



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

TESIS DE DOCTOR EN FÍSICA

Estudio teórico de las propiedades de  
almacenamiento de hidrógeno en nanotubos  
funcionalizados e hidruros de Mg

Francisco Gaztañaga

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2023

# Prefacio

Esta tesis se presenta 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 u otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Departamento de Física e IFISUR, durante el período comprendido entre julio de 2017 y mayo de 2023, bajo la dirección del Dra. Paula Verónica Jasen, Profesora Titular del Dpto. de Física e Investigadora Independiente del CONICET y la codirección de la Dra. Carla Romina Luna, Profesora Adjunta del Dpto. de Física e Investigadora Adjunta del CONICET.

Lic. Francisco Gaztañaga



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el ...../...../....., mereciendo la calificación de ..... (.....).

# Agradecimientos

Quisiera agradecer a la Universidad Nacional del Sur, al Departamento de Física y al IFISUR por brindarme un lugar donde poder realizar la tarea de investigación necesaria, para continuar mi formación académica.

Al CONICET por haberme proporcionado los medios económicos para la realización de este trabajo.

A la Dra. Paula Jasen por su dirección y paciencia en la realización de esta tesis; a la Dra. Romina Luna por su codirección y ayuda en cada paso de esta investigación. Al Dr. Ignacio López Corral por su ayuda y conocimiento sobre nanotubos de carbono. Y al Dr. Alfredo Juan por sus consejos académicos y personales, siempre desinteresados y sinceros.

Y, especialmente, a mi familia, amigos y a Dani, por el apoyo, el ánimo y la escucha, y por allanarme el camino con tanto amor.

# Resumen

Desde finales del siglo XX, la crisis ambiental ha tomado relevancia tanto en espacios académicos como en la sociedad. La utilización de combustibles fósiles y su consecuente emisión de gases de efecto invernadero, provocan una creciente inquietud a nivel mundial. Una solución a este problema, es la utilización de hidrógeno como vector energético, debido a su notable rendimiento. Sin embargo, el principal desafío radica en el almacenamiento y liberación eficiente para su posterior utilización. Con el objetivo de abordar esta problemática, la presente tesis doctoral se enfoca en el estudio de dos sistemas prometedores vinculados a esta cuestión.

El primer sistema estudiado es hidruro de magnesio dopado con niobio ( $\text{MgH}_2+\text{Nb}$ ) con vacancias cargadas. Se analizaron los cambios estructurales, magnéticos y energéticos.

En una segunda parte, se analizó el efecto de la adsorción de distintos metales alcalinos sobre nanotubos de carbono de pared simple (8,0) prístinos y con una vacancia de carbono. Los metales alcalinos aumentan la cantidad de sitios activos para la adsorción de hidrógeno. Un estudio detallado de la adsorción de hidrógeno en nanotubos de carbono, requiere un entendimiento completo del sustrato para lograr mejoras significativas en las propiedades de adsorción y así maximizar el potencial de almacenamiento. En este sistema se estudiaron las geometrías de adsorción, la naturaleza de los enlaces y la estructura electrónica.

Todos los cálculos fueron realizados utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) con *spín* polarizado implementados por el código VASP.

# Abstract

Since the end of the 20th century, the environmental crisis has taken on relevance both in academic spaces and in society. The use of fossil fuels and their consequent emission of greenhouse gases, cause a growing concern worldwide. A solution to this problem is the use of hydrogen as an energy vector, due to its remarkable performance. However, the main challenge lies in efficient storage and release for later use. In order to address this problem, this doctoral thesis focuses on the study of two promising systems related to this issue.

The first system studied is magnesium hydride doped with niobium ( $\text{MgH}_2+\text{Nb}$ ) with charged vacancies. Structural, magnetic and energetic changes were analyzed.

In a second part, the effect of the adsorption of different alkali metals on pristine single-walled carbon nanotubes (8,0) and with a carbon vacancy, was analyzed. Alkali metals increase the number of active sites for hydrogen adsorption. A detailed study of hydrogen adsorption on carbon nanotubes requires a thorough understanding of the substrate in order to achieve significant improvements in adsorption properties and thus maximize storage potential. In this system, the adsorption geometries, the nature of the bonds and the electronic structure were studied.

All calculations were performed using spin polarized density functional theory (DFT) implemented by the VASP code.

**Certificamos que fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridas por los jurados.**



**Dra. Paula V. Jasen**



**Dra. C. Romina Luna**

# Índice

Índice .....	vi
1 Introducción .....	1
1.1 Crisis Energética .....	1
1.2 Celdas de combustible .....	2
1.3 Hidrógeno .....	5
1.3.1 Hidrógeno como combustible .....	5
1.3.2 El almacenamiento de Hidrógeno .....	5
1.4 Hidruros metálicos .....	8
1.4.1 Hidruro de magnesio .....	9
1.5 Materiales de carbono .....	12
1.5.1 Nanotubos de Carbono .....	18
1.5.1.1 Estructura.....	18
1.5.1.2 Propiedades y aplicaciones.....	19
1.6 Modelado de los sistemas de estudio .....	22
1.6.1 Defectos Cristalinos .....	22
1.6.2 $MgH_2$ perfecto .....	24
1.6.3 $MgH_2$ con defectos .....	26
1.6.4 SWCNT (8,0) perfecto .....	27
1.6.5 Vacancias en SWCNT (8,0).....	28
2. Modelo teórico.....	30
2.1 El problema de los múltiples cuerpos .....	30
2.2 Aproximación Born-Oppenheimer .....	31
2.3 Aproximación de Hartree.....	32
2.4 Aproximación de Hartree-Fock .....	34
2.5 La teoría del Funcional de la Densidad .....	37
2.5.1 El modelo de Thomas-Fermi.....	37
2.5.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn .....	40
2.5.3 Ecuaciones de Khon-Sham .....	41
2.5.4 Funcional de Intercambio y correlación.....	43

2.5.4.1 Aproximación de la Densidad Local .....	44
2.5.4.2 Aproximación del Gradiente Generalizado .....	45
2.6 Método computacional .....	45
2.6.1 Redes cristalinas y espacio recíproco.....	47
2.6.2 Teorema de Blöch .....	49
2.6.3 Representación de las ecuaciones de K-S mediante ondas planas.....	49
2.6.4 Puntos K.....	51
2.6.5 Aproximación del Pseudopotencial.....	52
2.6.6 Ondas planas y método PAW .....	54
2.6.7 Interacción de van der Waals .....	56
2.7 VASP .....	57
2.8 Herramientas para el análisis de resultados .....	59
2.8.1 Propiedades electrónicas .....	59
2.8.2 Densidad de Estados .....	60
3 Efectos de vacancias nativas en MgH <sub>2</sub> dopado con Nb.....	62
3.1 Introducción .....	62
3.2 Modelo computacional .....	64
3.3 Resultados y discusión.....	67
3.3.1 MgH <sub>2</sub> dopado con Nb.....	67
3.3.2 Vacancias cargadas en MgH <sub>2</sub> dopado con Nb .....	70
3.4 Conclusiones.....	75
4. Adsorción de metales alcalinos en SWCNT (8,0).....	78
4.1 Introducción .....	78
4.2 Modelo computacional .....	80
4.3 Resultados y discusión.....	82
4.4 Conclusiones.....	94
5. Conclusiones generales .....	96
Bibliografía.....	98
Publicaciones Realizadas.....	115

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Crisis energética

Es bien conocido que la utilización en forma constante de combustibles fósiles, conlleva a serios problemas ambientales debido, por ejemplo, a la producción de CO<sub>2</sub>. También, es de público conocimiento que países en desarrollo se ven afectados por el oligopolio en la producción de crudo, impactando fuertemente en sus economías. Estas y otras cuestiones, motivan el uso de energías alternativas y amigables con el medio ambiente.

