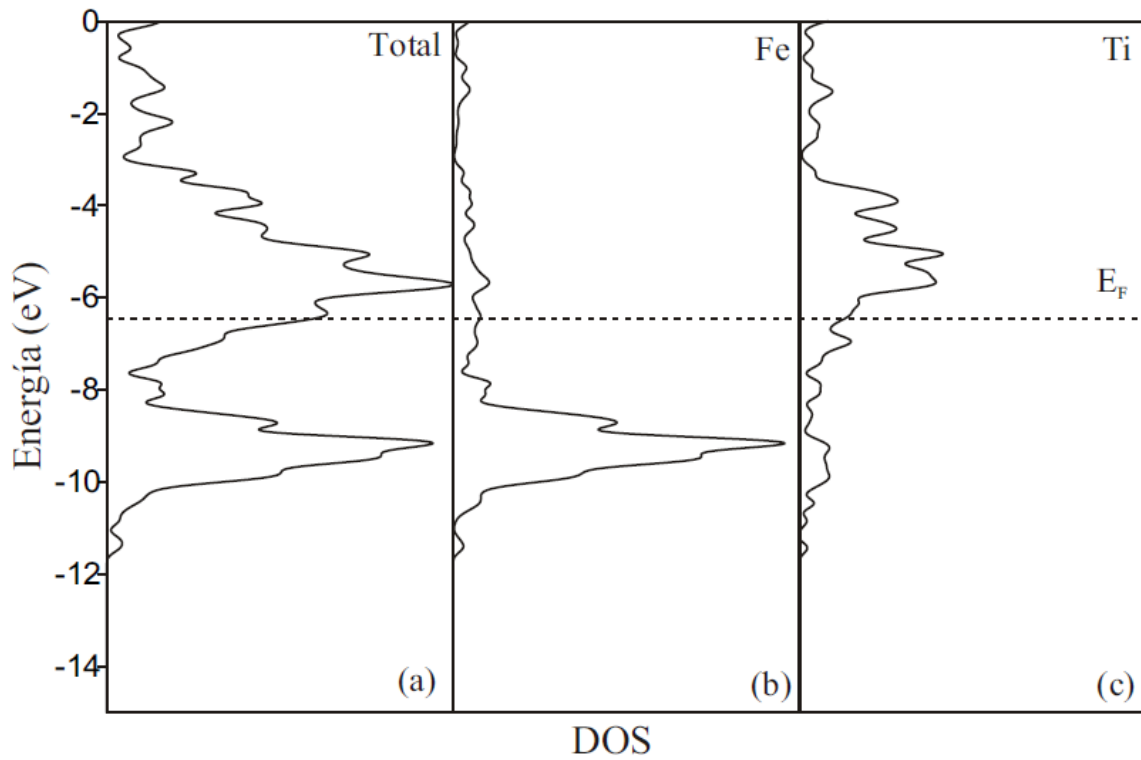
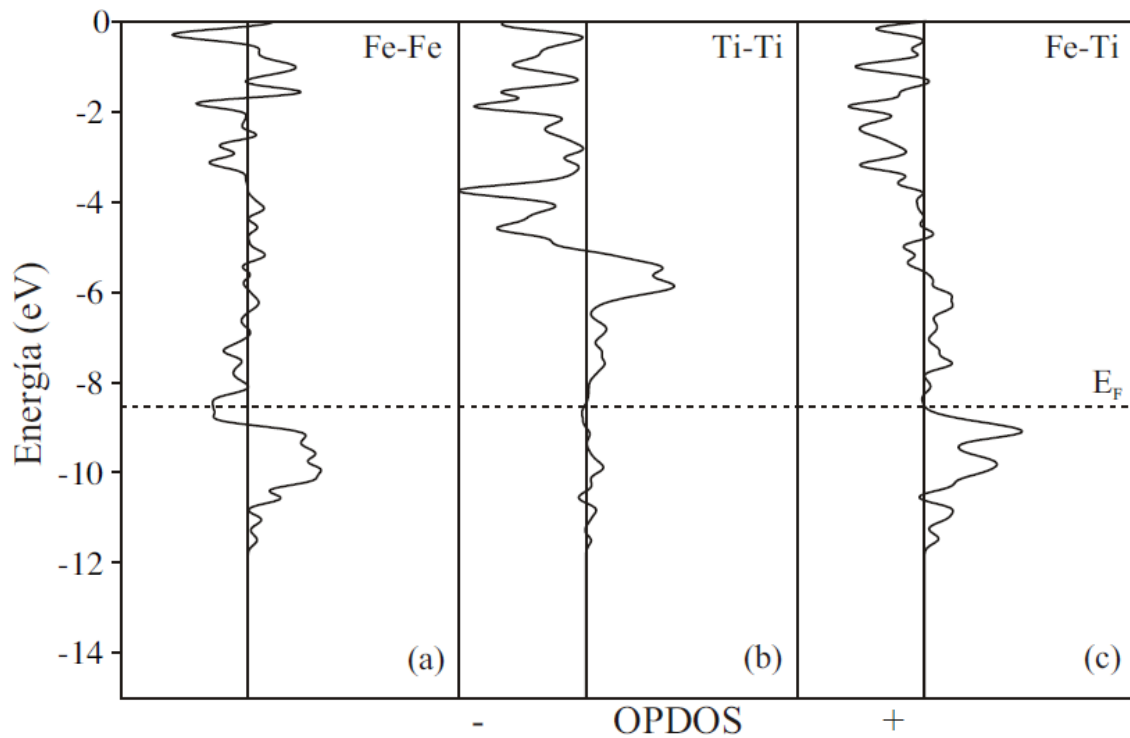


Figura V.14. Curva del DOS para el plano (110) de la aleación B2FeTi. a) total, b) proyectada sobre un átomo de Fe, c) proyectada sobre un átomo de Ti.

Terminación en Fe, plano (110)



Terminación en Ti, plano (110)

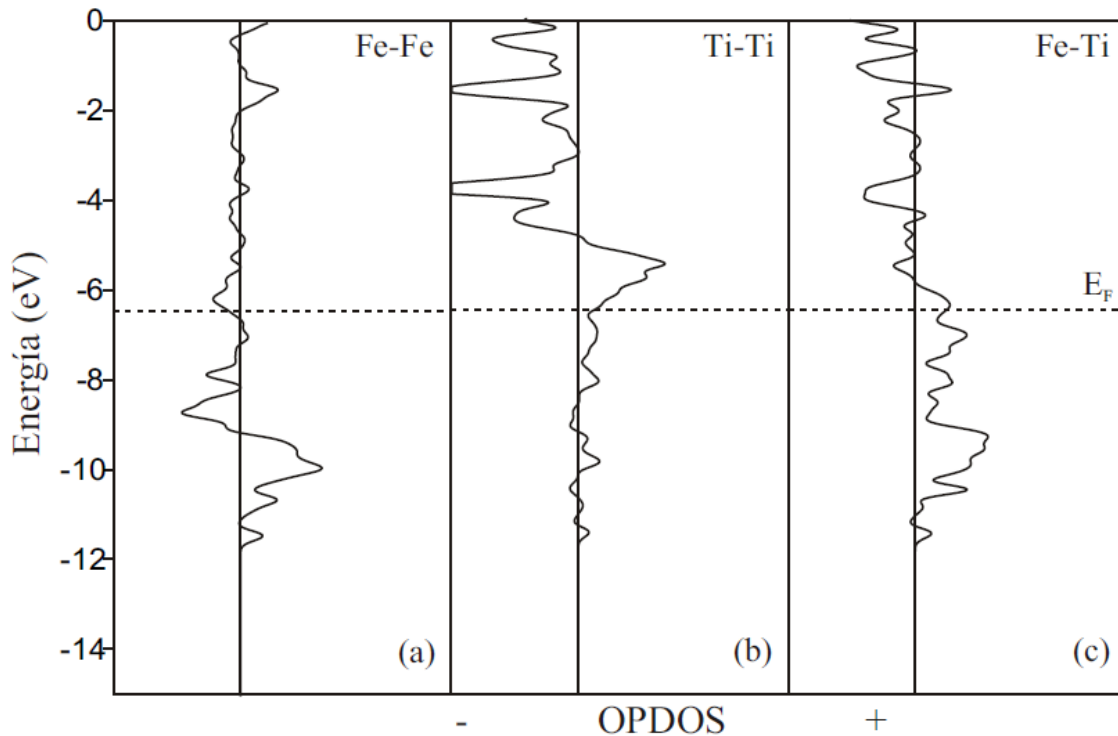


Figura V.15 Curva del OPDOS para el plano (110) de la aleación B2FeTi(110). a) Fe-Fe, b) Ti-Ti y c) Fe-Ti

Con respecto a las curvas de OPDOS, se puede apreciar en la Figura V.15 que cuando el átomo de Fe es el átomo terminal la región antienlazante es considerablemente más pequeña que cuando se está en presencia del slab con átomos de Ti como terminales para el enlace Fe-Fe. Los enlaces Ti-Ti y Fe-Ti, no presentan zonas antienlazantes en ninguno de los casos. Estos resultados concuerdan con los establecidos por Kinaci y Aydinol [1] quienes reportan que el Hierro contribuye en la zona antienlazante cuando la estructura estudiada es ortorrómbica.

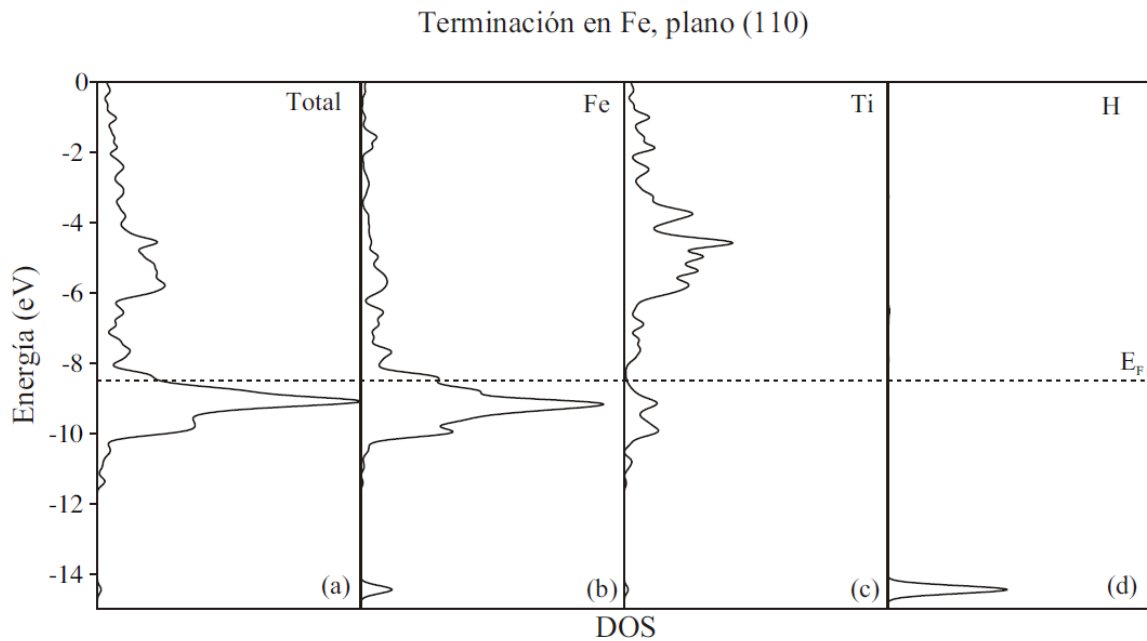
Luego de analizar el slab limpio sin impurezas, se introdujeron un átomo de Platino y un átomo de Hidrógeno, de manera secuencial. Esto tiene como finalidad estudiar la interacción de ambas impurezas para con los diferentes slab ya presentados.

Lee y col. [11] realizaron un estudio sobre la adsorción de Hidrógeno en un slab de B2 FeTi, en los planos cristalográficos (100) y (110), con la finalidad de estudiar la densidad

electrónica de dicho fenómeno. Este estudio se realizó sobre un slab de 7 capas metálicas y se estudio la adsorción del Hidrógeno solamente en localizaciones hollow que se considera la más estable en los metales de transición. Los cambios en la estructura electrónica fueron debido a la formación de enlaces híbridos entre los estados s del Hidrógeno y los estados s y d del Fe y del Ti.

V.3.1 Adsorción de Hidrógeno en superficies terminadas en Fe o Ti

La Figura V.16 muestra la variación del DOS, la que muestra no grandes modificaciones en comparación con el slab sin impureza. Se puede notar un pequeño pico en el nivel de energía de -14 eV, debido a la presencia del Hidrógeno en el caso de los terminados por Fe y si bien cercano a -14 eV pero por encima (es decir menos estabilizado) en el caso de aquellas superficies terminadas en Ti.



Terminación en Ti, plano (110)

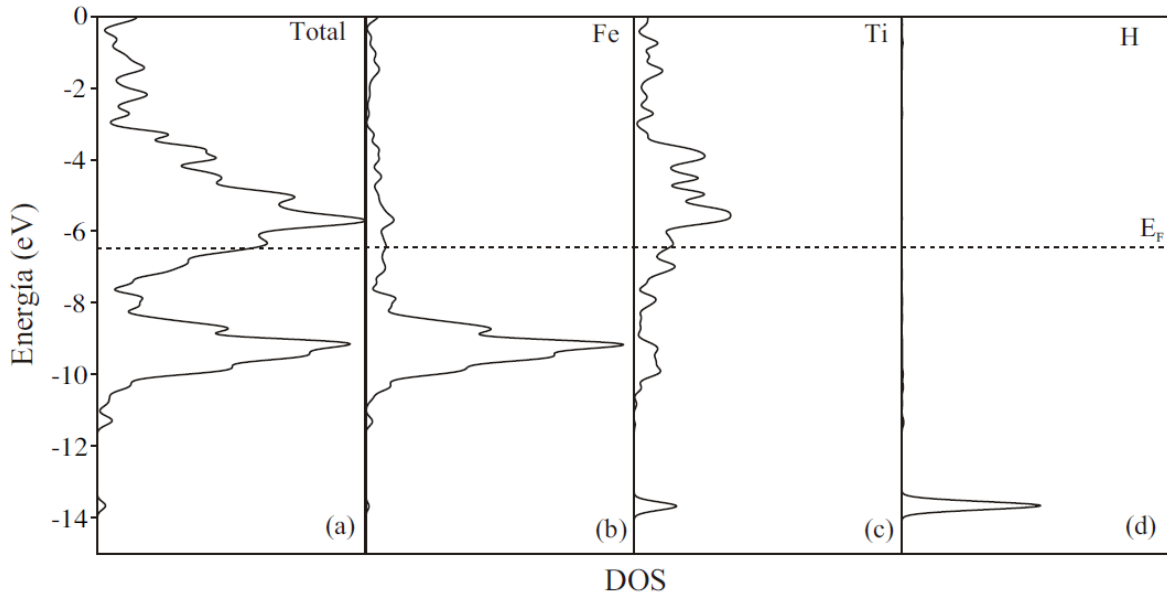


Figura V.16 Curva del DOS del FeTi(110) con Hidrógeno adsorbido. a) total, b) proyectado sobre átomos de Fe, c) proyectadas sobre átomos de Ti, d) proyectada sobre el átomo de H.

La Figura V.17 muestra las curvas de solapamiento con el Hidrógeno adsorbido sobre el slab. Se aprecia que el enlace Ti-Ti presente una zona antienlazante mayor a la de la superficie limpia, corroborando lo publicado por Kinaci y Aydinol [1]. A diferencia de Lee y col. [11], cuando el Hidrógeno esta presente como impureza, no se ven grandes modificaciones del sistema en comparación cuando éste estaba puro.

Terminación en Fe, plano (110)

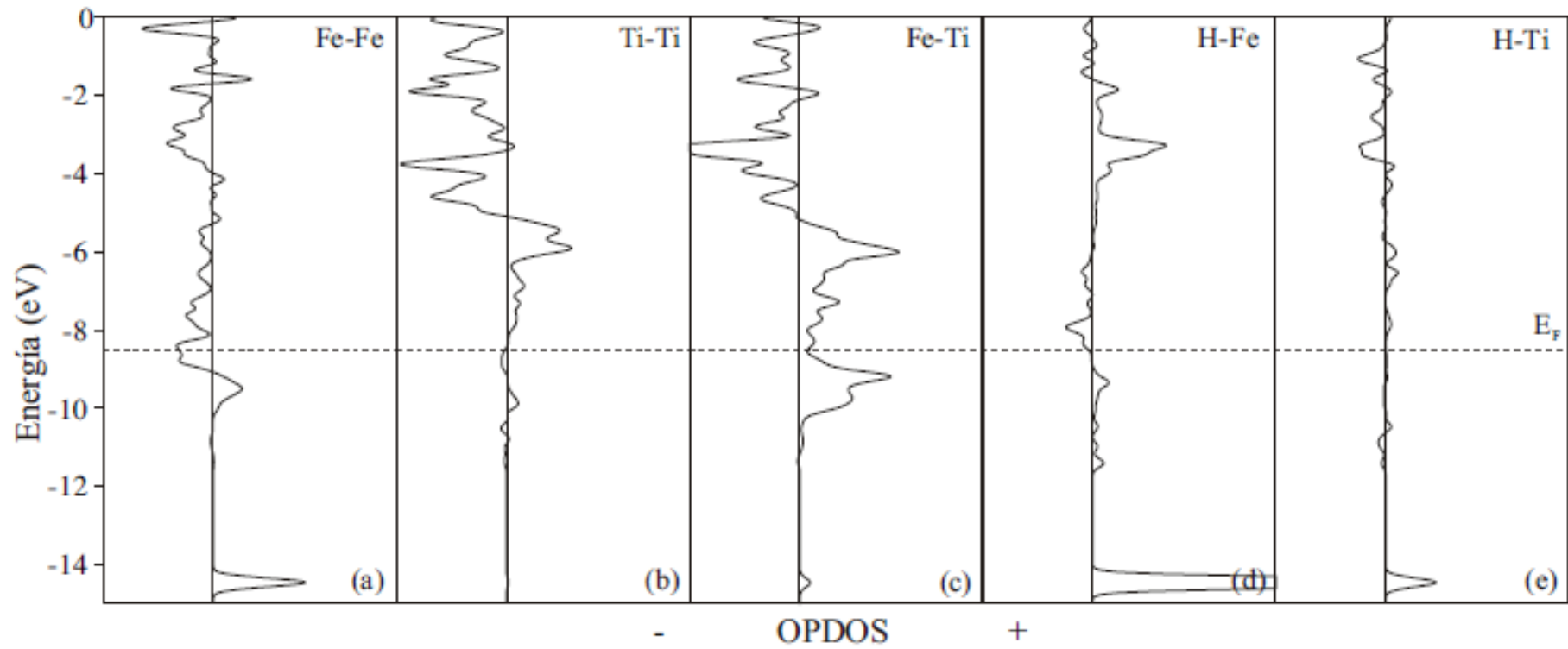


Figura V.17.a Curva del OPDOS para el plano (110) de la aleación de B₂FeTi luego de la adsorción de Hidrógeno para los enlaces a) Fe-Fe, b) Ti-Ti, c) Fe-Ti, d) H-Fe y e) H-Ti

Terminación en Ti, plano (110)