El momento histórico que nos toca atravesar hoy en día, está plagado de incertidumbres y temores respecto al rumbo que está tomando la humanidad en materia económica y medioambiental. Año tras año se observan nuevos replanteos sobre cómo deben administrarse los recursos naturales y dónde colocar mayor inversión. La demanda de energía a nivel global es un factor insoslayable en el análisis económico actual. Los países desarrollados y en vías de desarrollo, son los principales consumidores, aunque, en los últimos años, el consumo energético en los países desarrollados se encuentra relativamente estable. Por el contrario, en los países emergentes, entre los que se encuentran China e India que concentran aproximadamente el 35% de la población mundial, la demanda energética es creciente y representa cerca de un tercio de la demanda global [1].



La fuente de energía más utilizada en la actualidad es la proveniente de la combustión de combustibles fósiles, principal responsable del efecto invernadero. Esta actividad genera distintos gases de efecto invernadero, principalmente, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub>. Las grandes emisiones de CO<sub>2</sub> que se producen en el planeta, producto de la combustión de combustibles fósiles (85%) y de la disminución de áreas verdes (15%), genera un desequilibrio en el ciclo de carbono (ciclo de intercambio de carbono entre la atmósfera y la biósfera) [2].

Las emisiones de los gases responsables del efecto invernadero continúan creciendo hoy en día. En las últimas décadas, estas emisiones se han incrementado a razón de un 1,3 % por año (1970-2000) y 2,2% por año (2000-2010). Además, en 2019, el carbón, el petróleo y el gas contribuyeron al 80% de la totalidad de las emisiones de CO<sub>2</sub> relacionadas con la actividad humana. Se calcula que la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera en 2021 fue de 410 ppm [3].

Por lo expuesto anteriormente, surge la imperiosa necesidad de cambiar el modo en que generamos y consumimos energía. Se busca, entonces, una mayor eficiencia en su producción y almacenamiento. Desarrollar nuevas tecnologías para la utilización de energía de fuentes renovables, es parte fundamental de este cambio.

## 1.2 Celdas de combustible

Una solución eficiente a la dependencia de los combustibles fósiles es la utilización de celdas de combustible, debido a que su funcionamiento se basa en el aprovechamiento de recursos renovables y es altamente compatible con el medio ambiente.

Una celda de combustible es básicamente un generador electroquímico. Su funcionamiento consiste en la producción de electricidad mediante el uso de un combustible y un oxidante, que usualmente son hidrógeno y oxígeno, donde el oxígeno suele ser obtenido directamente del aire. La reacción se produce cuando el combustible y el oxidante ingresan a la celda, produciendo una corriente eléctrica continua, agua y calor, como se esquematiza en la Figura 1.1. En las celdas de combustible pueden ser usados otros tipos de combustibles que contengan hidrógeno en su composición, tales como el

metano, metanol, etanol, nafta. Sin embargo, la utilización de estas fuentes de combustible puede generar contaminantes [4].

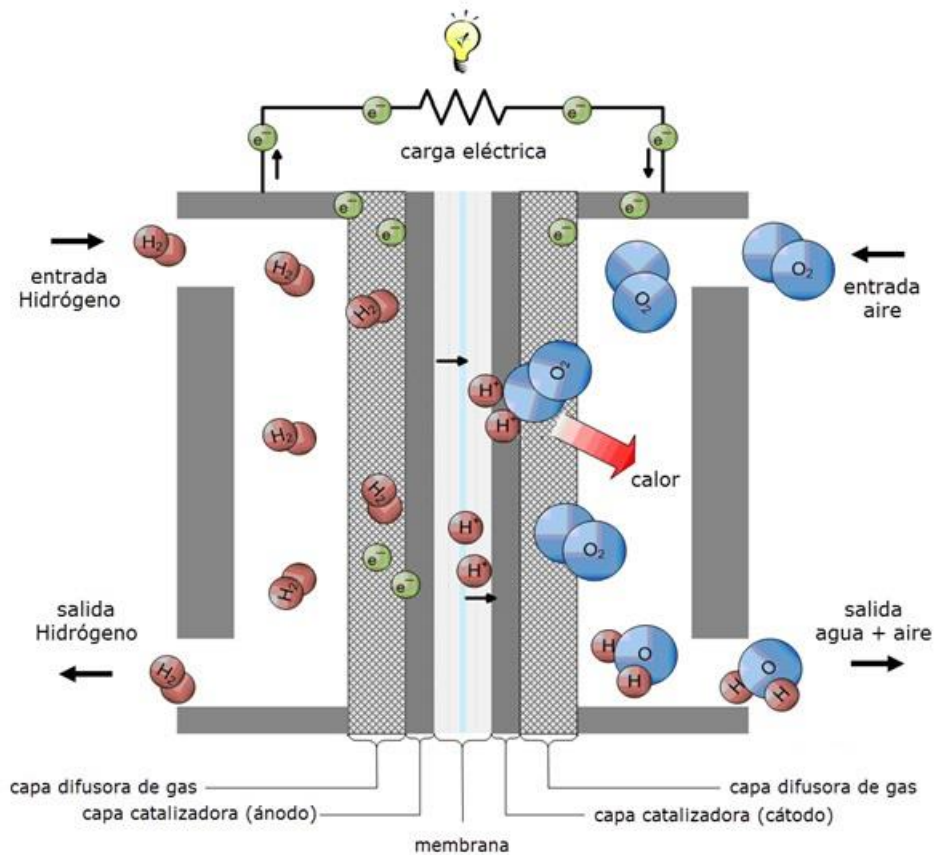


Figura 1.1: Esquema del principio básico de funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.

Una celda de combustible típica produce un voltaje aproximado de 0,6 V, por lo tanto, para obtener la tensión deseada, suelen colocarse en serie. Las celdas de combustible además de tener una alta eficiencia, con valores cercanos al 60 %, pueden ser colocadas de manera modular [5]. Esto permite incrementar la potencia generada produciendo considerables mejoras en los costos económicos. Existen diferentes tipos de celda de combustible en base al electrolito utilizado, lo que generalmente afecta el rango de temperatura de funcionamiento, el tipo de iones y la dirección en la que se difunden a través de la celda [4,5].

Las celdas de combustible con membrana de intercambio de protones (PEM por sus siglas en inglés) son las más desarrolladas y prometedoras de los tipos de celdas de combustible, especialmente para aplicaciones vehiculares [5,6]. En la Figura 1.1, se muestra el esquema básico del funcionamiento de una celda PEM. Consiste en dos

electrodos: el ánodo (donde se oxida el combustible) y el cátodo (donde el oxidante se reduce). La membrana o electrolito que está entre medio, tiene simultáneamente la función de aislante eléctrico y conductor de protones, separando así las reacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos. Luego, los electrones viajan desde el ánodo hasta el cátodo a través de un circuito externo, generando una corriente eléctrica, mientras que los protones lo hacen a través del electrolito [7]. Las reacciones químicas que se producen en el ánodo y en el cátodo, respectivamente, podrían esquematizarse como sigue:



Globalmente, la reacción puede resumirse como la combinación de hidrógeno y oxígeno para producir agua y electricidad, es decir:



Comparadas con otros tipos de celdas de combustibles, las PEM generan más potencia para un dado volumen o peso de la celda de combustible [8]. Respecto a los motores de combustión interna, poseen más eficiencia al generar electricidad y una mejor relación entre el peso de la celda y la potencia generada, son livianas y compactas. El hecho de no tener partes móviles, hace que su funcionamiento sea silencioso y requiera un mantenimiento mínimo, ya que no debe cambiarse aceite o filtros como en motores de combustión interna. Por último, este tipo de celda de combustible tiene la ventaja de no emitir contaminantes, ya que generan agua como subproducto [6]. Por estas razones, se considera a la PEM como una alternativa promisoriosa a los motores de combustión interna [9]. Actualmente, muchas empresas del área automotriz se encuentran trabajando y desarrollando prototipos basados en este funcionamiento; aumentando la inversión en investigación y desarrollo de esta tecnología.

El combustible alternativo a los hidrocarburos debe ser eficiente y viable en la producción, almacenamiento y distribución. El hidrógeno es una opción, ya que su utilización en celdas de combustible produce agua como subproducto y puede obtenerse de a partir de fuentes renovables como, por ejemplo, eólica, biomasa y geotérmica [10,11].

## 1.3 Hidrógeno

### 1.3.1 Hidrógeno como combustible

El hidrógeno ha sido pensado como una alternativa al uso de combustibles fósiles desde hace ya mucho tiempo [12,13]. Aunque es el elemento químico más abundante en la naturaleza, no existe de forma pura, ya que siempre se encuentra en combinación con otros elementos. Su utilización es apta tanto en celdas de combustible como en motores de combustión interna, en ambas situaciones sin emisión de contaminantes. Sin embargo, su utilización a gran escala presenta problemas de índole logístico, relacionados principalmente con su obtención, el almacenamiento en vehículos y su distribución. Por lo tanto, para la aplicación de esta tecnología es necesario resolver previamente estos inconvenientes.

Debido a que el hidrógeno puro no existe naturalmente, se requieren grandes cantidades de energía para su producción industrial. Para lograr esto existen diferentes métodos, tales como la electrólisis y el proceso de reformación vapor-metano. En la electrólisis, se conduce electricidad a través del agua, la cual permite separar los átomos de hidrógeno de los átomos de oxígeno. Por otro lado, la reformación vapor-metano, tecnología actual y líder para producir hidrógeno en grandes cantidades, extrae el hidrógeno a partir de metano. Sin embargo, esta reacción conlleva producción de dióxido de carbono y de monóxido de carbono; ambos gases de efecto invernadero y que contribuyen al calentamiento global [14].

### 1.3.2 El almacenamiento del hidrógeno

Se han desarrollado diferentes maneras de afrontar el problema del almacenamiento del hidrógeno. Una opción es mantenerlo en estado líquido a temperaturas menores de  $-253^{\circ}\text{C}$ . Otra alternativa es como gas comprimido, a presiones entre 200 bar y 700 bar. También puede almacenarse en materiales sólidos, tales como hidruros metálicos y nanotubos de carbono. Todas estas opciones, respecto al almacenamiento de hidrógeno, tienen actualmente diferentes aspectos positivos y desventajas, asociadas al costo y/o a la seguridad. La elección del método a utilizar

depende del contexto de aplicación y requiere una correcta conjugación entre características físicas, económicas, tecnológicas y de seguridad. Es natural entender que para un sistema de almacenamiento portátil es necesario que las dimensiones y el peso sean acordes al vehículo donde se lo utilice.

*Almacenamiento en estado gaseoso:* Es la manera más simple de almacenar hidrógeno de manera portátil. Si bien posee una elevada energía específica (33,3 kWh/kg), su densidad energética es considerablemente menor a la de otros combustibles gaseosos, en iguales condiciones de presión y temperatura. Debido a esto, el almacenamiento requiere grandes volúmenes y altas presiones. Los tanques más utilizados para el almacenamiento son de acero y estos operan a presiones por debajo de los 200 bar. En la actualidad se están desarrollando tanques metálicos capaces de operar a presiones de hasta 800 bar y representan un progreso considerable [15].

*Almacenamiento en estado líquido:* Para el almacenamiento líquido del hidrógeno, debido al bajo punto de ebullición (aproximadamente  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), se requieren recipientes criogénicos para lograr y mantener temperaturas tan bajas. Este método posee la ventaja de que puede almacenar energía con mayor densidad que en estado gaseoso, en un contenedor de menor peso para la misma cantidad de energía almacenada. Sin embargo, y sumado a que las bajas temperaturas requeridas pueden provocar problemas de seguridad, la licuefacción consume aproximadamente el 40 % de la energía almacenada, comparado con entre el 4 % y 7 % del costo de almacenarlo en estado gaseoso. Los tanques se diseñan con una doble coraza con vacío en su interior con el fin de mejorar la aislación y debido a la complejidad del sistema y al alto costo de manufacturación de los mismos, representan un gran inconveniente para su utilización [16,17].

*Almacenamiento en materiales de estado sólido:* El hidrógeno puede almacenarse en materiales sólidos de manera reversible e irreversible. En la primera opción, el H se libera a una presión dada aumentando la temperatura, permitiendo luego, que pueda absorberse nuevamente mediante el control de la temperatura y presión. En el almacenamiento irreversible el hidrógeno se libera debido a una reacción química con otro elemento, formando un nuevo compuesto, como por ejemplo agua [18,19]. Existen diversos materiales de estado sólido estudiados para almacenar hidrógeno, por ejemplo, nanotubos de carbono, hidruros metálicos, marcos orgánicos metálicos (MOF), zeolitas y polímeros

dopados, entre otros [19]. Particularmente, en los hidruros metálicos, se aprovecha la capacidad del hidrógeno para crear enlaces químicos con prácticamente cualquier metal. Diversos metales y aleaciones como las de magnesio, titanio, hierro, manganeso, níquel o cromo forman hidruros metálicos cuando se encuentran en presencia de hidrógeno. Los átomos de hidrógeno se empaquetan dentro de la estructura metálica, debido a ello se pueden lograr unas mayores densidades de almacenamiento que con hidrógeno comprimido. Desarrollos tecnológicos en esta área están siendo llevados a cabo en la actualidad, tratando de mejorar tanto la cinética del proceso de absorción y desorción, como los costos de manufacturación de estos materiales [20].

Los problemas en el almacenamiento en forma sólida encontrados hasta el momento están relacionados con la transferencia de calor, el deterioro del sólido metálico, la seguridad, la fragilización, la baja densidad de almacenamiento, la baja densidad de energía y la necesidad de desarrollar compresores de hidrógeno fiables. Un ejemplo común sucede con el acero, el cual se degrada frecuentemente debido a la adsorción disociativa de gases con contenido de hidrógeno, como  $H_2$  o el vapor de  $H_2O$  [21]. Esto produce que los átomos de H adsorbidos difundan en el material, y al incrementar la concentración de hidrógeno, se alteran las propiedades mecánicas del acero. Este fenómeno es conocido como fragilización por hidrógeno. También sucede que la emisión y absorción de calor asociada a los procesos de hidrogenación y deshidrogenación parece causar la ruptura de la estructura de los hidruros metálicos debido al cambio de volumen [22]. Con el tiempo, esta tendencia produce una limitación en el proceso debido a que disminuye el tamaño de grano del sólido metálico. Sorteando estas dificultades en el almacenamiento, el hidrógeno podría convertirse en un combustible práctico y no contaminante en el futuro.

Esta tesis se centra en el estudio de dos sistemas con aplicaciones en el almacenamiento de hidrógeno, los cuales poseen distintas características fisicoquímicas. Ambos sistemas presentan desafíos no resueltos que merecen una investigación detallada, con el objetivo de facilitar el desarrollo de materiales para el almacenamiento eficiente de hidrógeno. El primero de los sistemas abordados es el hidruro de magnesio ( $MgH_2$ ) dopado con Nb, lo que implica la incorporación de un hidruro metálico. El segundo sistema se basa en el uso de nanoestructuras de carbono, específicamente nanotubos de carbono (CNT) decorados con metales. Ambos casos buscan ampliar nuestra

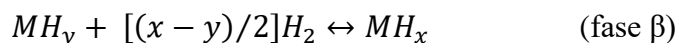
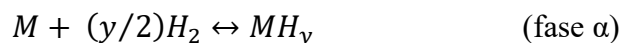
comprensión de estos sistemas, mejorando su capacidad de almacenamiento de hidrógeno y analizando los cambios en su estructura electrónica y estabilidad.