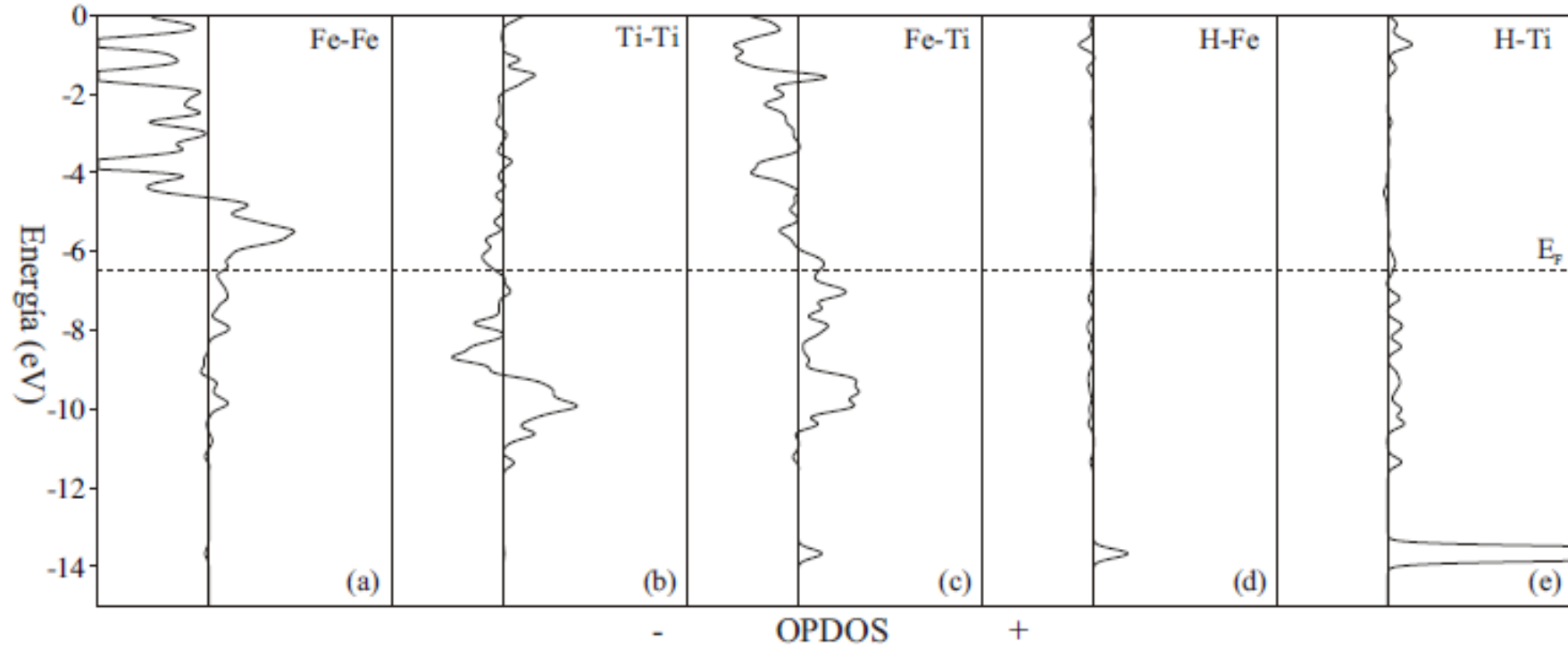


Figura V.17.b. Curva del OPDOS para el plano (110) de la aleación de B₂FeTi luego de la adsorción de Hidrógeno para los enlaces a) Fe-Fe, b) Ti-Ti, c) Fe-Ti, d) H-Fe y e) H-Ti

a

De forma similar se estudió para este mismo plano las interacciones del slab con presencia de Pt como impureza. La Figura V.18 muestra las variaciones de DOS debido a la presencia de Platino. Se ve que al igual que para el Hidrógeno, la presencia del Pt no modifica sustancialmente la densidad de estados, donde la mayor contribución es la proveniente del slab. Se pueden notar unos picos en energías menores a -12 eV provenientes de la presencia del Pt. En la Figura V.19 se aprecian las curvas de solapamiento del slab con el átomo de Platino.

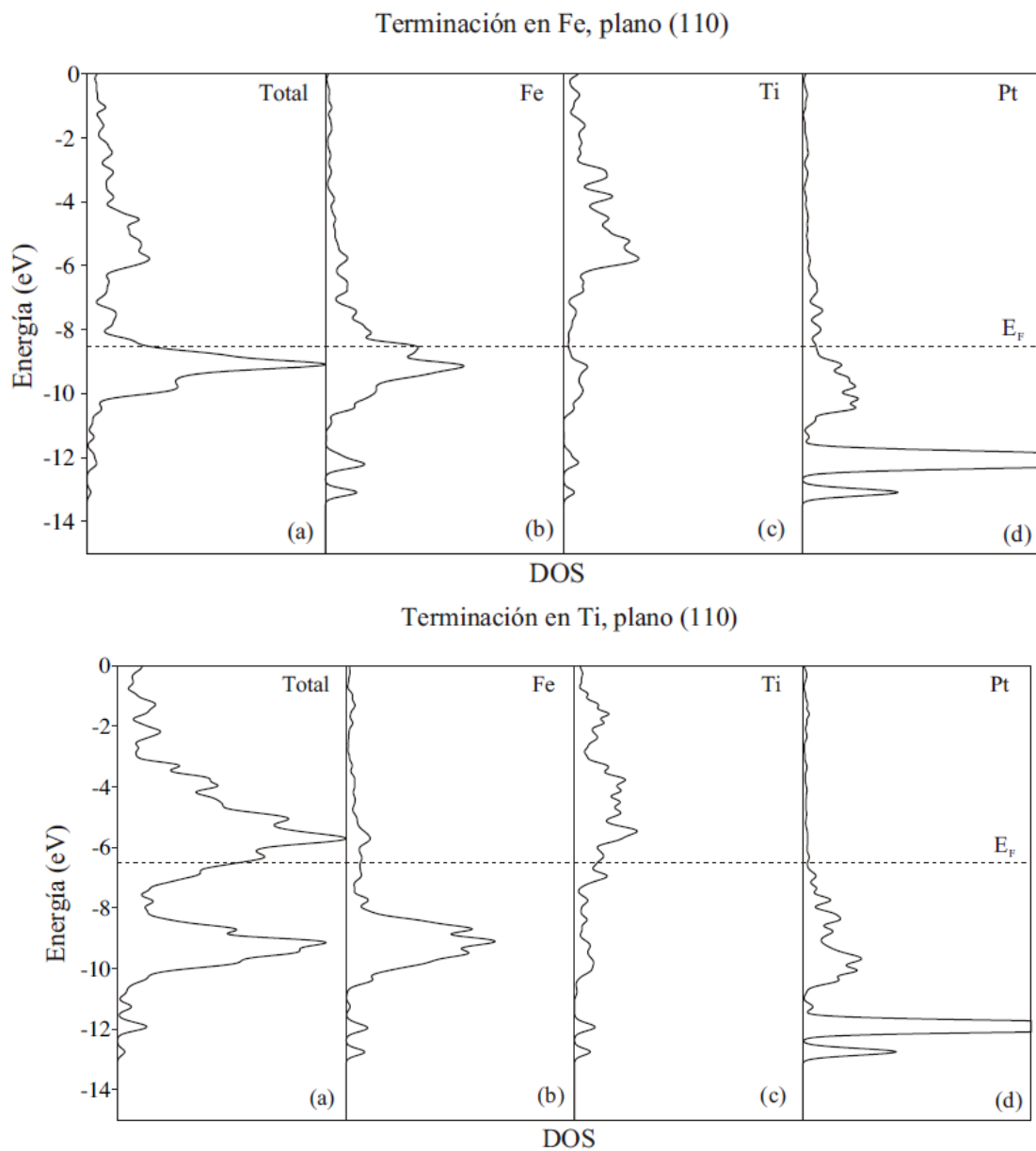


Figura V.18 Curva del DOS para el plano (110) de la aleación B2FeTi luego de la adsorción de Platino. a) Total, b) Proyectado sobre un átomo de Fe, c) proyectado sobre un átomo de ti, d) proyectado sobre el átomo de Pt.

La Tabla V.1 presenta los resultados de la densidad electrónica como OP para el slab puro, y para cuando están presentes ambas impurezas

Tabla V.1. Densidad electrónica, OP, cargas y distancias para la superficie (110) del slab FeTi con Fe terminal, para la superficie limpia como para con las impurezas (H y Pt).

Estructura	Densidad Electrónica			Carga	Enlace	OP	$\Delta OP\%^\dagger$	Distancia (Å)
	s	p	d					
FeTi								
Fe ₁	0.81	0.04	8.57	-1.416	Fe ₁ -Fe ₃	0.198	-	2.976
Ti ₁	0.45	0.12	1.05	2.375	Ti ₁ -Ti ₂	0.024	-	2.976
					Fe ₁ -Ti ₂	0.285	-	2.577
FeTi + H ^b								
Fe ₁	0.58	0.09	8.09	-0.761	Fe ₁ -Fe ₃	0.067	-66.2	2.976
Ti ₁	0.41	0.08	0.89	2.467	Ti ₁ -Ti ₂	0.005	-79.2	2.976
Ti ₂	0.38	0.10	0.80	2.713	Fe ₁ -Ti ₂	0.213	-25.3	2.577
H	1.29	0.00	0.00	-0.296	H- Fe ₁	0.406		1.491
					H- Ti ₁	0.031		2.004
					H-Ti ₂	0.022		2.111
FeTi + Pt ^c								
Fe ₁	0.73	0.22	6.45	0.595	Fe ₁ -Fe ₃	0.041	-79.3	2.976
Ti ₁	0.43	0.09	1.04	2.444	Ti ₁ -Ti ₂	0.000	-100	2.976
Ti ₂	0.44	0.17	1.03	2.362	Fe ₁ -Ti ₂	0.135	-52.6	2.577
Pt	1.28	2.76	8.93	-2.970	Pt- Fe ₁	1.315		1.849
					Pt- Ti ₁	0.034		3.137
					Pt-Ti ₂	0.802		1.930

La geometría se aprecia en la Figura Figure V.1

[†] Los porcentajes son con respecto a la superficie limpia

^b $\Delta E_F = 0.03$; (Hidrógeno adsorbido); ^c $\Delta E_F = 0$ (Platino adsorbido)

Terminación en Fe, plano (110)

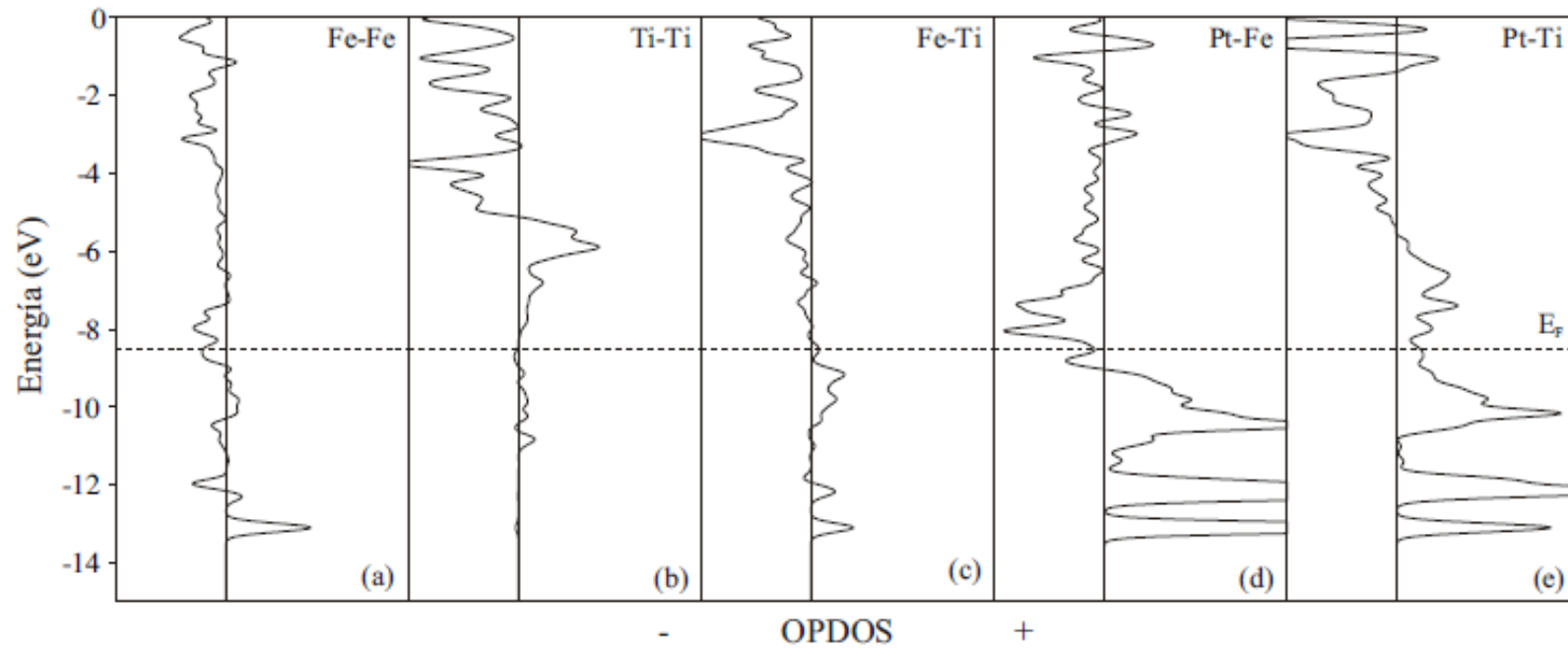


Figura V.19.a. Curvas del OPDOS para el plano (110) de la aleación B2FeTi luego de la adsorción de Pt para los enlaces. a) Fe-Fe, b) Ti-Ti, c) Fe-Ti, d) Pt-Fe y e) Pt-Ti.

Terminación en Ti, plano (110)

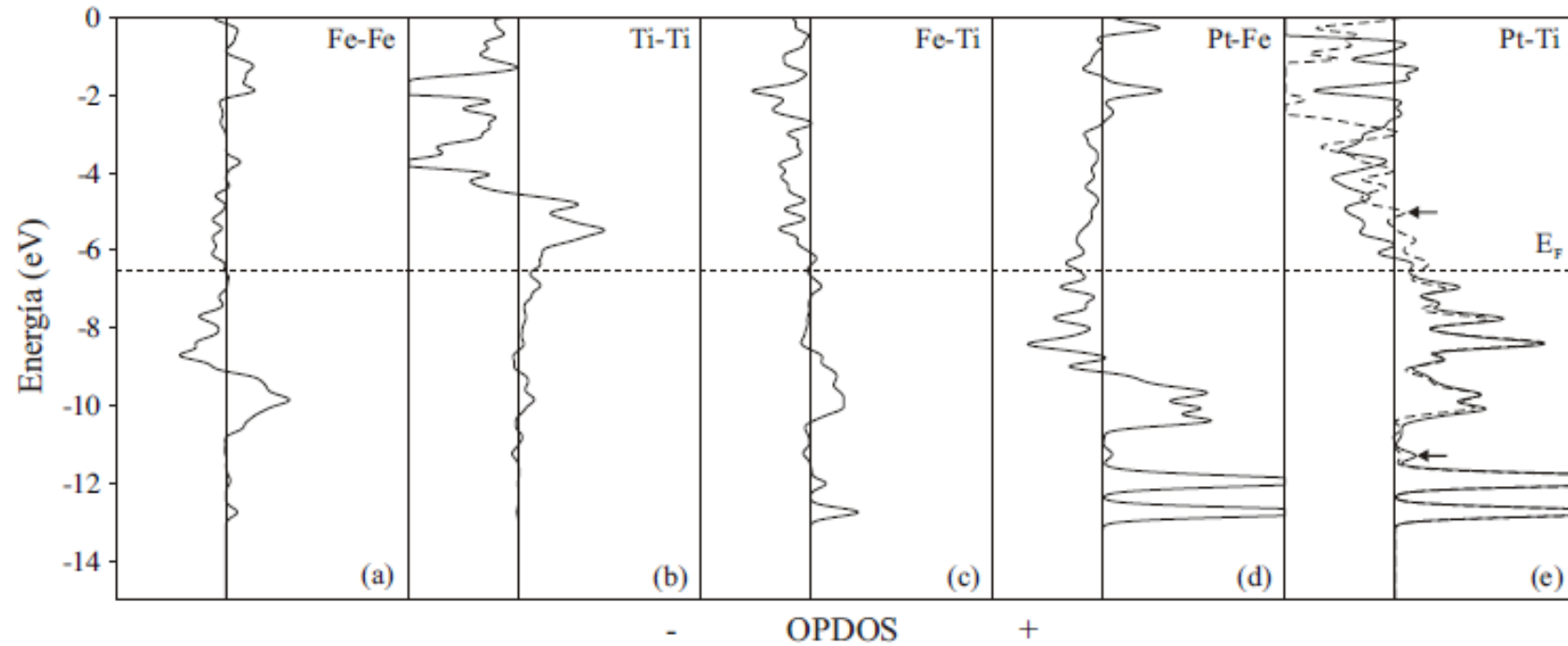


Figura V.19.b. Curvas del OPDOS para el plano (110) de la aleación B2FeTi luego de la adsorción de Pt para los enlaces. a) Fe-Fe, b) Ti-Ti, c) Fe-Ti, d) Pt-Fe y e) Pt-Ti.

De la Tabla V.1 se aprecia que la distancia entre el Hidrógeno y los metales Fe y Ti es de 1.5 y 2 Å, estos valores están en similitud con el presentado por Lee y col [11], siendo el mismo de 1.8 Å para la posición top. Un trabajo similar fue realizado por Jasen y col [24] donde se estudio la interacción del H con un slab de FePd. En dicho trabajo se encontró que la distancia H-Fe era de 1.337 Å, la que es comparable con la distancia de 1.49 Å que se presenta en este trabajo. La diferencia es debido a la aleación empleada, viéndose que para el Ti la distancia es de 2 Å mientras que para el Pd la distancia es de 1.204 Å.

Paralelamente se puede apreciar que hay una baja considerable en los OP de los enlaces metal-metal, esto es la razón para la formación del enlace H-Metal, este efecto ha sido visto también por Juan y Hoffmann [25], Pronsato y col [26], Jasen y col. [24] y Marchetti y col. [27] para distintos sistemas en donde hay una interacción H-Metal de transición.

De la Tabla V.1 se aprecia que la banda s del slab limpio esta parcialmente llena en 1/3 para el átomo de Fe mientras que para el Ti esta completada en alrededor de 1/5.

Se puede apreciar que la energía de Fermi se ve sutilmente modificada por la presencia de la impureza Hidrógeno, mientras que no produce ninguna modificación la presencia del Platino, siendo los valores de deltas de energías de 0 y 0.03 para la superficie con Hidrógeno y para la superficie con Platino correspondientemente.

De forma similar, los resultados de la densidad electrónica como de la carga y OP para cuando el Ti es un átomo terminal se presentan en la Tabla V.2.

Cuando el átomo terminal es un átomo de Ti, la banda s esta completa en casi un 1/4 para el átomo de Ti y alrededor de 1/5 para el Fe. El nivel de Fermi se mantiene muy similar en todos los casos, siendo el $\Delta E_f = 0.07$ eV para con el Pt y de cero para con H.