## 1.4 Hidruros Metálicos

Los hidruros son compuestos que están formados por hidrógeno y algún otro elemento químico, ya sea metal o no metal, con excepción de los gases nobles, formando así los hidruros metálicos y no metálicos, respectivamente. Por otro lado, los hidruros pueden ser covalentes o iónicos, dependiendo del tipo enlace que exista entre el hidrógeno y el otro elemento. En los hidruros covalentes el estado de oxidación del hidrogeno es +1 y en los hidruros iónicos es de -1. Es decir, los hidruros metálicos se caracterizan por que el hidrógeno funciona como un anión.

Una de las características típicas de los hidruros metálicos es la gran velocidad de difusión del hidrógeno a través del sólido a elevadas temperaturas. Esta cualidad se utiliza, por ejemplo, para obtener H<sub>2</sub> de alta pureza mediante difusión a través de la aleación Pd-Ag [23,24].

Los hidruros metálicos se forman fácilmente por combinación directa del hidrógeno gaseoso y el metal. En la Figura 1.2 se presenta un esquema de los cambios que suceden en el sistema H-M cuando experimentalmente se monitorea de manera simultánea, presión y concentración de hidrógeno. La fase inicial es la fase  $\alpha$ , esto ocurre cuando las moléculas de hidrógeno se disuelven en el metal formando una solución sólida. Una vez que se alcanza el nivel de saturación, comienza un cambio de fase, denominado  $\beta$ . El primero de estos procesos, tiene carácter físico; mientras que el segundo es de origen químico. Ambos constituyen el proceso de transformación que sufre el metal (M), los cuales pueden ser representados por:



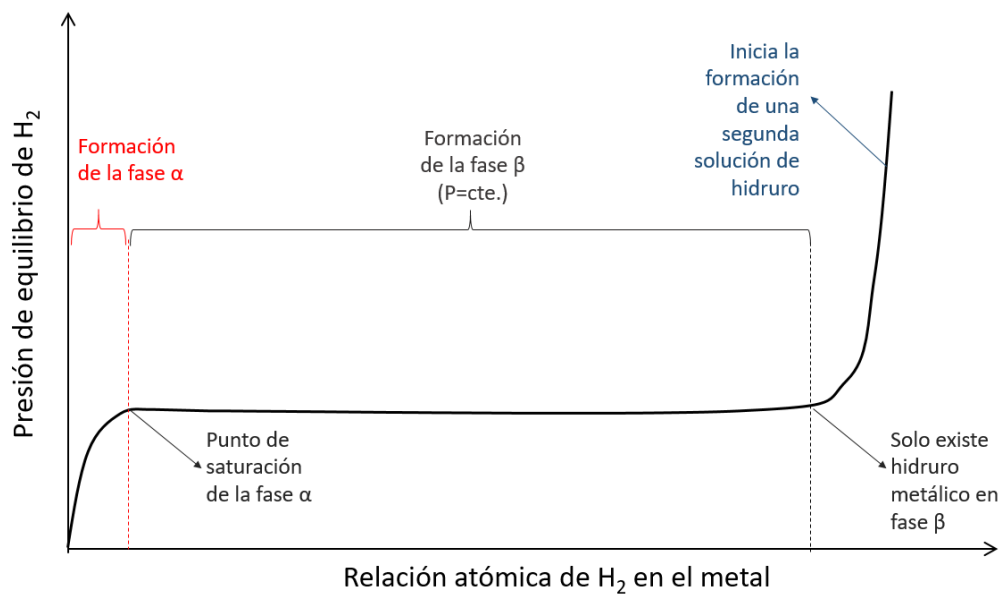


Figura 1.2: Isoterma de Presión en función de la concentración de hidrógeno para la formación de hidruro.

La cinética es un factor crucial en sistemas que sean candidatos en el almacenamiento de hidrógeno. El proceso de transformación que sufre el metal puede ser invertido sometiendo el material a altas temperaturas, liberando hidrógeno en forma gaseosa y el metal finamente dividido. Es por eso que estos compuestos suponen una buena manera de almacenar hidrógeno.

La clave del uso práctico de los hidruros metálicos se encuentra en su buena capacidad de ciclado; es decir, su capacidad de absorber y desorber la misma cantidad de hidrógeno varias veces sin deteriorarse. Es necesario que dicha absorción y desorción se produzca de manera reversible. Para lograr esto, la presión debe disminuir, y para asegurar las condiciones isotérmicas de reversibilidad se suministra calor.

### 1.4.1 Hidruro de magnesio

El hidruro de magnesio ( $MgH_2$ ) es un compuesto semiconductor de gran interés tecnológico y científico. Reúne un conjunto de características que lo convierten en un gran candidato en materia de almacenamiento reversible de hidrógeno. El  $MgH_2$  es un material con alta densidad volumétrica y una alta densidad gravimétrica, de valores 110 g H/l y 7,6 wt %, respectivamente. Además, es un material liviano, económico y



abundante, representa un 0,13 wt % de la masa marina y un 2,76 wt % de la corteza terrestre [25].

No obstante, existen impedimentos prácticos para la implementación a gran escala de sistemas de almacenamiento de hidrógeno basados en  $\text{MgH}_2$ . El sistema Mg-H tiene una alta reactividad al oxígeno, una cinética lenta para la absorción y desorción de  $\text{H}_2$  (0,4  $\text{kgH}_2/\text{min}$ ) [26]. Además, deben ser aplicadas temperaturas relativamente elevadas para desorber el  $\text{H}_2$ ,  $T$  (1 bar) = 283 °C [27-29]. Soluciones a estos inconvenientes son, por ejemplo, la nanoestructuración y la adición de dopantes como impurezas [30-32]. El nanoconfinamiento de  $\text{MgH}_2$  mejora notoriamente la cinética de desorción/adsorción de hidrógeno [33-36]. En la literatura se encuentran numerosos trabajos experimentales y teóricos que describen como metales de transición, óxidos, haluros y materiales alótropos del carbono, mejoran de manera significativa la cinética de la reacción [37,38].

Algunos autores proponen disminuir del calor de formación del  $\text{MgH}_2$ , a través de la incorporación de impurezas pertenecientes a los metales de transición (MT), como por ejemplo Nb, Zr, Ti, Sc, Y, entre otros [39-43]. Los metales de transición actúan como catalizadores en el hidruro, reduciendo la temperatura de disociación del H con el Mg [44-46]. Como demuestran A. Roy y colaboradores [47], la temperatura de desorción de hidrógeno del  $\text{MgH}_2$  alcanza valores de 350 °C, pero puede ser reducida en aproximadamente 50 °C con la adición de MT.

Otra manera de mejorar los procesos de absorción y desorción de H, es introduciendo vacancias en el sistema  $\text{MgH}_2$  puro. La nanoestructuración por síntesis mecanoquímica introduce defectos en el material que pueden mejorar las velocidades cinéticas, y, particularmente, la difusión de hidrógeno [48]. Asimismo, se ha encontrado que la presencia de vacancias e impurezas disminuye notablemente la fuerza en los enlaces H-Mg [49]. Además, se ha reportado que los mecanismos microscópicos que operan en tales procesos están relacionados con la formación y difusión de vacancias en el *bulk*. Adicionalmente, otros estudios han informado entalpías más bajas para partículas de tamaño muy pequeño (<5 nm) y estructuras nanoconfinadas en forma de películas delgadas y encapsulado en carbones porosos [50,51].

Diferentes estudios sitúan al  $\text{MgH}_2$  como un gran candidato no solo como almacenador de hidrógeno, sino también en el área de optoelectrónica, espintrónica e impresión plasmónica, entre otras [52,53]. Por ello, comprender en profundidad los

mecanismos vinculados en los procesos de hidrogenación y deshidrogenación, es de suma importancia para futuras aplicaciones industriales.

En cuanto a su geometría, el hidruro de magnesio cristaliza en dos formas polimórficas. En condiciones ambientales, la fase estable es  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub> y tiene una estructura tetragonal tipo rutilo (P42/mnm). Bajo presiones superiores a 0,39 GPa se transforma en una modificación metaestable en de  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>, que cristaliza en una estructura ortorrómbica tipo  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> (Pbcn) [54]. El polimorfo  $\gamma$  también se puede obtener mediante tratamiento mecanoquímico del hidruro de magnesio [55]. También se ha informado de una estructura cúbica CaF<sub>2</sub> modificada de  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>, observada experimentalmente utilizando difracción de sincrotrón *in situ*, que es estable a muy alta presión [54,56,57]. Estructuralmente, los parámetros de red asociados al  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub> son  $a = 4,50 \text{ \AA}$  y  $c = 3,01 \text{ \AA}$ , y posee distancias interatómicas  $d_{\text{Mg-H}} = 1,95 \text{ \AA}$  y  $d_{\text{H-H}} = 2,47 \text{ \AA}$ . En cuanto al  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>, sus parámetros de red son  $a = 4,51 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,42 \text{ \AA}$  y  $c = 4,92 \text{ \AA}$ , mientras que sus distancias interatómicas son  $d_{\text{Mg-H}} = 1,92\text{-}2,00 \text{ \AA}$  y  $d_{\text{H-H}} = 2,49 \text{ \AA}$  (ver Figura 1.3).

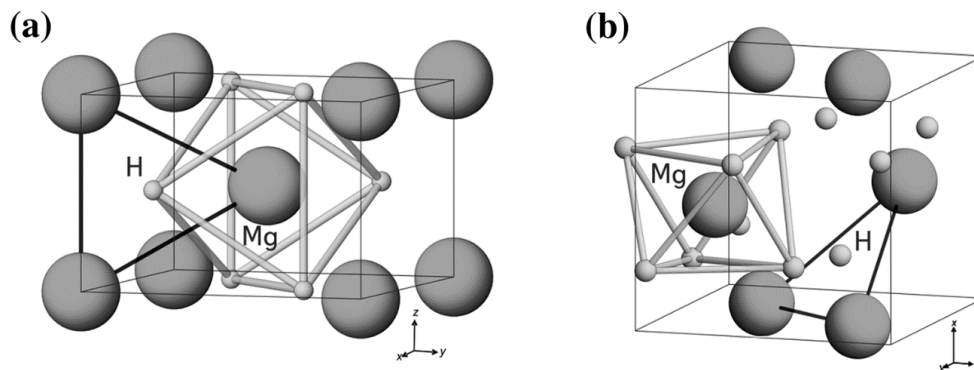


Figura 1.3: Estructuras cristalinas del  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub> (a) y del  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> (b) [25].

Durante la hidrogenación, la red de magnesio (HCP) se expande aproximadamente un 30 %; 31,4 % para  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub> y 29,1 % para  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>. La hidrogenación conduce a una transformación de la subred metálica HCP en una subred cúbica centrada en el cuerpo deformada. Debido a la deformación, esta subred se vuelve tetragonal para  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub> y ortorrómbica para  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>. Aunque la transformación  $\alpha$ - $\gamma$  está asociada con una contracción de volumen de 1,3 %, las características principales de las estructuras de los dihidruros siguen siendo similares para ambos hidruros [25].

En la estructura de  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub>, los octaedros de MgH<sub>6</sub>, que se aprecian en la Figura 1.3, forman cadenas infinitas al compartir sus bordes (ver Figura 1.4). Las cadenas vecinas están conectadas entre sí a través de los vértices. En la estructura de  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>, el principio de construcción de compartir las aristas y los vértices entre los octaedros vecinos, que es el caso de  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub>, se mantiene. Sin embargo, en lugar de infinitas cadenas de MgH<sub>6</sub>, los bloques de construcción más simples se convierten en pares de octaedros de MgH<sub>6</sub> conectados por aristas en una cadena que luego se unen entre sí por los vértices.

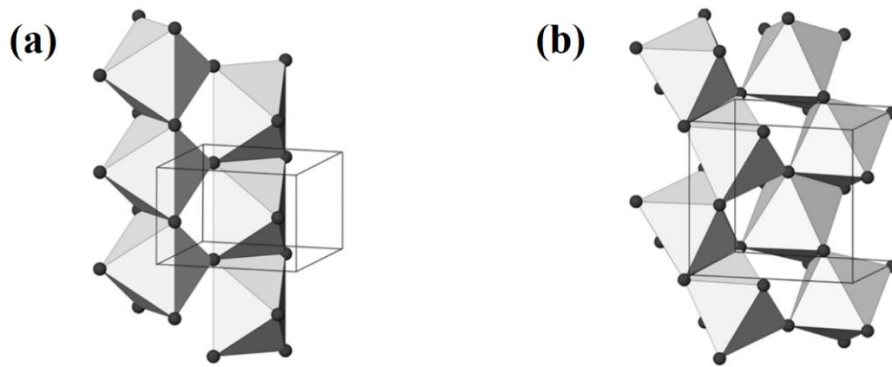


Figura 1.4: Los octaedros de MgH<sub>6</sub> de la subred de hidrógeno se conectan por aristas formando una cadena recta en el  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub> (a); dicha cadena tiene forma de zigzag en el  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> (b) [25].

## 1.5 Materiales carbonosos o alótropos del carbono

Hoy en día, existe una amplia variedad de materiales alótropos del carbono. De acuerdo a cómo es la organización geométrica de estos átomos, las estructuras resultantes pueden poseer características muy diferentes unas de otras. Los materiales basados en carbono poseen por consiguiente un extenso conjunto de propiedades que permite su aplicación en campos muy diferentes. En este trabajo se utiliza una clasificación basada en el uso de criterios estructurales, con especial énfasis en el tipo de hibridación existente [58]. Se describirán diferentes alótropos, haciendo un detenimiento en nanotubos de carbono que son fuente de estudio en esta Tesis.

Los átomos de carbono poseen una estructura electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$ , la cual permite que sus orbitales atómicos puedan adoptar diferentes tipos de hibridación para formar enlaces covalentes entre ellos. Según el tipo de hibridación adoptada se obtienen

distintas formas alotrópicas: diamante ( $sp^3$ ), grafito ( $sp^2$ ), y fullerenos (hibridación intermedia entre  $sp^2$  y  $sp^3$ ). Los carbinos, que constituyen una forma alotrópica poco común, son cadenas lineales o cíclicas en las que se alternan enlaces triples y sencillos entre átomos de carbono con hibridación  $sp$  [59]. Los materiales de carbono “tipo diamante” están formados mayoritariamente por átomos de carbono con hibridación  $sp^3$ , mientras que la familia de los fullerenos está también integrada por los nanotubos de carbono y las nanofibras de carbono, ya que en todos ellos predomina una hibridación intermedia entre  $sp^2$  y  $sp^3$ .

Tanto el grafeno como gran parte de los materiales de carbono de interés tecnológico, presentan una mayor proporción de átomos de carbono en hibridación  $sp^2$ . Algunos de estos materiales están formados por láminas planas ordenadas en direcciones preferenciales, como en el grafito, y reciben el nombre de carbones grafiticos. Aquellos materiales en los cuales las láminas presentan cierto grado de paralelismo, pero no hay ningún orden cristalográfico de largo alcance en la tercera dimensión, se denominan carbones no grafiticos [60,61]. Son materiales grafiticos importantes el grafito pirolítico y buena parte de las fibras de carbono. A continuación, se describen algunos materiales de carbono, especialmente aquellos de interés como medios de almacenamiento de hidrógeno, objeto de estudio en esta Tesis.