A su vez se puede observar que el valor de OP para el H-Metal es del orden del obtenido por Marchetti y col. [27] para cuando el Hidrógeno esta interactuando con Platino y similar al obtenido por González y col [28] para la interacción de H con un slab de FeAl.

Tabla V.2. Densidad electrónica, OP, cargas y distancias para la superficie (110) del slab FeTi con Ti terminal, para la superficie limpia como para con las impurezas (H y Pt).

Estructura	Densidad Electrónica			Carga	Enlace	OP	$\Delta OP\%^\dagger$	Distancia (Å)
	s	p	d					
TiFe								
Ti ₁	0.59	0.23	1.81	1.362	Ti ₁ -Ti ₂	0.070	-	2.976
Fe ₁	0.45	0.12	1.05	2.375	Fe ₁ -Fe ₂	0.101	-	2.976
					Ti ₁ -Fe ₁	0.372	-	2.577
TiFe + H ^b								
Ti ₁	0.51	0.38	2.09	1.018	Ti ₁ -Ti ₂	0.069	-1.4	2.976
Fe ₁	1.03	0.69	9.06	-2.783	Fe ₁ -Fe ₂	0.005	-95.0	2.976
					Fe ₁ -Ti ₁	0.317	-14.8	2.577
H	1.55	0.00	0.00	-0.547	H- Ti ₁	0.665		1.305
					H- Fe ₁	0.000		2.830
TiFe + Pt ^c								
Ti ₁	0.51	0.28	1.97	1.241	Ti ₁ -Ti ₂	0.063	-10.0	2.976
Fe ₃	0.90	0.67	7.26	-2.483	Fe ₃ -Fe ₄	0.063	-37.6	2.976
					Ti ₁ -Fe ₃	0.142	-61.8	2.577
Pt	1.39	3.85	9.47	-4.715	Pt-Ti ₁	1.062		1.976
					Pt-Fe ₃	0.519		2.470
Ti ₃	0.49	0.22	1.47	1.827	Pt-Ti ₃	1.156		1.976

La geometría se puede apreciar en la Figura V.2 y V.3 respectivamente.

[†]El porcentaje del cambio es respecto a al superficie limpia.

^b $\Delta E_F = 0$ eV (Hidrógeno adsorbido); ^c $\Delta E_F = 0.07$ eV (Platino adsorbido).

De forma análoga a la presentada para el slab de FeTi con Fe y Ti terminales para el plano (110), se presentarán los resultados para el mismo slab pero para el plano (111).

Primeramente se presenta la densidad de estados para el slab sin impurezas, en la Figura V.20 se puede ver que la densidad total de estados (a) es similar para ambos átomos terminales, variando desde -12 eV. De las proyecciones sobre los átomos involucrados se distingue que las energías menores corresponde a los átomos de Fe, variando desde -12 a -8 eV mayoritariamente, mientras que las proyecciones sobre el átomo de Ti varían desde -8 eV, siendo este valor el nivel de Fermi.

De forma análoga a la presentada para el slab de FeTi con Fe y Ti terminales para el plano (110), se presentarán los resultados para el mismo slab pero para el plano (111).

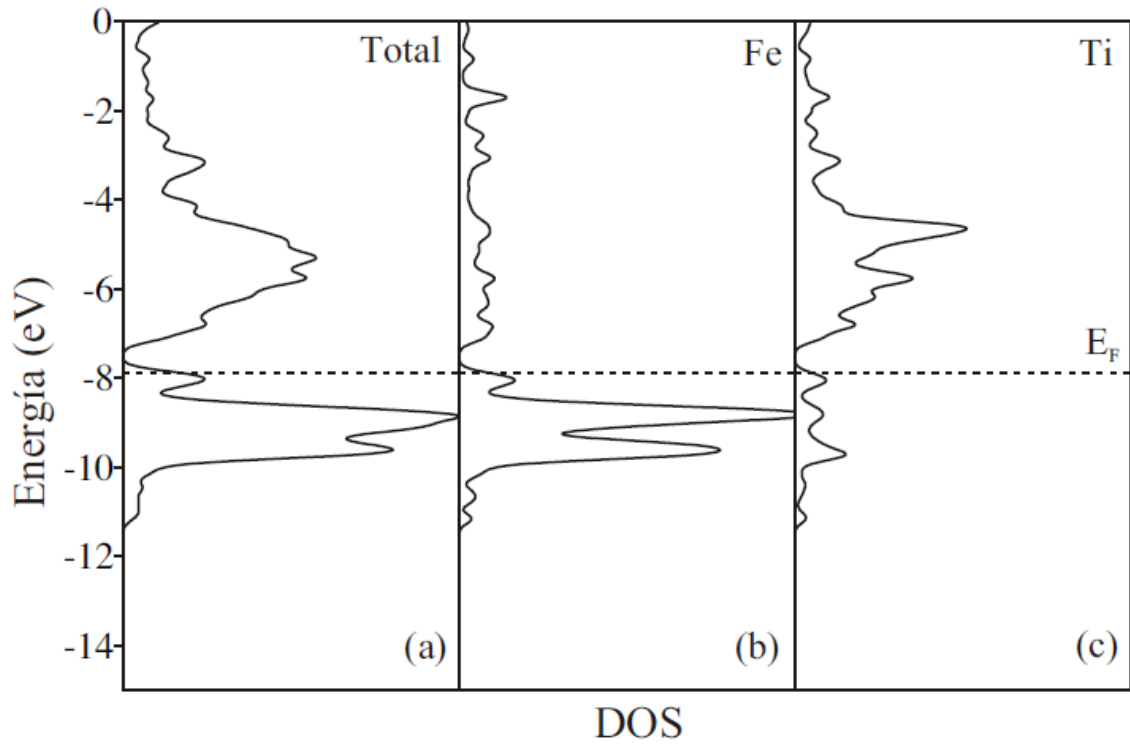
Analizando la curva de OPDOS, Figura V.21, se puede apreciar que los enlaces Fe-Fe presentan una zona antienlazantes desde -9 a -8 eV independientemente de que átomo sea el terminal, mientras que para los enlaces Ti-Ti, todo el rango por debajo del nivel de Fermi es de zona enlazante. Similarmente ocurre para los enlaces entre átomos de Fe y átomos de Ti.

Análogamente al plano anterior, una vez obtenida las densidades de estados y los OPDOS para el slab puro, se procedió a incorporarle impurezas, se estudiaron las mismas impurezas que en la situación anterior, H y Pt, y se analizaron los DOS y los OPDOS para ambos casos cuando tanto el Fe como el Ti son átomos terminales.

Primeramente se estudio la adsorción de Hidrógeno, y luego de un mapeo se localizó el mínimo energético (La ubicación del mínimo de energía varia en función del átomo terminal y del plano cristalográfico estudiado.). En esa posición se realizaron los DOS, los que se presentan en la Figura V.21.

Se puede apreciar, de la Figura V.21 que la densidad de estados es muy similar a la del slab solo. Aparece un nuevo pico en el nivel de -14 eV correspondiente a la banda 1s del H y las bandas s y p de Fe y Ti..

Terminación en Fe, plano (111)



Terminación en Ti, plano (111)

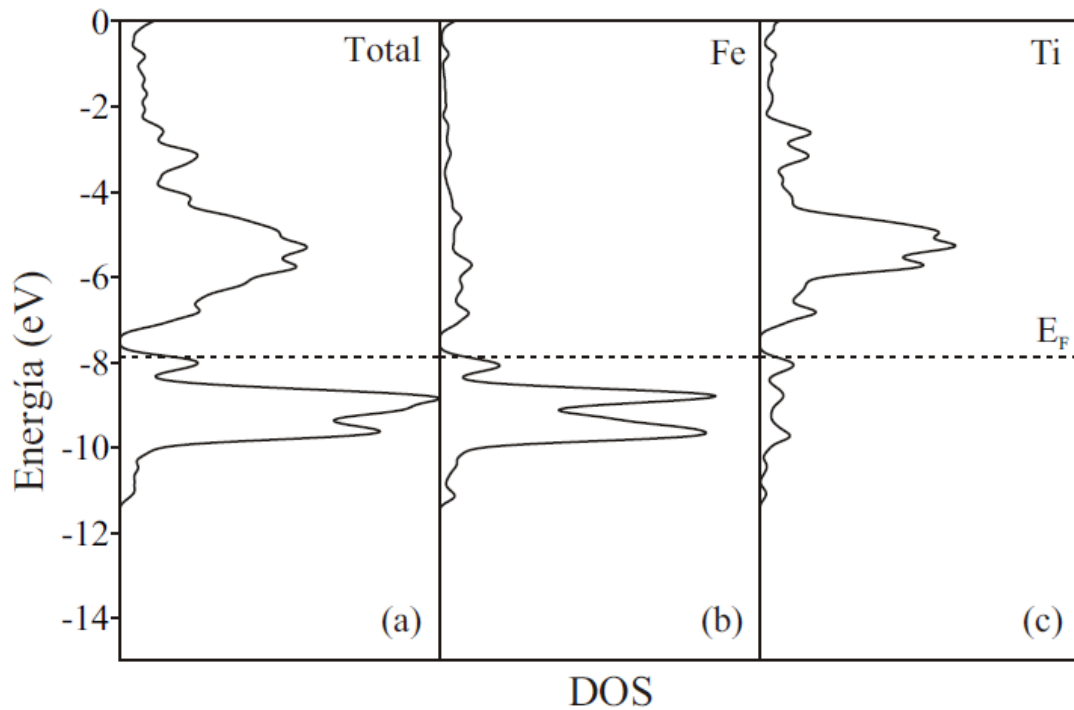
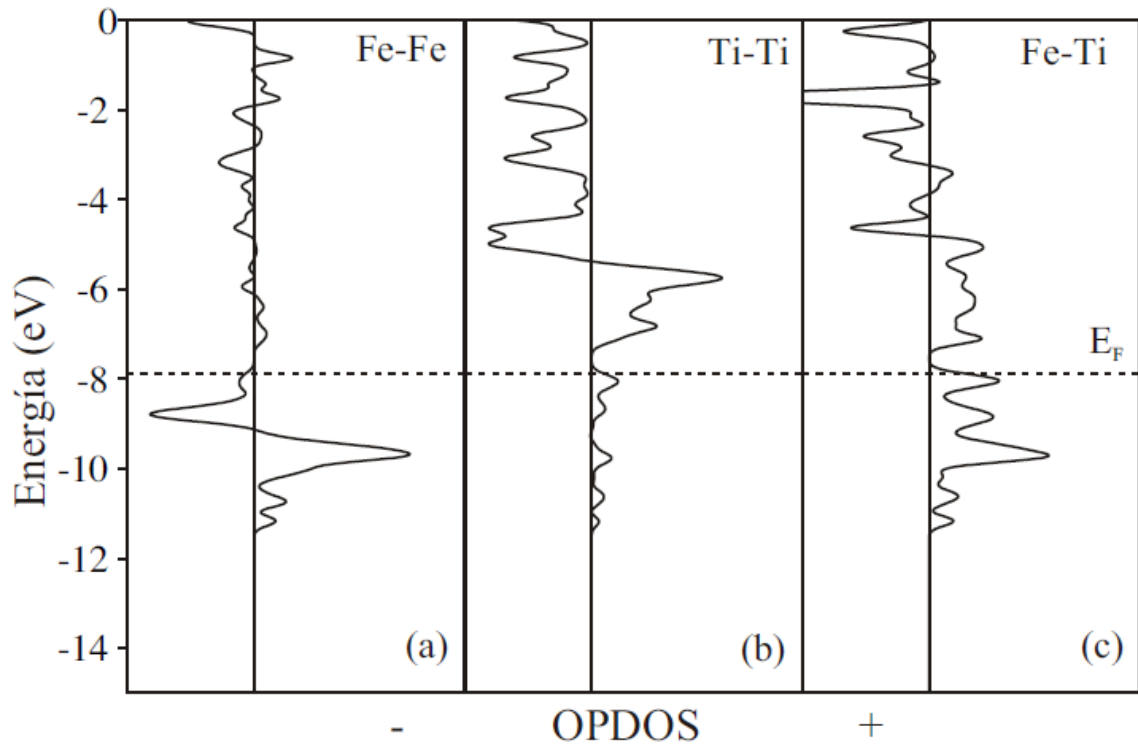


Figura V.20. Curva del DOS para el plano (111) de la aleación B2FeTi. a) total, b) proyectada sobre un átomo de Fe, c) proyectada sobre un átomo de Ti.

Terminación en Fe, plano (111)



Terminación en Ti, plano (110)

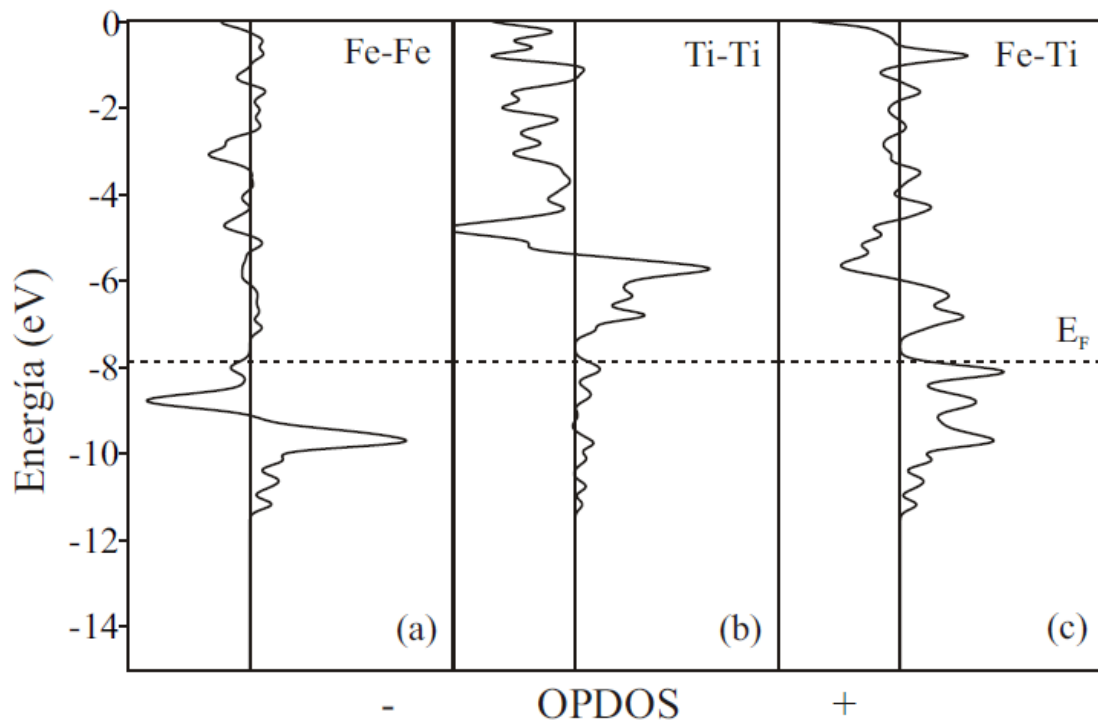


Figura V.21. Curva del OPDOS para el plano (111) de la aleación B₂FeTi. Para los enlaces a) Fe-Fe, b) Ti-Ti y c) Fe-Ti

Analizando la grafica del OPDOS se ve que para el Fe terminal la zona antienlazante es considerablemente más grande que para el Ti terminal en el enlace Fe-Fe, sin embargo, la contribución debido al 1s del H es más importante para el Fe en comparación con el Ti. Para los enlaces Fe-Ti , Ti-Ti, H-Fe y H-Ti, la Figura V.22 presenta solo estados enlazantes por debajo del nivel de Fermi.

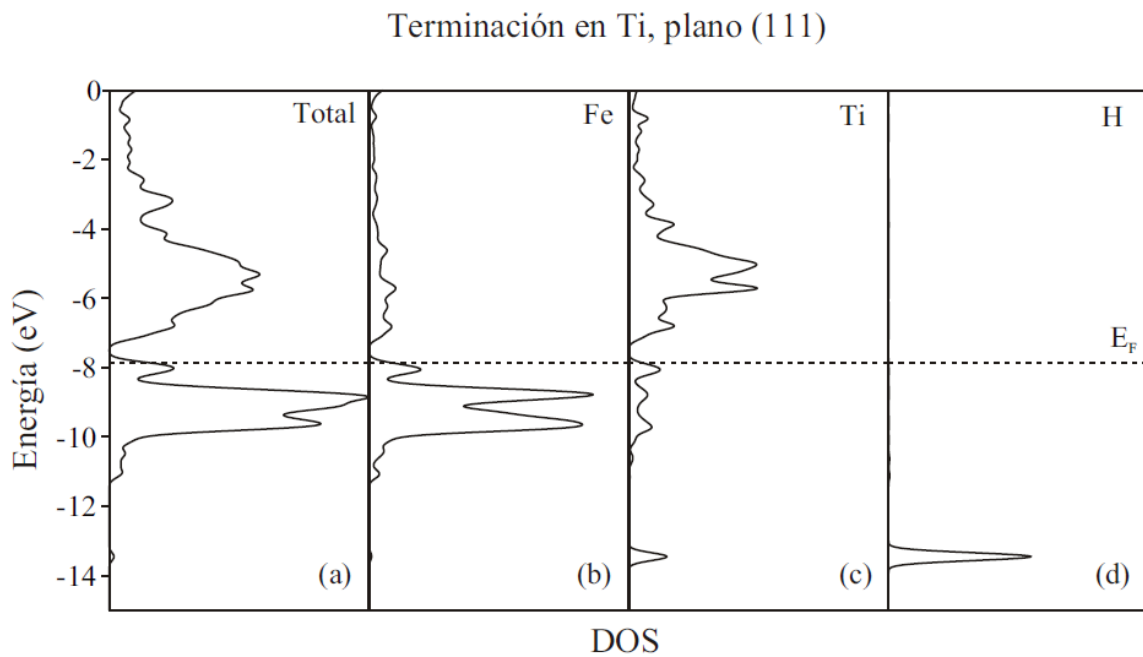
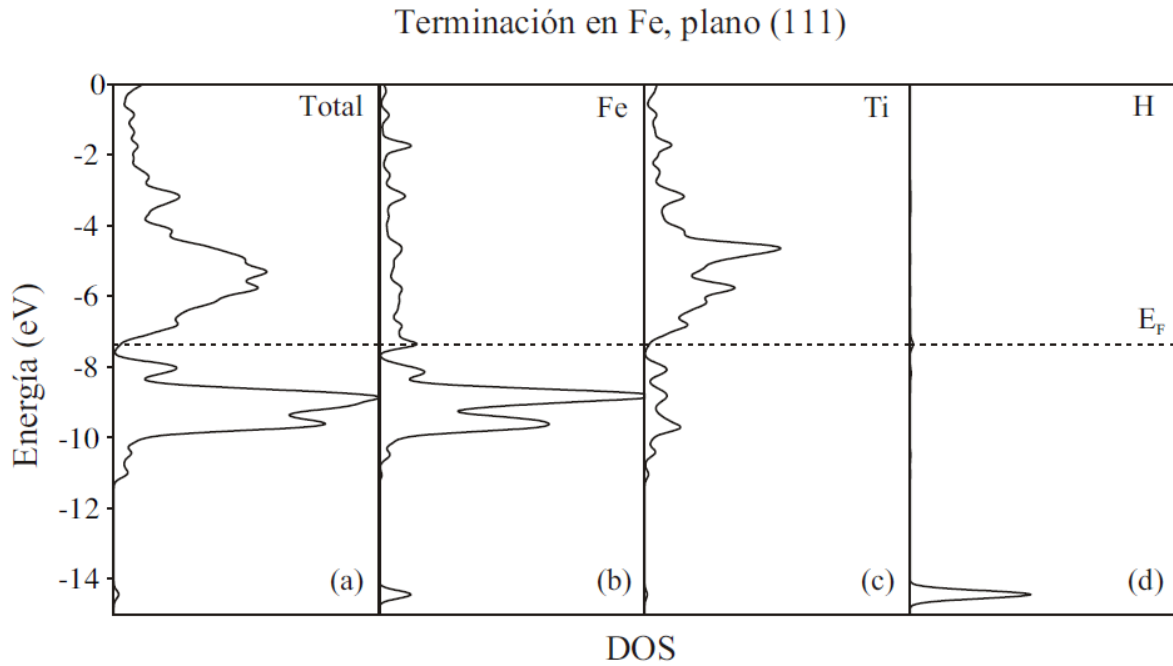


Figura V.21 Curva del DOS del FeTi(111) con Hidrógeno adsorbido. a) total, b) proyectado sobre átomos de Fe, c) proyectadas sobre átomos de Ti, d) proyectada sobre el átomo de H.