El diamante es una de las formas cristalinas del carbono elemental. Debido a su durabilidad, claridad y alto índice de refracción, es una de las piedras preciosas más valoradas. Generalmente presenta una estructura cúbica centrada en las caras (Figura 1.5a), en la que cada átomo de carbono posee una hibridación  $sp^3$ . Esta estructura, sumamente rígida, hace del diamante un efectivo aislante eléctrico y la sustancia natural más dura que se conoce. Además, el diamante tiene la conductividad térmica más alta conocida, debido a que su estructura distribuye eficientemente el movimiento térmico en las tres dimensiones.

La estructura cúbica centrada en las caras es la forma más habitual del diamante. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, el carbono puede cristalizar en una estructura constituida por tetraedros ensamblados entre sí en una red hexagonal tipo wurtzita (Figura 1.5b). Esta estructura, denominada lonsdaleíta, es muy poco frecuente y ha sido encontrada en restos de meteoritos que contienen grafito. La lonsdaleíta puede ser preparada a partir del grafito por aplicación de presión estática [62].

Respecto al almacenamiento de hidrógeno, Prelas y colaboradores desarrollaron el método difusión mejorada de campo con activación óptica (FEDOA, por sus siglas en inglés) [63]. Este método permite incorporar impurezas en placas de diamante natural y películas de diamante. Los resultados indicaron que el hidrógeno es atraído por el diamante, con un almacenamiento de hidrógeno (21 % en masa) en películas de tamaños de grano submicrométricos.

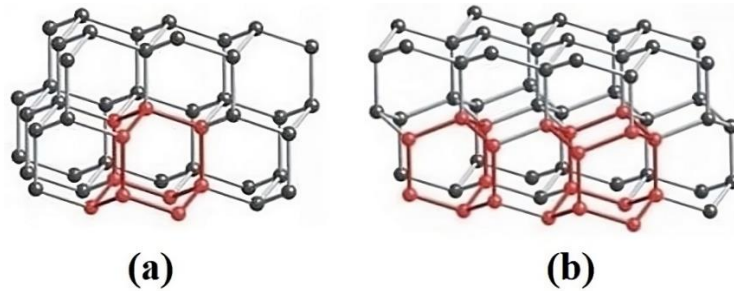


Figura 1.5. Estructura del diamante (a) cúbica centrada en las caras y (b) hexagonal o lonsdaleíta [64].

El grafito, otra forma cristalina común del carbono elemental, es un mineral natural que suele encontrarse en la naturaleza con un contenido de hasta 20 % en peso de impurezas. También puede sintetizarse artificialmente, usualmente por calentamiento del coke de petróleo o del carbón mineral a temperaturas de alrededor de 2500 °C. La estructura del grafito consta de apilamientos de láminas planas y paralelas dentro de las cuales cada átomo de carbono se enlaza a tres vecinos próximos, situados a 142 nm, como puede observarse en la Figura 1.6. Dentro de estas láminas, denominadas láminas de grafeno, los átomos de carbono forman anillos hexagonales con enlaces de tipo  $\sigma$ , originados por el solapamiento de orbitales híbridos  $sp^2$ . Los orbitales  $p$  restantes, perpendiculares a las láminas, se solapan constituyendo enlaces  $\pi$  deslocalizados. La conductividad eléctrica y muchas propiedades químicas del grafito se relacionan estrechamente con su estructura de enlaces  $\pi$  deslocalizados. El espaciado interlaminar es de 335 nm, y se encuentran interactuando por fuerzas del tipo van der Waals. Por ello, el grafito puede romperse fácilmente en una dirección paralela a las láminas que lo constituyen y se usa frecuentemente como lubricante.

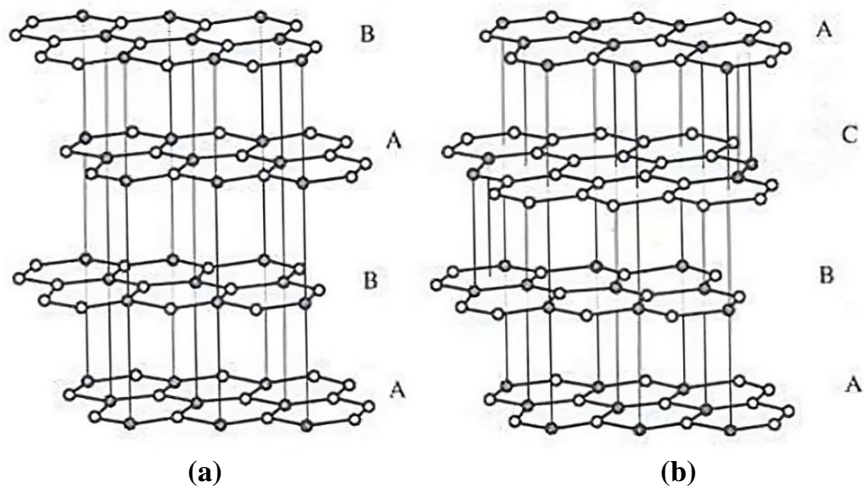


Figura 1.6. Estructura del grafito (a) hexagonal y (b) romboédrico [64].

Dependiendo del apilamiento de las láminas de grafeno existen dos formas diferentes del grafito [65]: el grafito hexagonal, que es la forma termodinámicamente estable, en la que la secuencia de apilamiento es ABAB (Figura 1.6a); y el grafito romboédrico, que es termodinámicamente inestable y mucho menos abundante, con una secuencia de apilamiento ABCABC (Figura 1.6b). Dada la escasa importancia del grafito romboédrico, por lo general se denomina abreviadamente al grafito hexagonal como grafito, hecho comúnmente aceptado por las normas de nomenclatura [60,61].

Guo y colaboradores, estudian el efecto de diferentes atmósferas (0,03 MPa, 0,05 MPa y 0,07 MPa) de hidrógeno cuando se sintetizan láminas de grafeno mediante el método de descarga de arco [66]. La lámina de grafeno preparada a 0,07 MPa exhibe la mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno electroquímico y un buen rendimiento cíclico. Los autores proponen que este resultado se debe al espacio interlaminar y el tamaño de los cristales, una gran cantidad de pliegues y defectos. Existen, por otro lado, trabajos donde se reporta que la intercalación de compuestos en grafito con metales alcalinos mejora el almacenamiento de hidrógeno respecto a grafito prístino [67,68]. Sin embargo, no cumplen por completo los requisitos de las aplicaciones móviles.

El grafeno es un nanomaterial constituido por una lámina bidimensional (ver Figura 1.7) de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ . El apilamiento de estas láminas constituye la estructura del grafito. Una lámina de grafeno típica posee una fórmula química  $C_6H_{20}$ , con los átomos de hidrógeno presentes en los enlaces terminales (Figura 1.7). Al igual que en el grafito, la longitud de los enlaces C–C que conforman el grafeno

es de aproximadamente 142 nm. Por lo general las láminas son planas, aunque pueden presentar ondulaciones debido a fluctuaciones térmicas. El grafeno es aromático y generalmente sólo está formado por anillos hexagonales [69]. La presencia de anillos pentagonales, origina estructuras curvas como fullerenos y nanotubos.

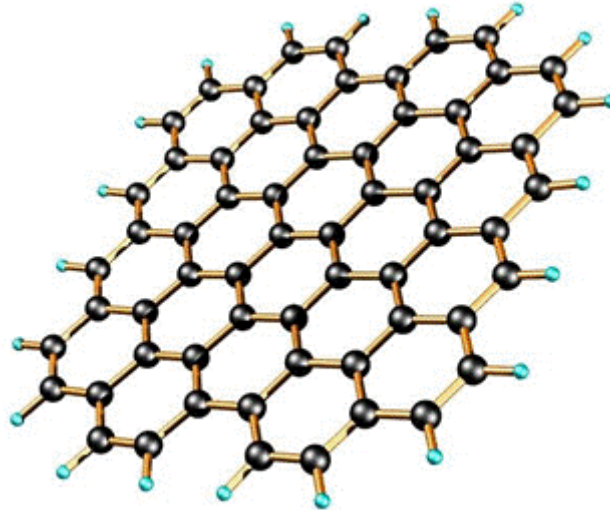


Figura 1.7. Estructura del grafeno  $C_{62}H_{20}$  [70].

El grafeno se puede considerar como el bloque a partir del cual se originan otros nanomateriales de carbono y materiales gráfiticos. En efecto, si un fragmento de una lámina de grafeno se envuelve sobre sí misma, como encerrando una esfera, se obtienen fullerenos y si la lámina se enrolla cilíndricamente, origina CNT.

El grafeno posee excepcionales propiedades electrónicas, mecánicas y químicas. Posee una elevada conductividad térmica y eléctrica, elasticidad, dureza y resistencia mecánica, unas 200 veces mayor que la del acero [71,72]. Una ventaja del grafeno respecto a otros materiales es su ligereza, como las fibras de carbono, pero mucho más flexibles. Además, el grafeno soporta la radiación ionizante y pueden funcionalizarse químicamente para originar compuestos con diferentes propiedades, lo que le otorga un gran potencial de desarrollo.

Desde el punto de vista teórico, otra propiedad interesante está dada por el hecho de que los electrones se trasladan sobre los grafenos a una velocidad constante de alrededor de  $10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , independientemente de su energía, comportándose como cuasipartículas [73-75]. Éstas pueden ser visualizadas como electrones carentes de masa en reposo o como neutrinos que adquirieron carga electrónica, cuyo origen se debe a la interacción de los electrones con el potencial periódico, el cual es dado por la estructura

cristalina altamente simétrica del grafeno.

El grafeno, gracias a sus inusuales propiedades, posee aplicación en diversas áreas. En particular, el desarrollo de dispositivos electrónicos que incorporan láminas de grafeno es un área de aplicación que ha suscitado gran interés. El gran potencial de los grafenos en aplicaciones electrónicas se debe principalmente a la elevada movilidad de sus portadores de carga, incluso a temperatura ambiente y en dispositivos dopados químicamente. Por otro lado, los grafenos han demostrado poseer grandes posibilidades como sensores de gas de estado sólido, especialmente en el control de contaminantes gaseosos [76]. Asimismo, se ha sugerido que el grafeno es capaz de adsorber grandes cantidades de hidrógeno [77], por lo que, al igual que los nanotubos de carbono, podría constituir un medio óptimo para el almacenamiento de este gas.

Los fullerenos son estructuras tridimensionales cerradas. Los átomos de carbono están tricoordinados, dispuestos en anillos hexagonales y pentagonales ensamblados entre sí (ver Figura 1.8). Generalmente, se los considera una nueva forma alotrópica del carbono, en la cual los átomos de carbono presentan una hibridación entre  $sp^2$  y  $sp^3$ , debido a la curvatura de la estructura poliédrica. Los fullerenos pueden adoptar la forma de esferas, elipsoides o tubos. Sin embargo, se reserva el nombre de fullerenos a las estructuras esféricas o *buckyballs*, mientras que los fullerenos cilíndricos reciben la denominación de nanotubos de carbono. Inicialmente los fullerenos esféricos fueron llamados *buckyballs*, y los fullerenos cilíndricos *buckytubes*, en honor al arquitecto alemán Richard Buckminster–Fuller; quien popularizó el domo geodésico.

El fullereno esférico más común es la molécula  $C_{60}$ , llamada buckminsterfullereno, la cual está formada por 60 átomos de carbono dispuestos en 20 hexágonos y 12 pentágonos, con hibridación  $sp^{2.28}$  [78]. La estructura posee simetría icosaédrica, similar a una pelota de fútbol (ver Figura 1.8), con un diámetro de aproximadamente 0,7 nm. Otros fullerenos notables son  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$  e incluso  $C_{240}$  y  $C_{540}$ . La molécula de fullereno más pequeña posible está formada por 32 átomos de carbono. También existen moléculas de menor cantidad de átomos comúnmente llamados cuasifullerenos, e.g.  $C_{21}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{48}$ ,  $C_{52}$ ,  $C_{54}$   $C_{56}$  y  $C_{58}$  [79].



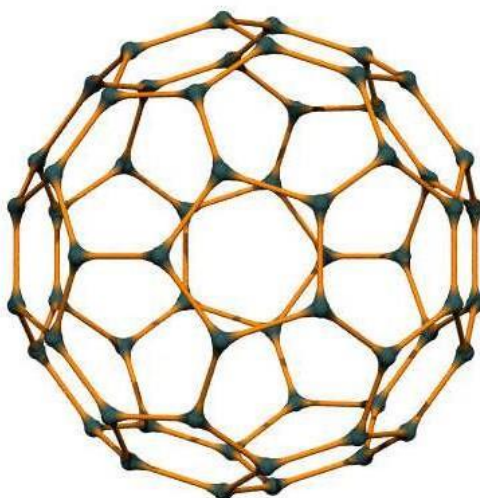


Figura 1.8. Estructura del fullereno  $C_{60}$  [64].

Los fullerenos son huecos y pueden contener aditivos, tanto entre moléculas como dentro de ellas. Este último caso se da más fácilmente en los fullerenos de mayor tamaño, formados por 82 o más átomos de carbono. Cuando los átomos atrapados en el interior de las esferas son metales, el conjunto es referido como un metalofullereno. En particular, los compuestos con estequimetrías  $M_3C_{60}$  son de un gran interés, ya que se vuelven superconductores en el intervalo de temperaturas de 10 a 40 K, según el tipo de metal alcalino [43]. Respecto al almacenamiento de hidrógeno en fullerenos, estudios teóricos predicen una capacidad de almacenamiento máxima de 58 átomos de hidrógeno en  $C_{60}$  (7,5% en peso) a 0 K [80]. Es claro que la capacidad práctica de almacenamiento será menor a dicho valor. Sin embargo, el almacenamiento en fullerenos sigue siendo prometedor y es materia de estudio en la comunidad científica.

## 1.5.1 Nanotubos de carbono

### 1.5.1.1 Estructura

El intento de producir fullerenos dopados con metales resultó en el descubrimiento de los nanotubos de carbono (CNT) por Iijima en 1991 [81]; por ello inicialmente fueron denominados *buckytubes*. Estos nanomateriales pueden pensarse como grafeno enrollado sobre sí mismo, de generando un cilindro hueco (ver Figura 1.9). Aunque típicamente los CNT poseen longitudes de decenas de micrómetros, sus diámetros pueden ser tan pequeños como 0,7 nm, por lo que se los considera como estructuras unidimensionales

[82]. Los CNT derivan, al menos formalmente, de la familia de compuestos de los fullerenos, dado que al igual que ellos sus átomos de carbono adoptan una hibridación intermedia predominantemente  $sp^2$  con algo de carácter  $sp^3$  producto de la curvatura propia de su estructura [83]. Los extremos de los nanotubos suelen estar cerrados debido a la presencia de anillos pentagonales, del mismo modo que en los fullerenos.