Terminación en Fe, plano (111)

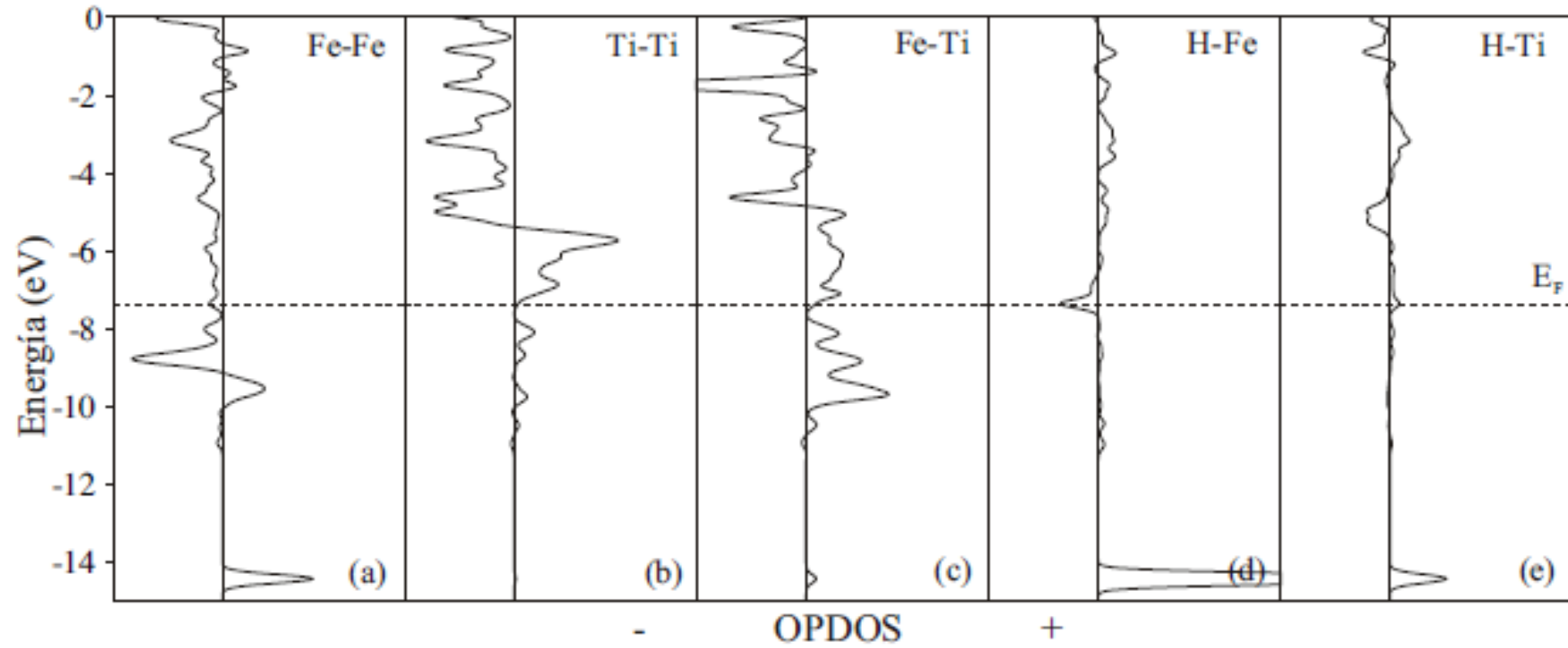


Figura V.22.a. Curva del OPDOS para el plano (111) de la aleación B₂FeTi luego de la adsorción de H para los enlaces a) Fe-Fe, b) Ti-Ti, c) Fe-Ti, d) H-Fe y e) H-Ti

Terminación en Ti, plano (110)

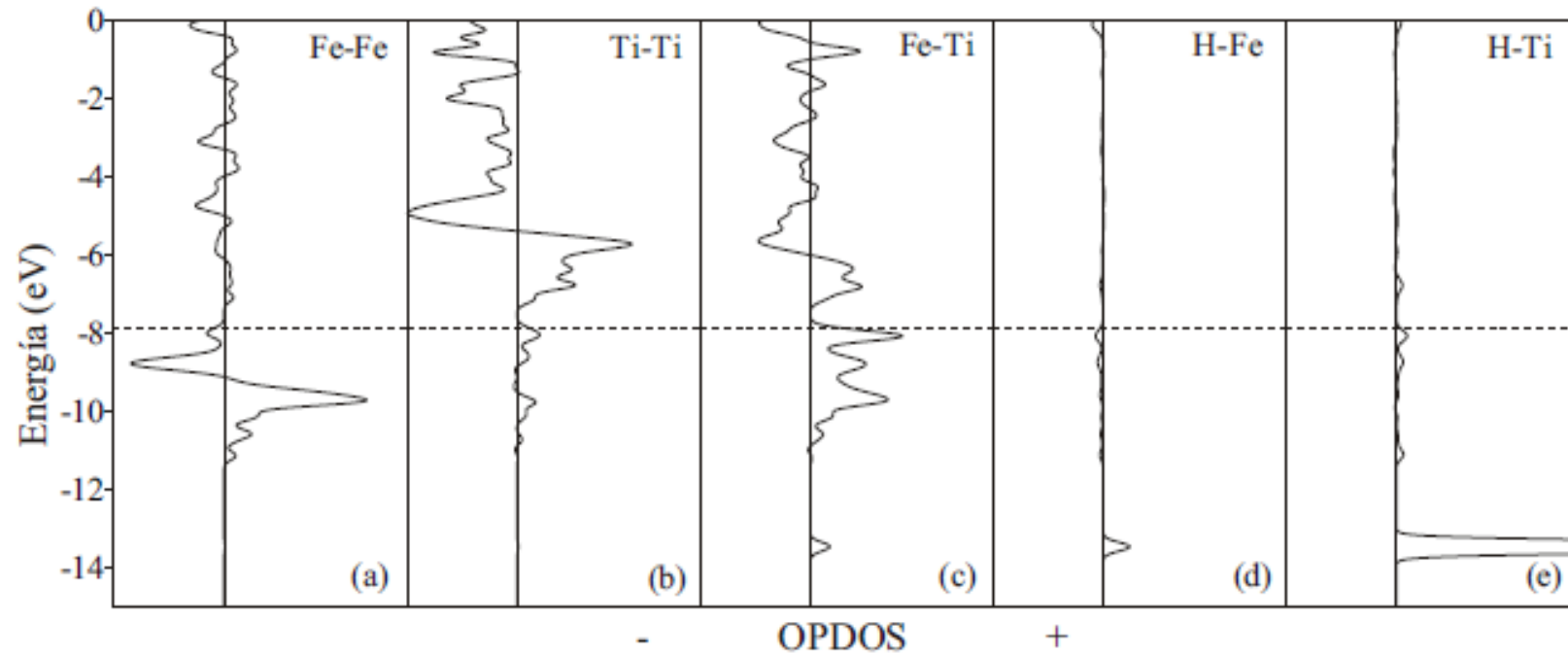
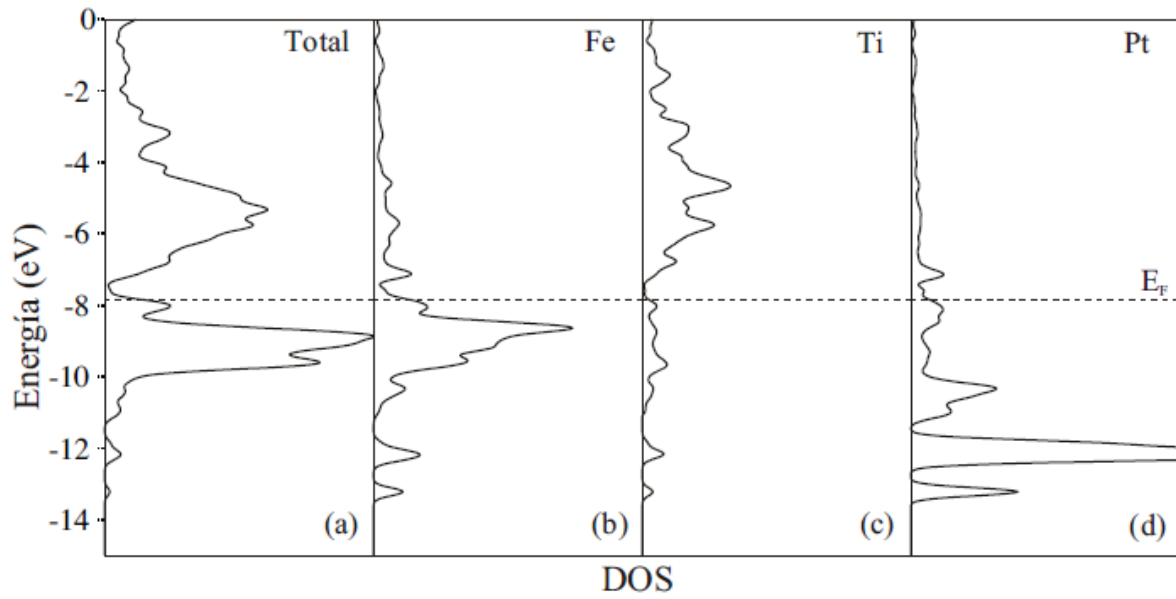


Figura V.22.a. Curva del OPDOS para el plano (111) de la aleación B₂FeTi luego de la adsorción de H para los enlaces a) Fe-Fe, b) Ti-Ti, c) Fe-Ti, d) H-Fe y e) H-Ti

Terminación en Fe, plano (111)



Terminación en Ti, plano (111)

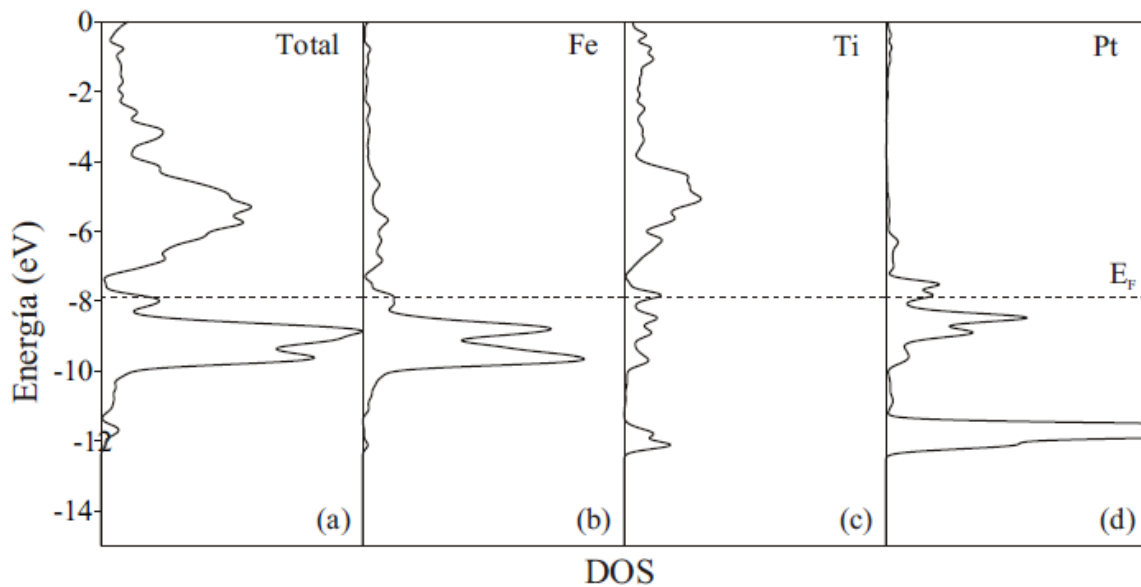


Figura V.23. Curva del DOS para el plano (111) de la aleación B2FeTi luego de la adsorción de Platino. a) Total, b) Proyectado sobre un átomo de Fe, c) proyectado sobre un átomo de ti, d) proyectado sobre el átomo de Pt.

Al igual que para con el Hidrógeno, se estudió la interacción del slab con ambos átomos terminales en presencia de la impureza del Platino. Esto fue realizado con la finalidad de poder estudiar en un punto posterior la interacción del Hidrógeno sobre el Platino y estos

en sobre una base de FeTi. Para este estudio se realizaron las variaciones en la Densidad de estados como la OPDOS. La Figura V.23 presenta los cambios sufridos en la DOS debido a la presencia del Pt. Al igual que para la impureza del H, la presencia del Platino modifica muy sutilmente a la DOS total, incorpora dos picos en la región de -14 a -12 eV, sin modificar considerablemente a las bandas por encima de -12 eV.

Analizando la Figura V.24, correspondiente a las variaciones de OPDOS para el Pt como impureza, se aprecia que en ambos casos (Fe y Ti terminales), para el enlace Fe-Fe, una gran zona antienlace se presenta en el nivel energético de -9eV. Para el caso del Ti terminal, la región enlazante es considerablemente más importante.

Los enlaces Ti-Ti y Fe-Ti presentan zonas antienlazantes muy pequeñas, pero a su vez la región enlazante también lo es para interacciones Pt-Fe, una región antienlazante cercana al nivel de Fermi puede observarse para el Fe terminal; para el Ti terminal esta región esta mas reducida. En lo que respecta al enlace Ti-Pt, las zonas enlazantes son casi totales.

En la Tabla V.3 se puede apreciar que tanto el slab puro como cuando tiene impureza presenta la banda s completa en 1/4, las energías del nivel de Fermi se modifican muy poco comparada los tres escenarios, siendo los valores de -7.88, -7.36 y -7.86 eV para la superficie limpia, para la adsorción del H y para la adsorción del Pt respectivamente.

En referencia a la Tabla V.4, la banda 1s esta completa entre valores de 1/4 a 1/5 según sea el caso. Para esta geometría se puede ver que las energías de Fermi son casi constantes para todos los casos, con valores de -7.87 eV para la superficie limpia, -7.87 eV para la impureza de H y de -7.88 eV para cuando el Pt es adsorbido.

Terminación en Fe, plano (111)

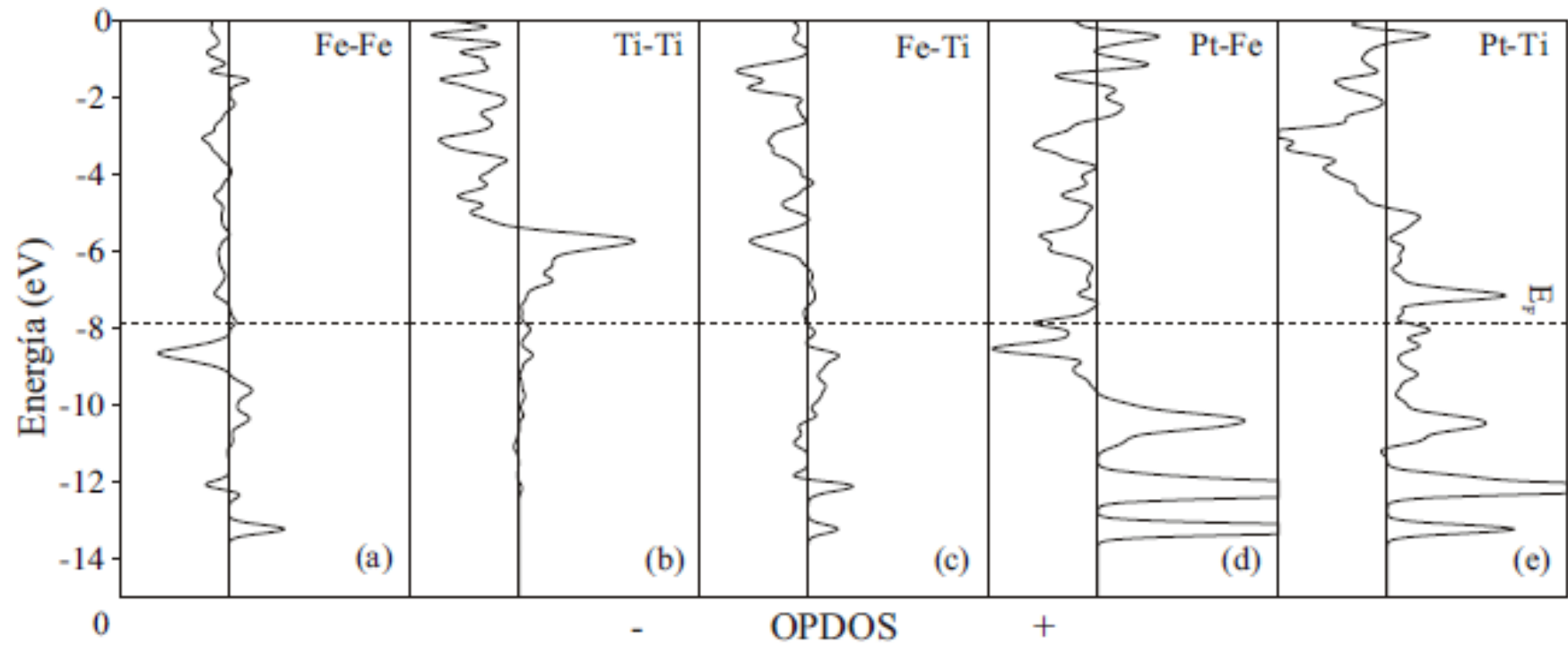


Figura V.24.a. Curva del OPDOS para el plano (111) de la aleación B2FeTi luego de la adsorción de Pt para los enlaces a) Fe-Fe, b) Ti-Ti, c) Fe-Ti, d) Pt-Fe y e) Pt-Ti.

Terminación en Ti, plano (111)

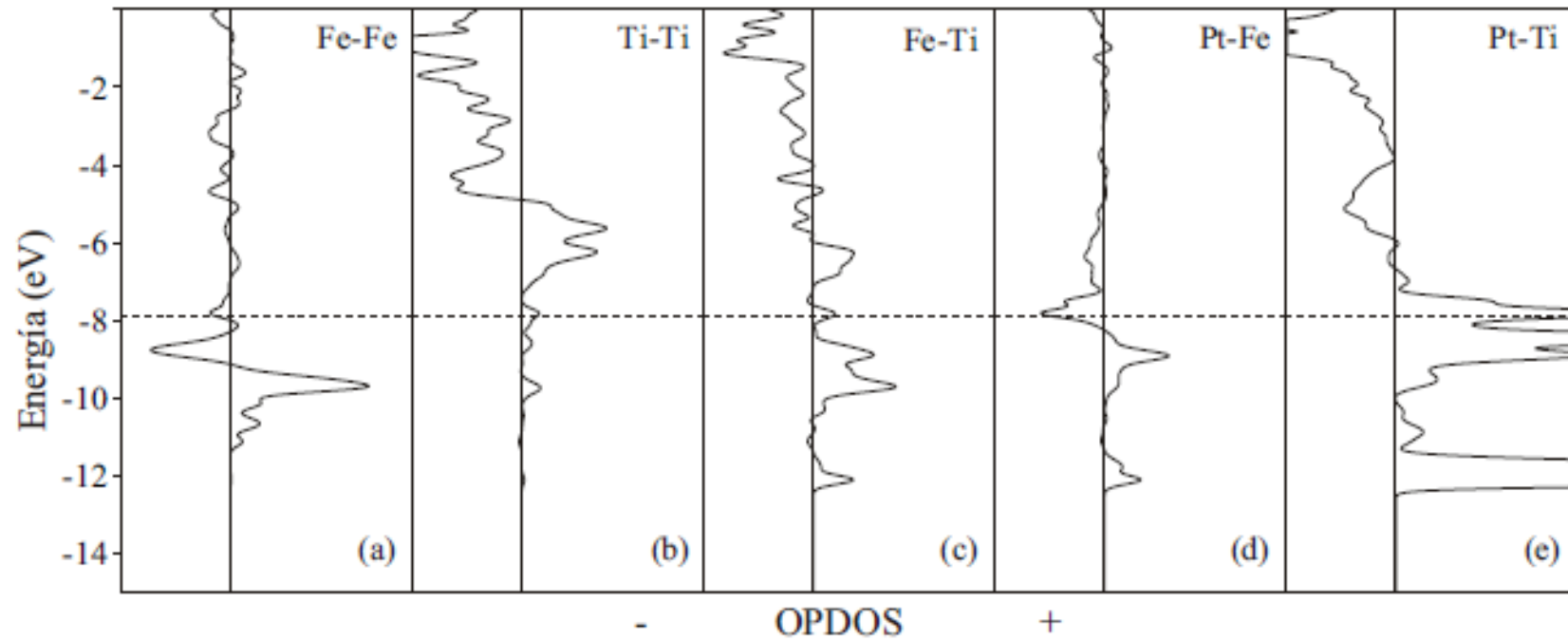


Figura V.24.b. Curva del OPDOS para el plano (111) de la aleación B2FeTi luego de la adsorción de Pt para los enlaces a) Fe-Fe, b) Ti-Ti, c) Fe-Ti, d) Pt-Fe y e) Pt-Ti.

Tabla V.3. Densidad electrónica, OP, cargas y distancias para la superficie (111) del slab FeTi con Fe terminal, para la superficie limpia como para con las impurezas (H y Pt).

Estructura	Densidad Electrónica			Carga	Enlace	OP	Δ OP%	Distancia (Å)
	s	p	d					
FeTi								
Fe ₁	1.03	0.16	9.20	-2.396	Fe ₁ -Fe ₂	0.132	-	2.976
Ti ₁	0.51	0.20	1.10	2.192	Ti ₁ -Ti ₂	0.069	-	2.976
					Fe ₁ -Ti ₁	0.327	-	2.577
					Fe ₃ -Ti ₁	0.269		2.577
FeTi + H ^b								
Fe ₁	0.80	0.28	9.08	-2.156	Fe ₁ -Fe ₂	0.000	-100	2.976
Ti ₁	0.46	0.16	1.09	2.280	Ti ₁ -Ti ₂	0.049	-29.0	2.976
					Fe ₁ -Ti ₁	0.246	-23.8	2.577
H	1.32	0.00	0.00	-0.320	H- Fe ₁	0.369		1.496
					H- Ti ₂	0.051		2.059
Fe ₂	0.89	0.42	8.79	-2.100	H-Fe ₂	0.353		1.481
FeTi + Pt ^c								
Fe ₃	0.81	0.36	8.38	-1.550	Fe ₁ -Fe ₃	0.011	-91.7	2.976
Ti ₁	0.44	0.12	1.17	2.272	Ti ₁ -Ti ₂	0.039	-43.5	2.976
					Fe ₃ -Ti ₁	0.108	-59.8	2.577
Pt	1.23	2.63	9.20	-3.060	Pt- Fe ₃	0.847		1.895
					Pt- Ti ₁	0.710		1.842
Fe ₁	0.77	0.36	8.85	-1.980	Pt-Fe ₁	0.797		2.144

La geometría se puede apreciar en las Figuras V.4 y V.5 para cada impureza respectivamente.

[†]Los porcentajes de OP están calculados en referencia a la superficie limpia.

^b $\Delta E_F = 0.52$ eV (Hidrógeno adsorbido); ^c $\Delta E_F = 0.02$ eV (Platino adsorbido).

Tabla V.4. Densidad electrónica, OP, cargas y distancias para la superficie (111) del slab FeTi con Ti terminal, para la superficie limpia como para con las impurezas (H y Pt).

Estructura	Densidad Electrónica			Carga	Enlace	OP	Δ OP%	Distancia (Å)
	s	p	d					
TiFe								
Ti ₁	0.48	0.15	0.90	2.462	Ti ₁ -Ti ₂	0.069	-	2.976
Fe ₁	1.03	0.32	8.91	-2.256	Fe ₁ -Fe ₂	0.135	-	2.976
					Ti ₁ -Fe ₁	0.370	-	2.577
TiFe + H ^b								
Ti ₁	0.45	0.30	1.10	2.146	Ti ₁ -Ti ₂	0.056	-18.8	2.976
Fe ₁	1.03	0.29	8.91	-2.232	Fe ₁ -Fe ₂	0.134	-0.7	2.976
					Fe ₁ -Ti ₁	0.326	-11.9	2.577
H	1.60	0.00	0.00	-0.597	H-Ti ₁	0.570		1.637
					H-Fe ₁	0.000		3.020
TiFe + Pt ^c								
Ti ₃	0.54	0.45	1.40	1.600	Ti ₃ -Ti ₂	0.039	-43.5	2.976
Fe ₁	0.86	0.30	8.79	-1.957	Fe ₁ -Fe ₂	0.156	+15.5	2.976
					Ti ₃ -Fe ₁	0.248	-33.0	2.577
Pt	1.57	3.54	9.73	-4.848	Pt-Ti ₃	1.694		1.801
					Pt-Fe ₁	0.133		3.554

La geometría puede apreciarse en las Figuras V.6 y V.7

[†]Los porcentajes del OP están calculados en relación a la superficie limpia.

^b $\Delta E_F = 0$ eV (Hidrógeno adsorbido); ^c $\Delta E_F = 0.01$ eV (Platino adsorbido).

Una vez adsorbido el Platino y el Hidrógeno de forma independiente sobre el slab de FeTi, se pasó a estudiar la interacción del Hidrógeno adsorbiéndose éste posteriormente a la adsorción del Platino sobre el slab, esto permitirá evaluar el efecto que presenta el platino en la adsorción del Hidrógeno.

Para este propósito se emplearon ambos planos cristalográficos previamente presentados (FeTi (110) y FeTi (111)) con ambos átomos terminales, Fe y Ti. Este estudio consistió en adsorber primero Platino, localizándose en el mínimo de energía correspondiente y posteriormente adsorber Hidrógeno en el slab-Pt.

Kulkova y col, [22] estudiaron la adsorción del hidrógeno sobre un slab de TiFe (110) pero cubierto con una capa de Paladio. Los autores emplearon la aproximación de densidad local. Debido a tener una capa de Paladio, los resultados presentados muestran que el Hidrógeno se adsorbe en una capa inferior a la del Paladio. En nuestro trabajo se utilizó Platino pero no en forma de monocapa, se empleó un átomo para estudiar la influencia del mismo sobre el sistema FeTi + Hidrógeno. En la Figura V.25 y V.26 se presentan los esquemas de la geometría estudiados para ambos planos cristalográficos cuando el átomo terminal es el de Fe.

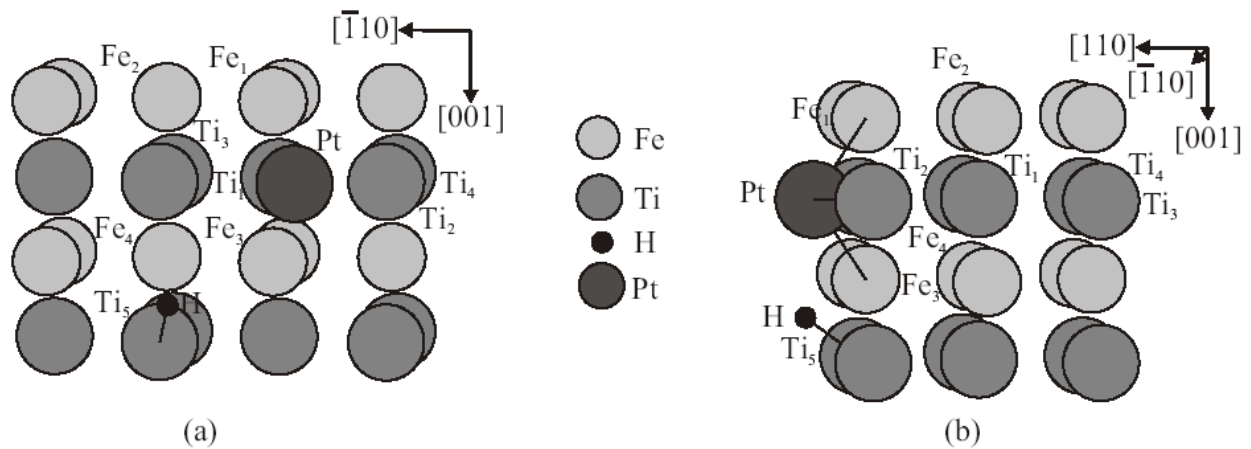


Figura V.25. Vista esquemática de la superficie del slab de FeTi(110) cuando el átomo terminal es de Fe y mostrando la adsorción de Hidrógeno con la pre-adsorción de Platino. a) frontal, b) lateral.

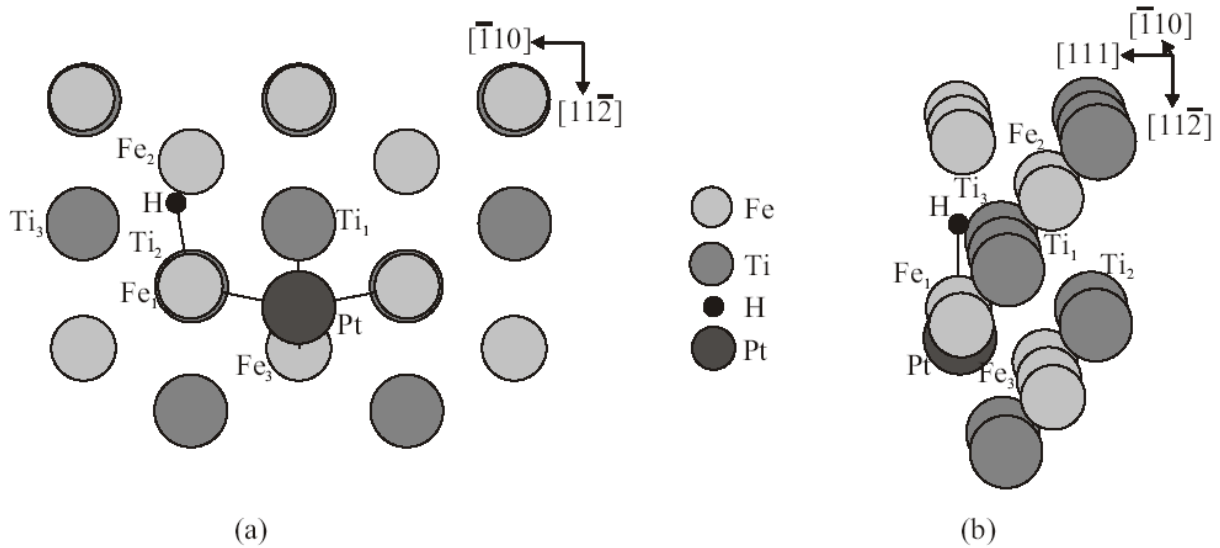


Figura V.26. Vista esquemática de la superficie del slab de FeTi(111) cuando el átomo terminal es de Fe y mostrando la adsorción de Hidrógeno con la pre-adsorción de Platino. a) frontal, b) lateral.

De forma análoga se puede apreciar en la Figura V.27 y V.28 la vista esquemática para cuando el átomo terminal es el Ti.

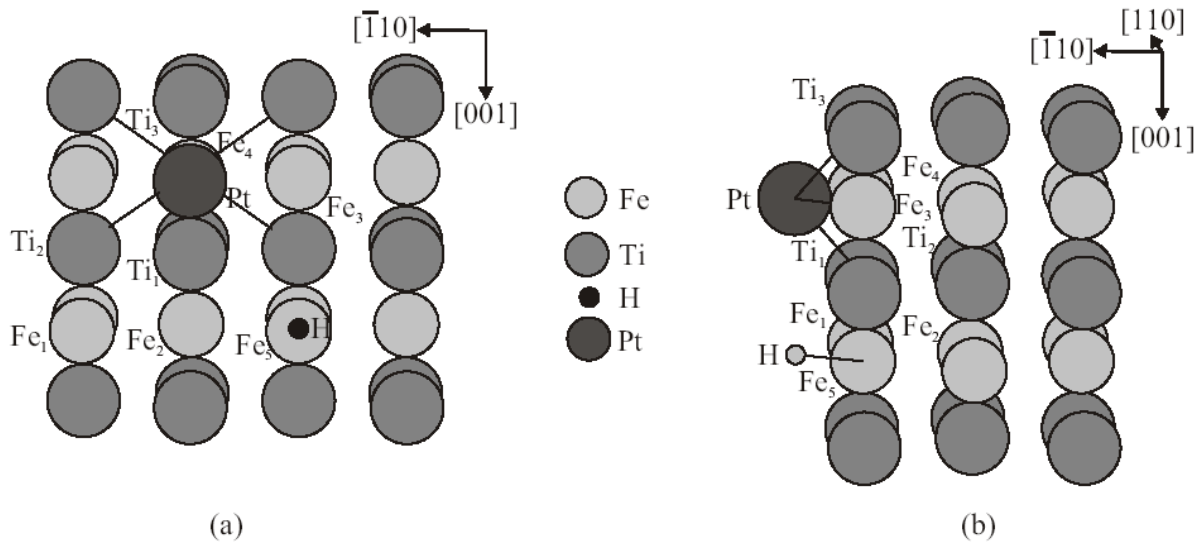


Figura V.27. Vista esquemática de la superficie del slab de FeTi(110) cuando el átomo terminal es de Ti y mostrando la adsorción de Hidrógeno con la pre-adsorción de Platino. a) frontal, b) lateral.

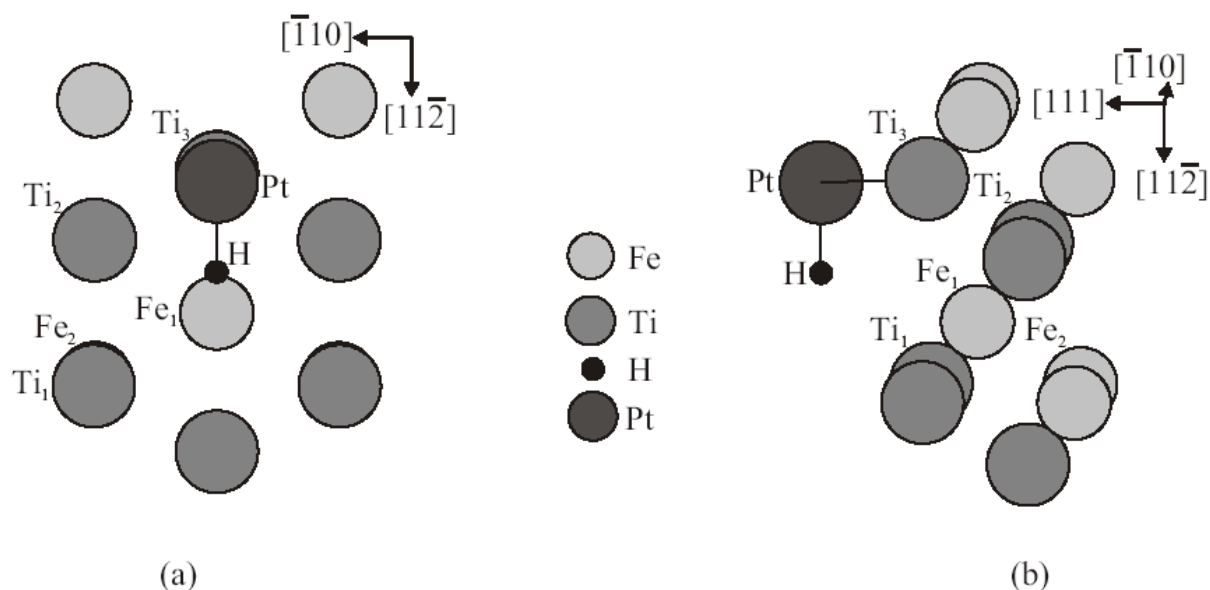


Figura V.28. Vista esquemática de la superficie del slab de FeTi(111) cuando el átomo terminal es de Ti y mostrando la adsorción de Hidrógeno con la pre-adsorción de Platino. a) frontal, b) lateral.

De la Figura V.27 y V.28 se puede apreciar que cuando la terminación es de Ti, el plano cristalográfico es muy importante mostrándose que el átomo de Platino se adsorbe en una posición bridge para el plano (110) mientras que es una posición top la correspondiente al plano (111). Para el Hidrógeno, los mínimos de energía se ven influenciados por la presencia previa del Pt, siendo los mínimos de energías correspondientes a posición top y bridge respectivamente. Esto es similar a lo encontrado por Kulkova y col. [22] quienes estudiaron la misma superficie con Pd. En este último caso, el Paladio presentó características de ser muy permeable, generando que el slab con una monocapa de Paladio se comporte de forma similar a un slab sin la monocapa.

Una vez que se adsorbió el Hidrógeno y se localizó el mínimo de energía donde se depositará, se estudió la variación de la densidad de estados (DOS) y de la overlap populations-DOS (OPDOS) del sistema en cuestión para cada plano y para cada átomo terminal. La Figura V.290 muestra la variación de la densidad de estados para el slab (110).

De la Figura V.29 se puede apreciar que, al igual que cuando se adsorbió cada una de las impurezas por separado, las bandas por debajo de la energía de Fermi corresponden

mayoritariamente a los átomos de Fe, mientras que las que tiene energías mayores son predominantes de los átomos de Ti. A su vez, la banda en la energía de -14 eV corresponde a la presencia del Hidrógeno mientras que la banda en -12 eV corresponde al Pt.

A su vez se graficaron los OPDOS (Figura V.30). Se puede apreciar que todos los enlaces tienen mayoritariamente zonas enlazantes, siendo más notorias para los enlaces de Fe-Fe y Ti-Ti cuando el átomo terminal es el Ti. Para ambos átomos terminales los enlaces para con el H están por encima de la energía de Fermi mientras que para con el Pt están mayoritariamente en la zona enlazante y por debajo de la energía de Fermi.

De forma similar se presentan los resultados obtenidos para la DOS del plano cristalino (111). En este caso se puede apreciar nuevamente las contribuciones independientes de cada uno de los compuestos involucrados, se ven las bandas de H y de Pt en los niveles energéticos que se han visto previamente cuando cada impureza era adsorbida de forma individual, a su vez se puede apreciar que la proyección sobre los átomos de Fe se encuentra por debajo del nivel de Fermi, mientras que para el Ti esta por encima el mismo, similar a lo presentado por Kulkova y col [22] para su sistema de estudio, (Figura V.31).

Terminación en Fe, plano (110)

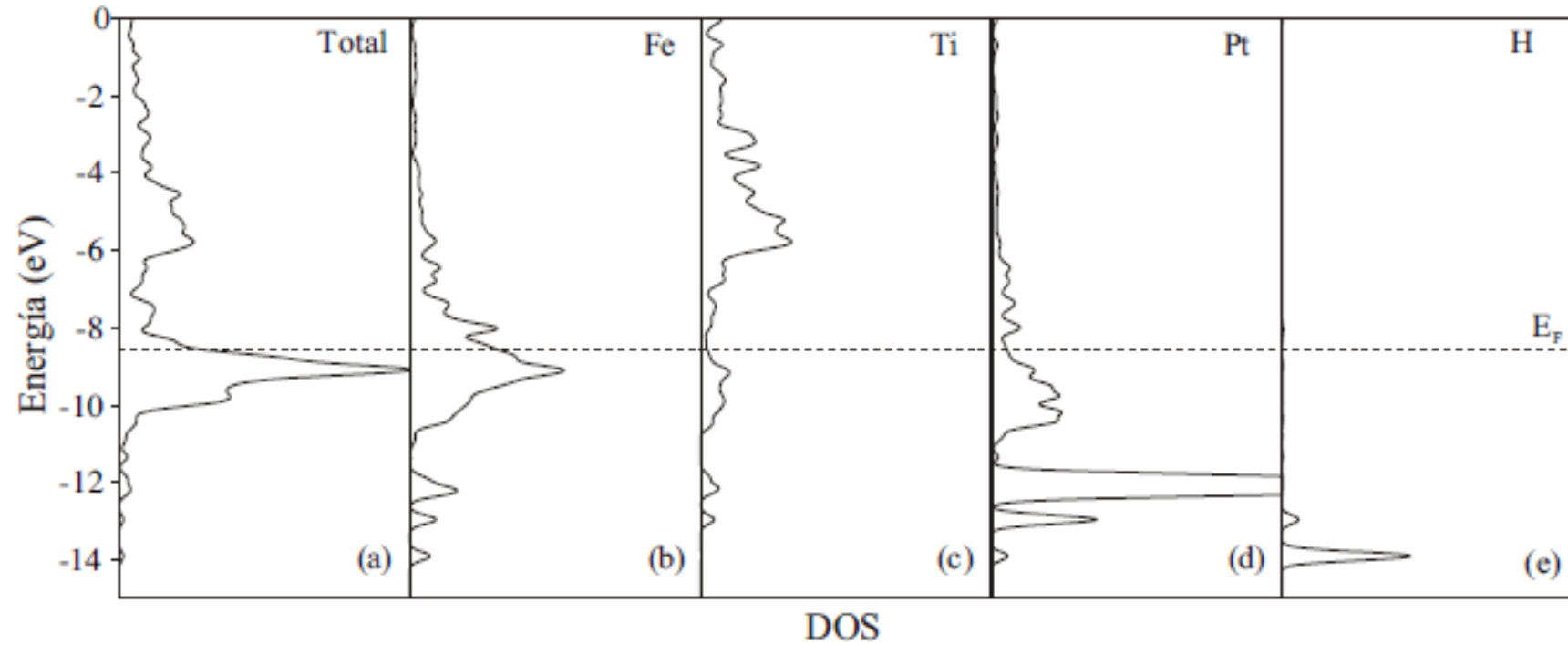


Figura V.29.a. Curva del DOS para el plano (110) de la aleación B₂FeTi con el átomo de Pt preabsorbido y el Hidrógeno posteriormente adsorbido. a) total, b) proyección sobre un átomo de Fe, c) proyección sobre un átomo de Ti, d) proyección sobre el Pt, e) proyección sobre el H.

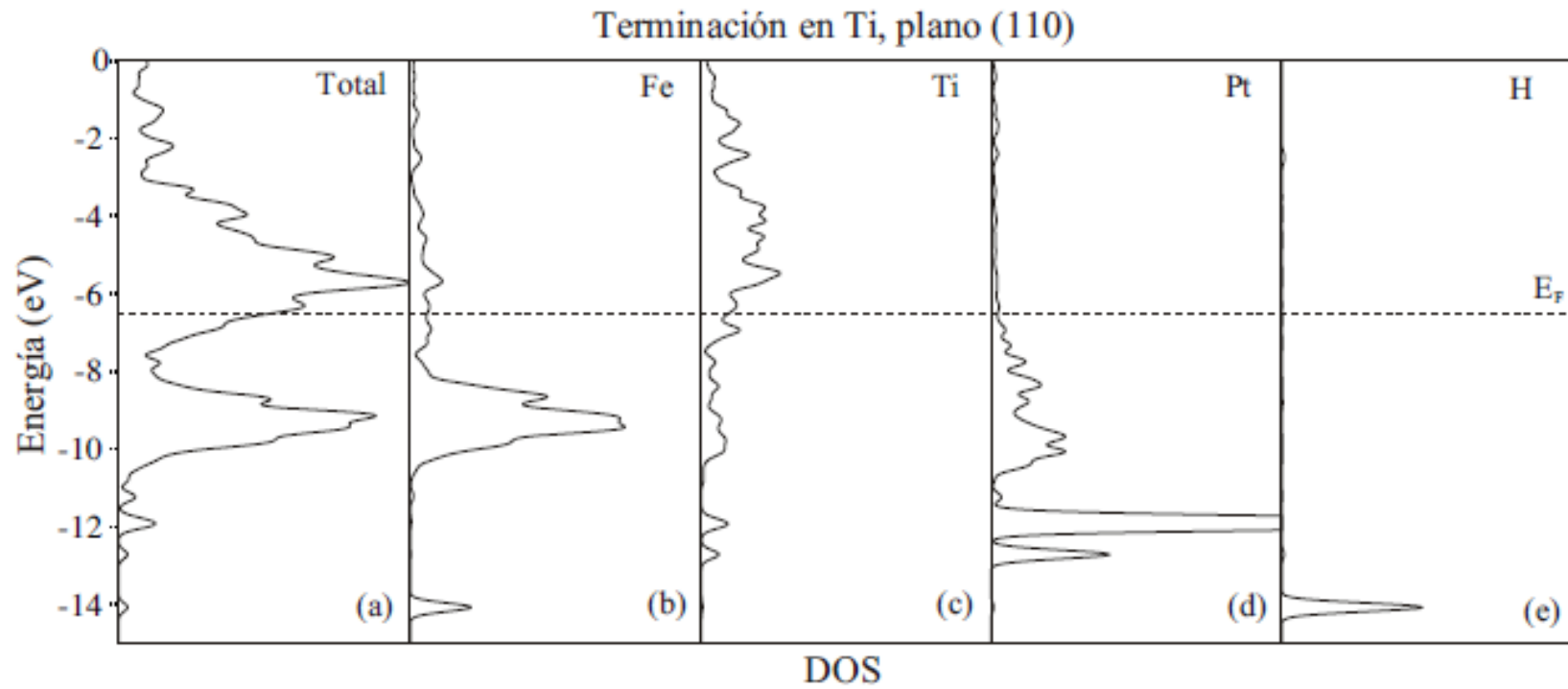


Figura V.29.b. Curva del DOS para el plano (110) de la aleación B₂FeTi con el átomo de Pt preabsorbido y el Hidrógeno posteriormente adsorbido. a) total, b) proyección sobre un átomo de Fe, c) proyección sobre un átomo de Ti, d) proyección sobre el Pt, e) proyección sobre el H.

Terminación en Fe, plano (110)

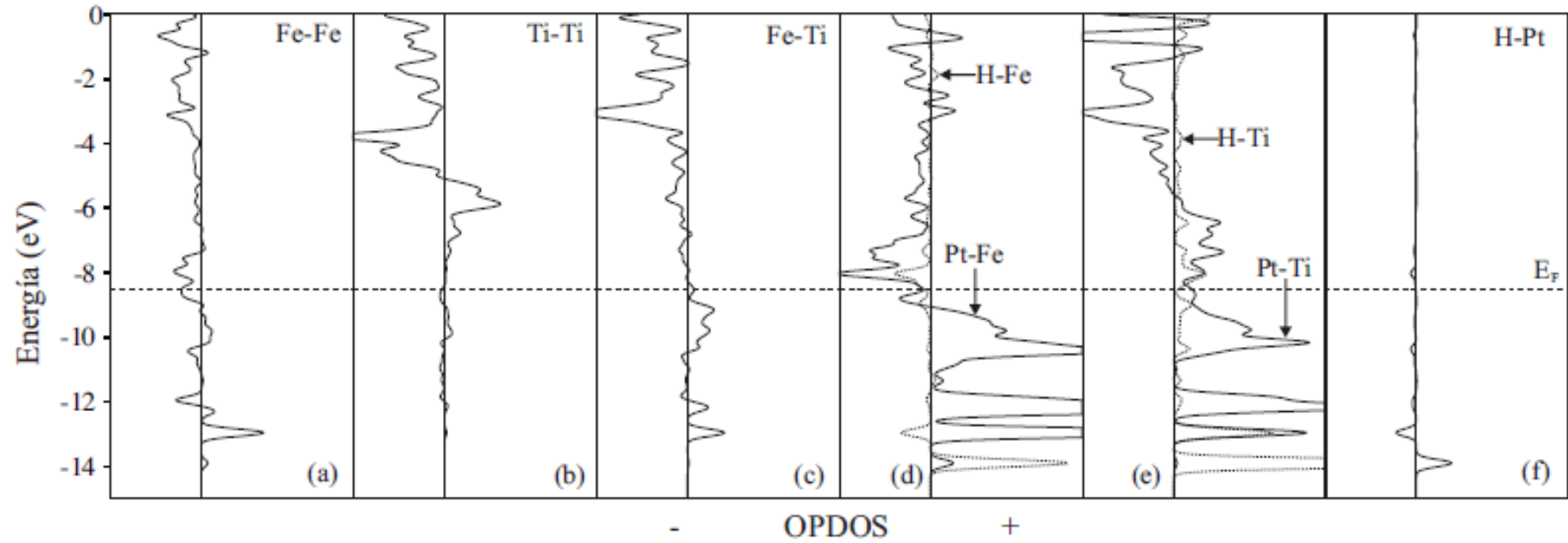


Figura V.30.a. Curva del OPDOS para el plano (110) de la aleación B2FeTi con el átomo de Pt fijo y el Hidrógeno posteriormente adsorbido para los enlaces a) Fe-Fe, b) Ti-Ti, c) Fe-Ti, d) H-Fe y Pt-Fe, e) H-Ti y Pt-Ti y f) H-Pt

Terminación en Ti, plano (110)

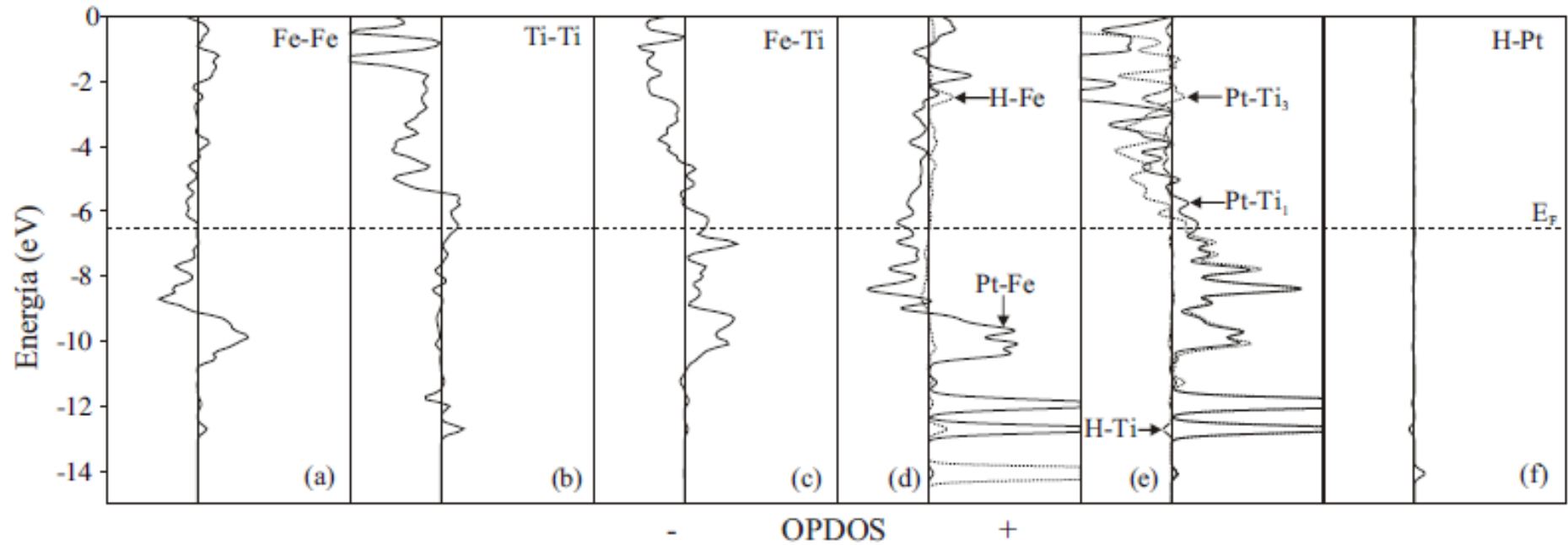


Figura V.30.b. Curva del OPDOS para el plano (110) de la aleación B₂FeTi con el átomo de Pt fijo y el Hidrógeno posteriormente adsorbido para los enlaces a) Fe-Fe, b) Ti-Ti, c) Fe-Ti, d) H-Fe y Pt-Fe, e) H-Ti y Pt-Ti y f) H-Pt

En la Figura V.32 se presentan las variaciones del OPDOS, se puede apreciar que para el enlace Fe-Fe es el único que presenta una zona antienlazante considerable, mientras que los demás enlaces tienen mayoritariamente zonas enlazantes. A diferencia del plano (110) los enlaces del H-Ti se encuentran por encima del nivel de Fermi, mientras que los H-Fe están por debajo del nivel de Fermi. El enlace Pt-H, para el Ti como átomo terminal, tiene una banda más considerable que para los otros casos estudiados. Esto puede deberse a que el H está interactuando más directamente con el Pt en este caso que en los demás presentados, esto puede corroborarse en las Figuras V.26 y V.28. En la Figura V.28 se puede apreciar que el mínimo energético para la adsorción del Hidrógeno está influenciado más directamente por la presencia del Pt.

En la Tabla V.5 se presentan los resultados para la densidad electrónica y OP para el slab con el Pt adsorbido y con el Hidrógeno posteriormente adsorbido. De forma similar se puede apreciar en la Tabla V.6 los resultados obtenidos para la superficie (110) pero con el átomo de Ti como terminal.

De la Tabla V.5 se puede ver que la presencia del H genera una modificación en la estructura electrónica del slab, las bandas del Fe se ven muy poco modificadas por la presencia del H, esto mismo sucede para los átomos de Ti como de Pt.

A diferencia de cuando el Fe es el átomo terminal, cuando éste es Ti, las bandas correspondientes al Fe se ven considerablemente modificadas, las bandas d son $d^{7.26}$ cuando sólo está el platino y de $d^{8.92}$ para cuando está presente el Hidrógeno. Las bandas de Ti como de Pt se modifican muy sutilmente.

Terminación en Fe, plano (111)

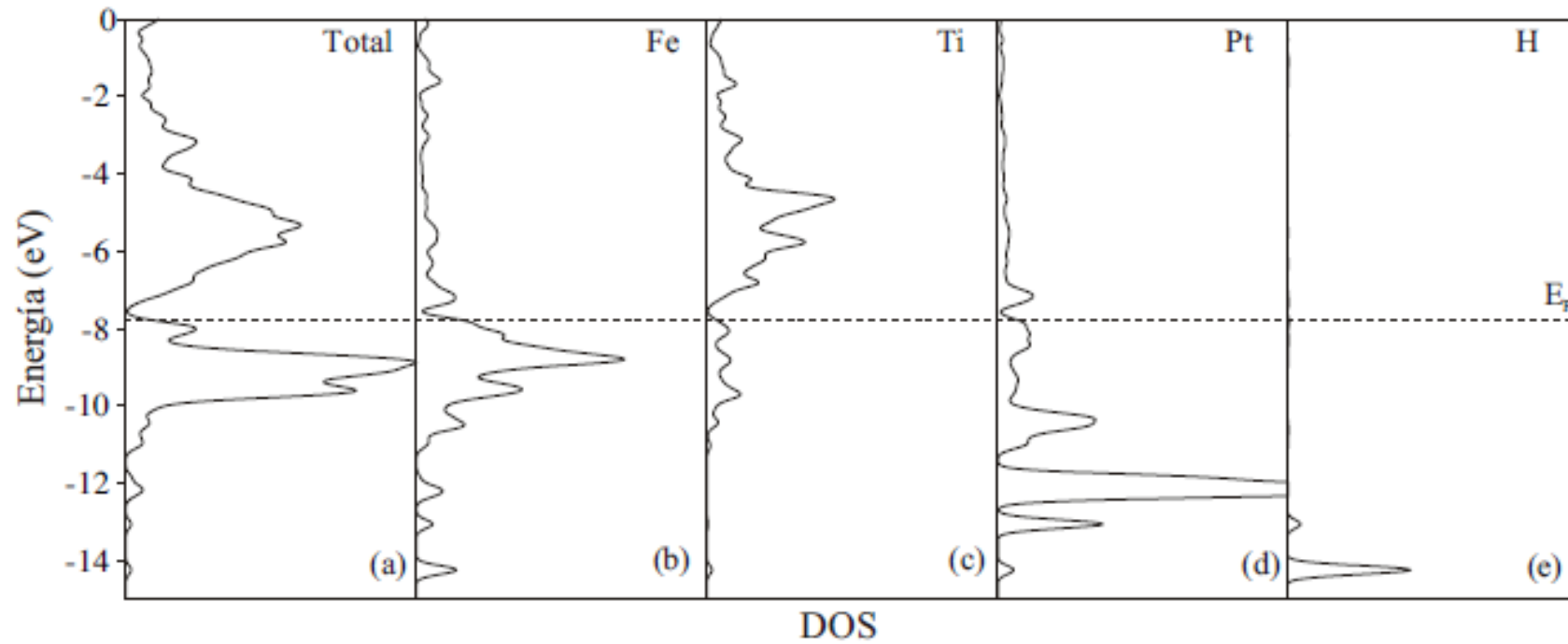


Figura V.31.a. Curva del DOS para el plano (111) de la aleación B2FeTi con el átomo de Pt fijo y el Hidrógeno posteriormente adsorbido. a) total, b) proyección sobre un átomo de Fe, c) proyección sobre un átomo de Ti, d) proyección sobre el Pt, e) proyección sobre el H.

Terminación en Ti, plano (111)

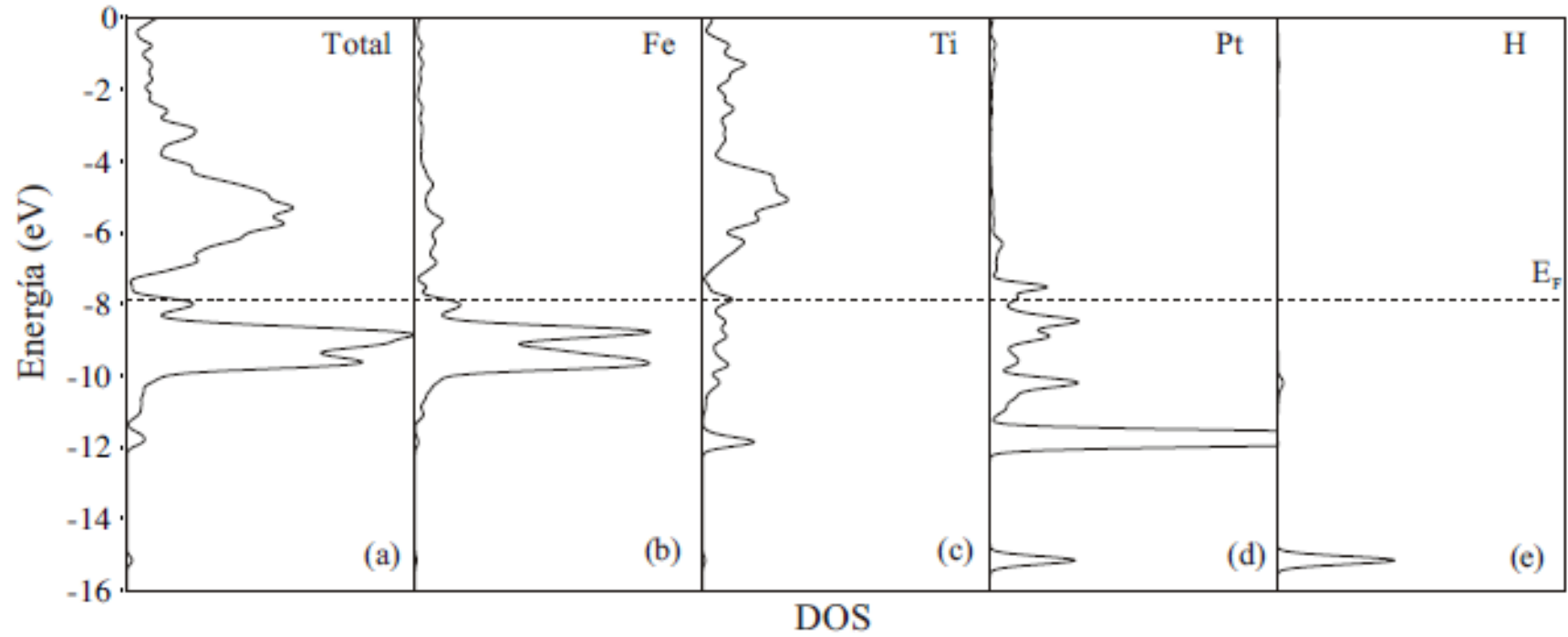


Figura V.31.b. Curva del DOS para el plano (111) de la aleación B2FeTi con el átomo de Pt fijo y el Hidrógeno posteriormente adsorbido. a) total, b) proyección sobre un átomo de Fe, c) proyección sobre un átomo de Ti, d) proyección sobre el Pt, e) proyección sobre el H.

Terminación en Fe, plano (111)

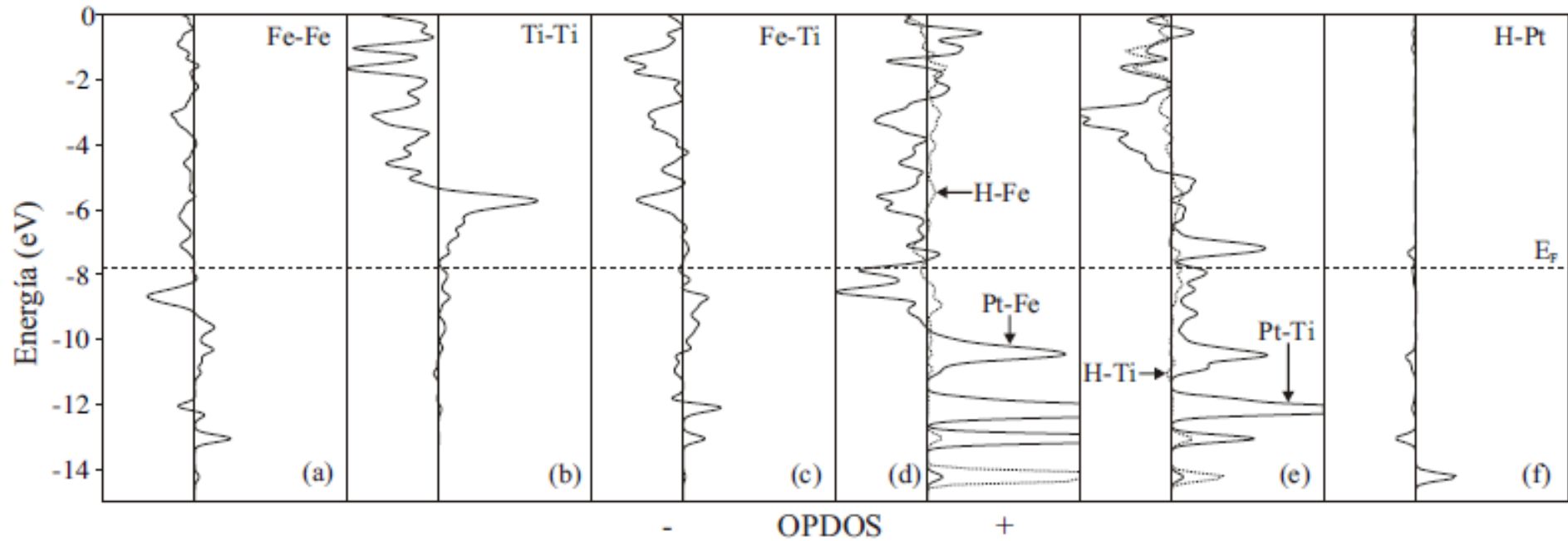


Figura V.32.a Curva del OPDOS para el plano (111) de la aleación B₂FeTi con el átomo de Pt fijo y el Hidrógeno posteriormente adsorbido para los enlaces a) Fe-Fe, b) Ti-Ti, c) Fe-Ti, d) H-Fe y Pt-Fe, e) H-Ti y Pt-Ti y f) H-Pt

Terminación en Ti, plano (111)

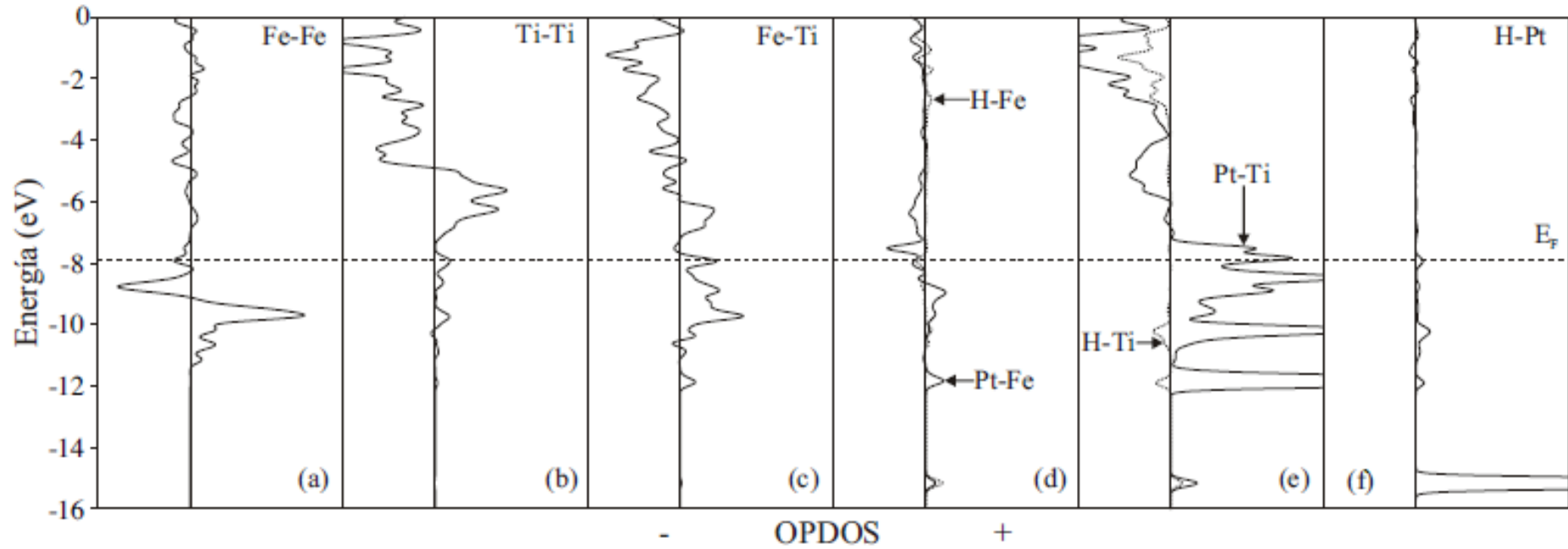


Figura V.32.b Curva del OPDOS para el plano (111) de la aleación B2FeTi con el átomo de Pt fijo y el Hidrógeno posteriormente adsorbido para los enlaces a) Fe-Fe, b) Ti-Ti, c) Fe-Ti, d) H-Fe y Pt-Fe, e) H-Ti y Pt-Ti y f) H-Pt

Tabla V.5. Densidad electrónica, OP, carga y distancias para la superficie del FeTi (110) cuando el átomo terminal es Fe, con Pt fijo y H adsorbido.

Estructura	Densidad Electrónica			Carga	Enlace	OP	$\Delta OP\%^\dagger$	Distancia (Å)
	s	p	d					
(FeTi+Pt) + H ^a								
Fe ₁	0.73	0.22	6.42	0.631	Fe ₁ -Fe ₃	0.043	4.87	2.976
Ti ₁	0.43	0.08	1.04	2.438	Ti ₁ -Ti ₂	0.001	0	2.976
Ti ₂	0.44	0.17	1.03	2.354	Fe ₁ -Ti ₂	0.134	-0.74	2.577
Pt	1.28	2.74	8.92	-2.947	Pt-Fe ₁	1.316	0.076	1.849
					Pt-Ti ₁	0.035	2.94	3.137
					Pt-Ti ₂	0.800	-0.249	1.930
Fe ₃	0.71	0.35	6.13	0.808				
H	1.49	0.00	0.00	-0.486	H-Pt	0.000	-	3.253
					H-Fe ₃	0.077	-	2.275
Ti ₅ (45)	0.41	0.25	0.97	2.377	H-Ti ₅	0.570	-	1.253

La geometría puede apreciarse en la Figura V.19.

[†]Los porcentajes del OP son con respecto a la superficie con Pt adsorbido como superficie base.

^aE_F = -8.53 eV.

De forma análoga se presentan en la Tabla V.7 y V.8 los resultados para el plano (111) cuando ambos átomos, Fe y Ti, son terminales. De la Tabla V.7 se puede ver que hay modificaciones muy pequeñas en la densidad electrónica de casi todos los elementos de la estructura, a excepción de Fe₁, este sufre las modificaciones más importantes, siendo sus bandas de s^{0.77} p^{0.36} d^{8.85} antes de que se adsorba el Hidrógeno y de s^{0.7} p^{0.5} d^{8.4} cuando el H esta adsorbido, a su vez su carga varia de -1.980 a -1.6.

De la Tabla V.8 se puede ver que todos los enlaces han sufrido pequeñas modificaciones siendo la banda s la que cambios más notorios ha sufrido para todos los compuestos involucrados.

Tabla V.6.: Densidad electrónica, OP, carga y distancias para la superficie del FeTi (110) cuando el átomo terminal es Ti, con Pt fijo y H adsorbido.

Estructura	Densidad electrónica			Carga	Enlace	OP	$\Delta OP\%^\dagger$	Distancia (Å)
	s	p	d					
(TiFe+Pt) + H ^a								
Ti ₁	0.50	0.27	1.87	1.359	Ti ₁ -Ti ₂	0.063	0	2.976
Fe ₃	0.90	0.65	8.92	-2.472	Fe ₃ -Fe ₄	0.062	-1.58	2.976
					Ti ₁ -Fe ₃	0.140	-1.4	2.577
Pt	1.39	3.85	9.47	-4.718	Pt-Ti ₁	1.069	0.66	1.976
					Pt-Fe ₃	0.525	1.15	2.470
Ti ₃	0.48	0.22	1.46	1.831	Pt-Ti ₃	1.155	-0.086	1.976
H	1.45	0.00	0.00	-0.455	H-Pt	0.000	-	3.540
Fe ₅ (46)	0.79	0.88	8.75	-2.423	H-Fe ₅	0.693	-	1.306
					H-Ti ₁	0.000	-	2.823

La geometría puede apreciarse en la Figura V.21.

[†]Los porcentajes del OP son con respecto a la superficie con Pt adsorbido como superficie base.

^aE_F = -6.50 eV.

De la Tabla V.8 se puede ver que todos los enlaces han sufrido pequeñas modificaciones siendo la banda s la que cambios más notorios ha sufrido para todos los compuestos involucrados.

Tabla V.7.: Densidad electrónica, OP, carga y distancias para la superficie del FeTi (111) cuando el átomo terminal es Fe, con Pt fijo y H adsorbido.

Estructura	Densidad electrónica			Carga	Enlace	OP	Δ OP%	Distancia (Å)
	s	p	d					
(FeTi+Pt) + H ^a								
Fe ₃	0.80	0.36	8.39	-1.556	Fe ₁ -Fe ₃	0.017	54.54	2.976
Ti ₁	0.42	0.10	1.16	2.312	Ti ₁ -Ti ₂	0.039	0	2.976
					Fe ₃ -Ti ₁	0.107	-0.92	2.577
Pt	1.24	2.64	9.16	-3.043	Pt-Fe ₃	0.841	-0.708	1.895
					Pt-Ti ₁	0.714	0.56	1.842
Fe ₁	0.70	0.50	8.40	-1.603	Pt-Fe ₁	0.844	5.89	2.144
H	1.40	0.00	0.00	-0.404	H-Pt	0.000	-	3.128
					H-Fe1	0.422	-	1.638
					H-Fe2	0.190	-	1.922
					H-Ti ₁	0.000	-	2.562
Ti ₃ (53)	0.46	0.15	1.09	2.301	H-Ti ₃	0.098	-	2.059

La geometría puede apreciarse en la Figura V.20.

[†]Los porcentajes del OP son con respecto a la superficie con Pt adsorbido como superficie base.

^aE_F = -7.81 eV.

Tabla V.8.: Densidad electrónica, OP, carga y distancias para la superficie del FeTi (111) cuando el átomo terminal es Ti, con Pt fijo y H adsorbido.

Estructura	Densidad Electrónica			Carga	Enlace	OP	$\Delta OP\%^\dagger$	Distancia (Å)
	s	p	d					
(TiFe+Pt) + H ^a								
Ti ₃ (13)	0.52	0.34	1.36	1.777	Ti ₃ -Ti ₂	0.046	17.94	2.976
Fe ₁	0.94	0.27	8.86	-2.073	Fe ₁ -Fe ₂	0.145	-7.05	2.976
					Ti ₃ -Fe ₁	0.249	0.4	2.577
Pt	1.37	3.28	9.58	-4.224	Pt-Ti ₃	1.433	-15.4	1.801
					Pt-Fe ₁	0.055	-58.64	3.554
H	1.26	0.00	0.00	-0.258	H-Pt	0.797		1.540
					H-Fe ₁	0.004	-	2.782
					H-Ti ₃	0.000	-	2.415
Ti ₁	0.47	0.14	0.87	2.509	H-Ti ₁	0.001	-	3.436

La geometría puede apreciarse en la Figura V.22.

[†]Los porcentajes del OP son con respecto a la superficie con Pt adsorbido como superficie base.

^aE_F = -7.88 eV.

En función de la localización de los átomos de Platino (pre-adsorbido) y de Hidrógeno adsorbido, las Figuras V.33 a V.36 presentan las curvas de nivel de energía para cada plano cristalográfico y para cada átomo terminal. En estas figuras se muestra la localización de los mínimos energéticos para ambas impurezas siendo muy importante la localización del Hidrogeno dado que se ve influenciada por la presencia del Pt.

En las Figuras V.33 a V.36 se presentan los valores de mínimos de energía para el mapeo con color rojo. A su vez en la Figura V.35 se aprecia notoriamente que la posición de mínima energía corresponde a una posición bridge.

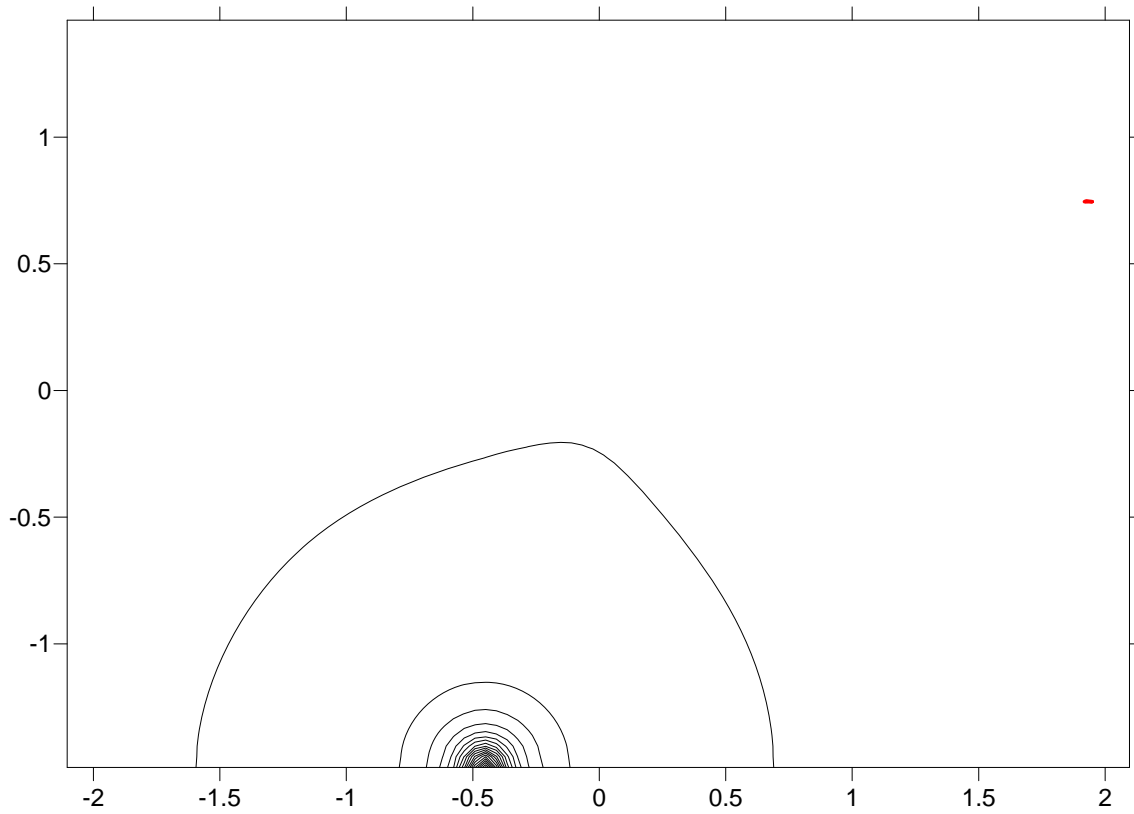


Figura V.33. Mapeo de la superficie B2FeTi plano (110) con terminación de Fe. El mínimo de energía se presenta en el contorno rojo.

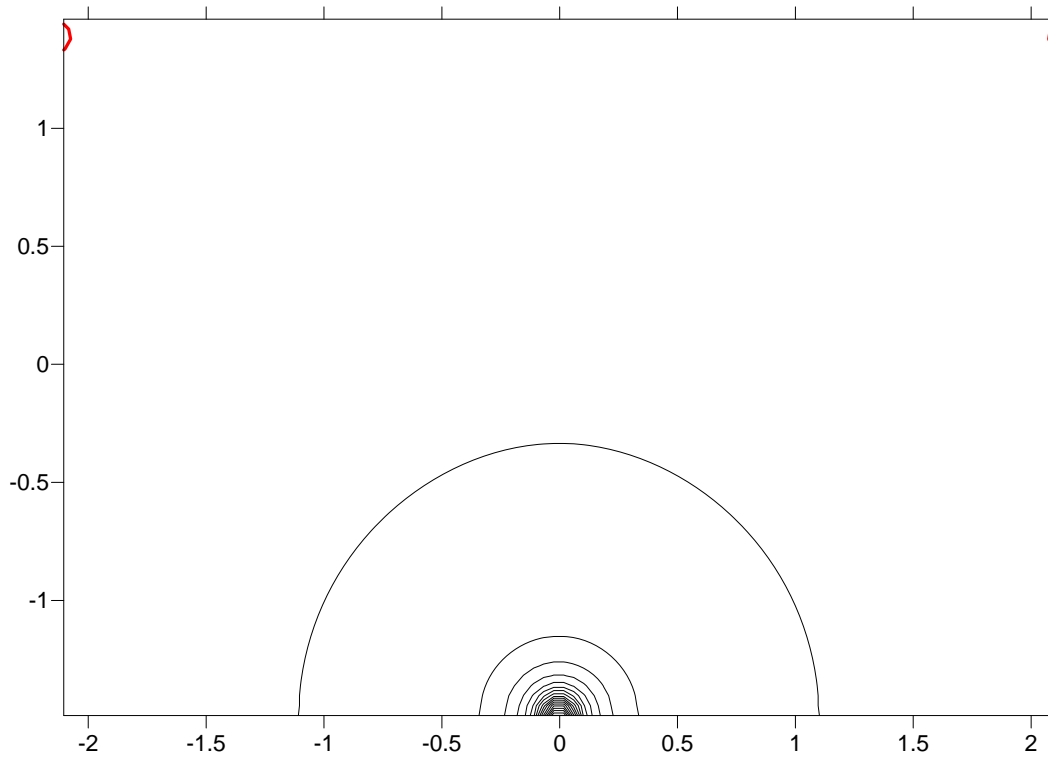


Figura V.34. Mapeo de la superficie B2FeTi plano (110) con terminación de Ti. El mínimo de energía se presenta en el contorno rojo.

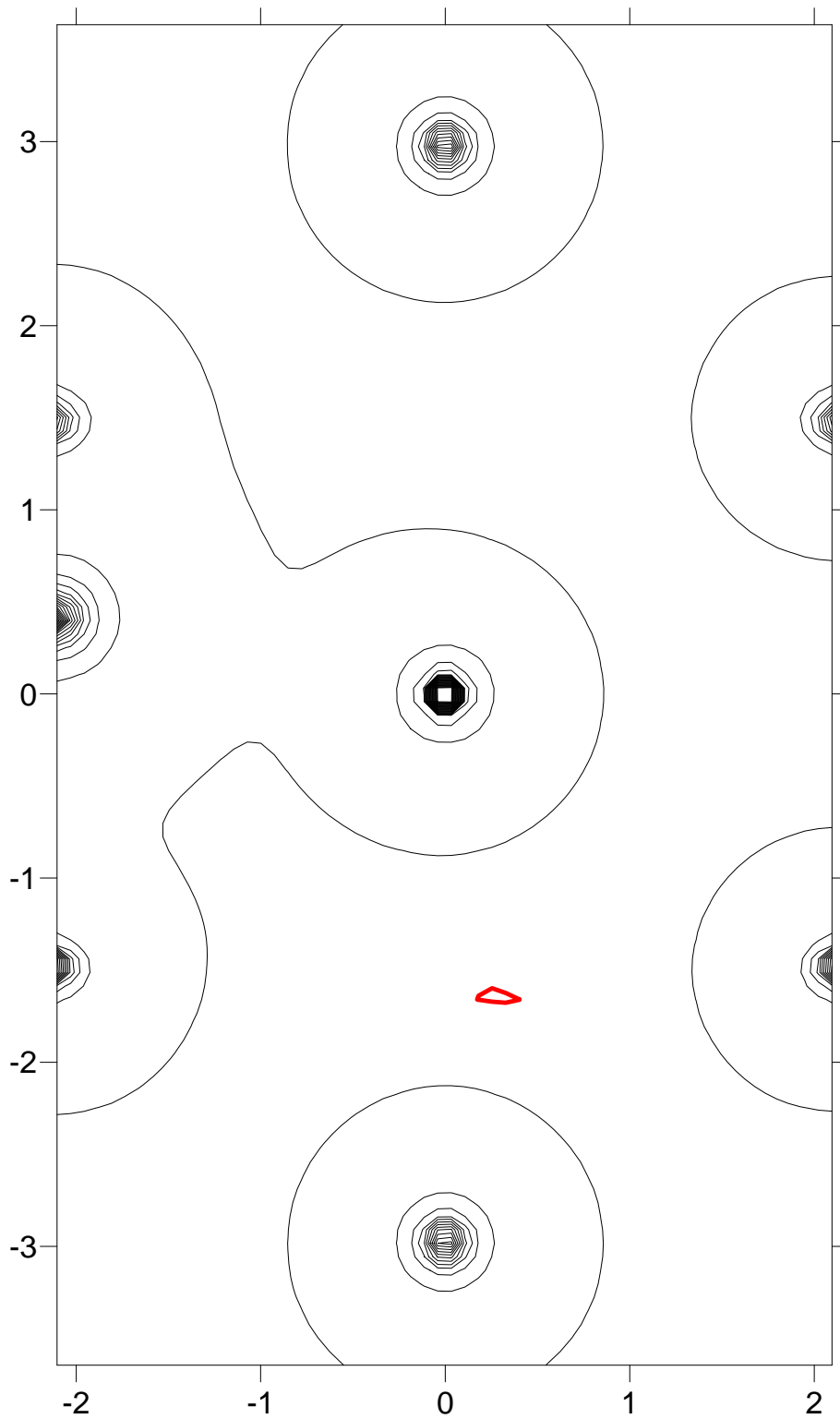


Figura V.35. Mapeo de la superficie B2FeTi plano (111) con terminación de Fe. El mínimo de energía se presenta en el contorno rojo.

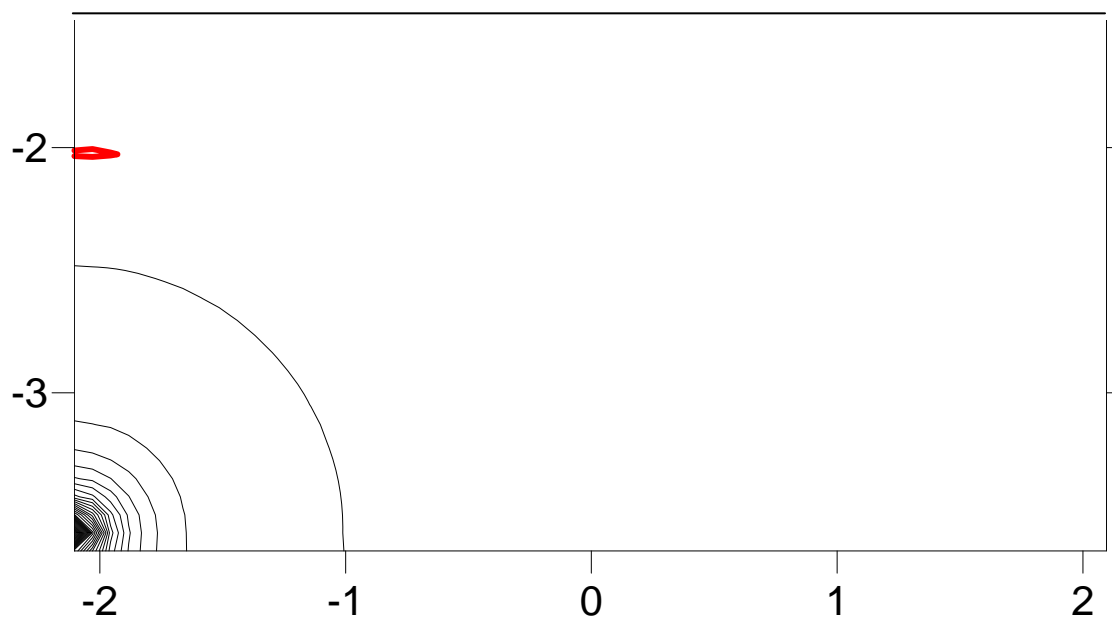


Figura V.36. Mapeo de la superficie B2FeTi plano (111) con terminación de Ti. El mínimo de energía se presenta en el contorno rojo.

Tabla V.9. Comparación de carga, OP y distancia para el Hidrógeno para con el slab cuando el Pt está pre adsorbido y cuando no esta presente.

Estructura	Carga H	Enlace	OP	Distancia (Å)
(FeTi(110)) + H	-0.296	H-Fe	0.406	1.491
(TiFe(110)) + H	-0.547	H-Ti	0.665	1.305
(FeTi(111)) + H	-0.320	H-Fe	0.369	1.496
(TiFe(111)) + H	-0.597	H-Ti	0.570	1.637
(FeTi+Pt(110)) + H	-0.486	H-Fe	0.077	2.275
(TiFe+Pt(110)) + H	-0.455	H-Ti	0.000	2.823
(FeTi+Pt(111)) + H	-0.404	H-Fe	0.422	1.638
(TiFe+Pt(111)) + H	-0.258	H-Ti	0.000	2.415

En la Tabla V.9 se presentan un resumen de los valores mas relevantes para con el Hidrógeno debido a la presencia del Pt y cuando este no estaba pre adsorbido.

De la tabla se puede apreciar que las cargas del Hidrógeno aumentaron debido a la presencia del Pt cuando el átomo terminal es Fe, mientras que disminuyeron cuando la

terminación es de Ti. Sin embargo, las distancias entre el Hidrógeno y el slab, para cualquier plano cristalográfico y cualquier terminación, se ven incrementadas debido a la presencia del Pt.

V.4. Conclusiones

A partir del estudio realizado se puede ver que el slab metálico B2FeTi con átomos terminales de Fe como de Ti se presenta como un excelente material para la adsorción e interacción del Hidrógeno.

A partir de la interacción del Pt para con el slab metálico se puede apreciar que las distancias entre los compuestos metálicos del slab son similares a las obtenidas para con otras impurezas, a su vez, la variación en los valores de los OP (disminución) es debido a que se pierde fuerza de enlace entre los compuestos del slab para facilitar el enlace con el Pt.

Resultados similares se obtuvieron cuando la impureza agregada es hidrogeno, viéndose que las energías y los valores de los OP facilitan la adsorción de éste compuesto. A su vez se aprecia que la adsorción del Hidrógeno presenta su energía en la región enlazante, lo que muestra que su adsorción tendrá lugar más fácilmente.

Posteriormente se estudio la interacción del Hidrógeno con el slab metálico al que previamente se le ha adsorbido Pt. Se aprecia que la adsorción del Hidrógeno tiene lugar cuando el Pt es pre-adsorbido, modificándose los sitios de mínima energía para el H. Para el slab B2FeTi terminación de Ti, el H se adsorbe en una posición tope, mientras que debido a la presencia del Pt, la posición de adsorción del H es bridge.

El slab de B2FeTi con cualquiera de sus terminaciones estudiadas y para los dos planos cristalográficos presentados se muestra como una muy buena alternativa para la adsorción de Hidrógeno para ser empleado como un elemento almacenador de H.

V.5. Referencias

1. Kinaci, A., Aydinol, M.K., *Int. J. Hydrogen Energy*. **32**, (2007), 2466-2474.
2. Chêne, J., Brass, A.M. *Scripta. Mater.* **40** (1999) 537.
3. Brass, A.M., Chêne, J. *Materials Science and Engineering A* **272** (1999) 269.
4. Brass, A.M., Chêne, J. *Materials Science and Engineering A* **242** (1998) 210.
5. Krom, A., Koers, R., Bakker, A. *J. Mech. Phys. Solid* **47** (1999) 971.
6. Hirth, J., Carnahan, B. *Acta Metall* **26** (1978) 1795.
7. Kummick, A. Johnson, H. *Acta Metall* **28** (1981) 33.
8. Bououdina, M., Grant, D., Walker, G.. *Int. J. Hydrogen Energy*. **31**, (2006), 177-182.
9. Reilly, J.J., Wiswall, R.H.. *Inorg. Chem.* **13(1)**, (1974), 218-222.
10. Saita, I., Sato, M., Uesugi, H., Akiyama, T. *J. Alloys Comp.* **446-447**. (2007), 195-199,
11. Lee, G., Kim, J.S., Koo, Y.M., Kulkova, S.E. *Int. J. Hydrogen Energy*. **27**, (2002), 403-412.
12. Schober, T., Westlake, D.G. *Scripta Metall.* **15**, (1981), 913-918.
13. Schober, T. *J. Less-Comm. Metals.* **89**, (1983), 63-70.
14. Kim, H.C., Lee, J.Y. *J. Less-Comm. Metals.* **105**, (1985), 247-253.
15. Kim, J.S., Oh, S.Y., Lee, G., Koo, Y.M., Kulkova, S.E., Egorushkin, V.E. *Int. J. Hydrogen Energy*. **29**, (2004) 87-92.
16. Bououdina, M., Fruchart, D., Jacquet, S., Pontonnier, L., Soubeyroux, J.L. *Int. J. Hydrogen Energy*.. **24**, (1999), 885-890.
17. Ford, D.C., Xu, Y., Mavrikakis, M. *Surf. Sci.* **587** (2005) 159.
18. Eichler, A., Hafner, J. *Phys. Rev. B* **59** (1999) 5960.
19. Cortright, R.D., Davda, R.R., Dumesic, J.A. *Nature* **418** (2002) 964.

20. Dunn, S. *Int. J. Hydrogen Energy*. **27** (2002) 235.
21. Barreto, L., Makihira, A., Riahi, K. *Int. J. Hydrogen Energy*. **28** (2003) 267.
22. Kulkova, S.E., Ereemeev, S.V., Egorushkin, V.E., Kim, J.S., Oh, S.Y. *Solid State Communications*. **126**, (2003), 405.
23. Papaconstantopoulos, D.A. *Phys. Rev. B*. **11(12)**, (1975), 4801.
24. Jasen, P.V., Gonzales, E.A., Castellani, N.J., Juan.A *J. Mat. Scien.* **40**, (2005), 2775.
25. Juan A, Hoffman, R. *Surf. Scie.* **421**, (1999), 1.
26. Pronsato, M.E., Pistonesi, C., Juan A. *J. Phys. Condens Matter*. **16**, (2004), 6907.
27. Marchetti, J.M., Gonzalez, E., Jasen, P., Brizuela, G., Juan, A. *Surf. Rev. Lett.* **15(3)**, (2008), 319.
28. Gonzales, E.A., Jasen, P.V., Luna, R., Bechhold, P, Juan, A., Brizuela, G. *Physica B*. DOI:10.1016/j.physb.2009.08.020.

Capítulo VI

Conclusiones generales

VI. Conclusiones generales

En esta tesis se presentan diferentes estudios para ver la interacción del Hidrógeno, como vector energético, para con diferentes compuestos, metálicos como tierras raras. Los estudios consistieron en ver la adsorción del mismo sobre compuestos puros (lantano, y los compuestos lantánidos) como sobre slab metálicos.

La hidruración de los lantánidos fue realizada con éxito, lográndose una mayor adsorción cuanto más concentrada es la solución inicial y cuanto más tiempo esta en contacto la solución con la superficie pulida del material. Desde el punto de vista matemático, los resultados obtenidos por medio del modelo simple del Jellium son comparables con los obtenidos experimentalmente o por medio de la Teoría de Bandas. En el caso del Cerio, debido a la presencia del electrón f itinerante, los resultados obtenidos son dependientes del momento magnético. El calor de disolución obtenido por este modelo presenta una muy buena precisión para con los datos experimentales.

La interacción del H-Pt es un paso sumamente importante para poder interpretar y comprender mejor su comportamiento en la presencia de diferentes slab metálicos. El Hidrógeno se adsorbe fácilmente sobre el cluster de Platino, mostrándose que los mínimos de energías corresponden a las capas superficiales como a la primera capa del bula. Por otra parte se estudio la posibilidad de migración del H dentro del slab, se observó que el Hidrógeno presenta grandes posibilidades para moverse desde una capa superficial a la otra.

Una vez conocida la interacción H-Pt, se empleó un slab metálico (B₂FeTi) con diferentes átomos terminales y en diferentes planos cristalográficos. Sobre este compuesto se estudio satisfactoriamente la adsorción del Hidrógeno como del Pt metálico, viéndose los lugares de adsorción y analizando las densidades de estados y los OPDOS. Se vio que en

todos los casos los enlaces Metal-Metal del slab se ven debilitados para facilitar la formación del enlace H-Me o Pt-Me. Se vio también que la adsorción del Hidrógeno se lleva a cabo también cuando previamente un átomo de Pt fue adsorbido. En este caso se pudo observar que el lugar de mínima energía, para el H, varía en comparación a cuando el Pt no se encontraba, pasando, por ejemplo, de una posición top a una bridge.

Se puede concluir que la adsorción del H se puede llevar a cabo sobre un slab metálico con gran facilidad, siendo energéticamente algo viable y de no gran costo. El uso de un slab FeTi presenta grandes aptitudes para ser empleado como almacenador de Hidrogeno, tanto para su uso como combustible directo como para ser empleado en celdas de combustible en la producción de energía eléctrica.