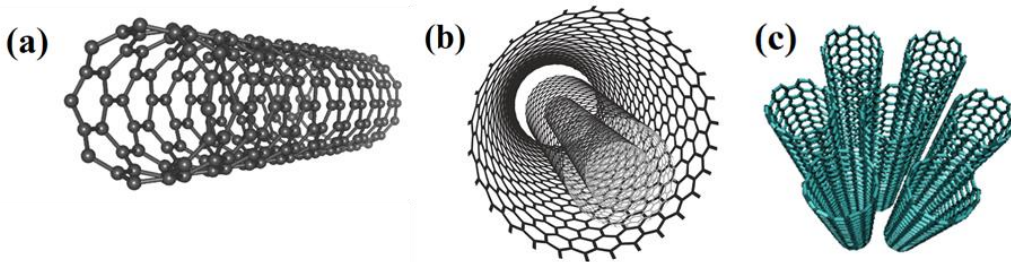


Figura 1.9. (a) Estructura de un SWCNT. (b) Estructura de un MWCNT. (c) Estructura de una nanocuerda [84,85]

Existen dos tipos de CNT, cuyas estructuras pueden apreciarse en la Figura 1.9: los nanotubos de pared simple (*single-walled carbon nanotubes*, SWCNT) y los nanotubos de pared múltiple (*multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT) [82]. Los SWCNT constan de un único cilindro y pueden asumirse como la unidad estructural fundamental. Los MWCNT están formados por 2 o más cilindros coaxiales alrededor de un eje común, cada uno conteniendo otro en su interior. Los MWCNT tienen diámetros internos de 1,5 a 15 nm y diámetros externos de 2,5 a 30 nm, mientras que la distancia entre capas suele variar entre 0,34 a 0,36 nm, siendo similar a la observada en el grafito. Los primeros nanotubos descubiertos fueron MWCNT [82]; dos años después, Iijima e Ichihashi [86] y Bethune y col. [87] reportaron la síntesis de SWCNT. Los SWCNT pueden agruparse entre sí debido a fuerzas de van der Waals, a estos agrupamientos se los conoce como *bundles*. Por ejemplo, las llamadas nanocuerdas (*nanoropes*) consisten en conjuntos ordenados de varios SWCNT, como puede observarse en la Figura 1.9.

### 1.5.1.2 Propiedades y aplicaciones

Los CNT poseen una mayor reactividad química respecto al grafito, debido a la curvatura de su superficie y el solapamiento imperfecto de los orbitales  $p$  de los átomos de carbono con hibridación prácticamente  $sp^2$  [88]. En consecuencia, la superficie de los

CNT presenta una densidad electrónica considerable, responsable de la interacción entre nanotubos individuales en un MWCNT o una nanocuerda. Así, es posible modificar covalentemente tanto las paredes como los extremos de los CNT, pudiéndose controlar por ejemplo la solubilidad de estos materiales en diferentes solventes [89].

Por otra parte, existe una relación entre la dirección en que puede enrollarse el grafeno para obtener un nanotubo y las propiedades electrónicas que éste presenta. El modo en que se produce este enrollamiento recibe el nombre de quiralidad, y se caracteriza mediante un parámetro geométrico denominado vector quiral,  $\vec{c}$ . El vector quiral se puede obtener por combinación lineal de los vectores  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  de la red de grafeno como  $\vec{c} = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2$  donde  $n$  y  $m$  son números enteros de modo que  $m \leq n$  [82]. La quiralidad define a un CNT y se indica de la siguiente manera  $(n, m)$ . Según los valores de  $n$  y  $m$  se pueden encontrar tres diferentes tipos de SWCNT: “zigzag” cuando  $m = 0$ , en forma “silla” (*armchair*) cuando  $m = n$ , y “quirales” en los casos restantes, como se observa en la Figura 1.10.

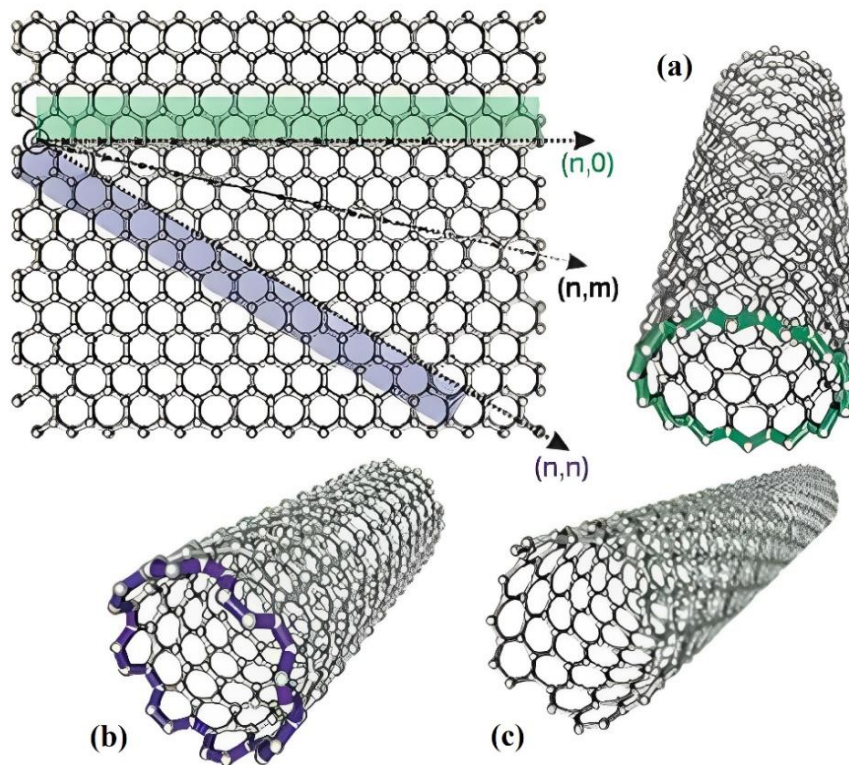


Figura 1.10. Definición de los vectores de red  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$ , que permiten expresar el vector quiral como  $\vec{c} = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2$ , donde  $m$  y  $n$  son números enteros. El SWCNT resultante del enrollamiento se denomina: (a) “zigzag”, cuando  $m = 0$ ; (b) en forma “silla”(*armchair*), cuando  $m = n$ ; (c) “quiral”, en los casos restantes [90].

Como se ha mencionado, las propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas de los CNT están determinadas principalmente por su quiralidad, influyendo también en gran medida su estructura prácticamente unidimensional. En efecto, dependiendo de su vector quiral, los nanotubos pueden presentar tanto carácter metálico como semiconductor. Esto puede explicarse mediante el concepto de bandas de orbitales moleculares. La estructura electrónica de un sólido se caracteriza por una serie de bandas formadas por el solapamiento de orbitales atómicos de energías muy similares, y separadas unas de otras por discontinuidades de energía. Así, un SWCNT será metálico o semiconductor de acuerdo a la separación que exista entre la última banda electrónicamente ocupada y la siguiente banda vacía, diferencia que depende de la quiralidad del nanotubo [91]. La relación entre  $n$  y  $m$  determina si un nanotubo de carbono es metálico o semiconductor. Si  $n - m$  es divisible por 3, el nanotubo será metálico, de lo contrario será semiconductor [82].

La nanoelectrónica utiliza las excepcionales propiedades eléctricas de los CNT, y constituye un área importante de aplicación tecnológica, sumamente desarrollada en la actualidad. En efecto, desde hace varios años se han construido dispositivos electrónicos como diodos, conmutadores y transistores basados en CNT [92-95]; algunos provistos de conexiones eléctricas por las que circulan, controladamente, electrones individuales. Muchos de estos dispositivos electrónicos son comúnmente empleados como base para la construcción de sensores de gas de estado sólido, dado que las propiedades electrónicas de los CNT son extremadamente sensibles al ambiente gaseoso que los rodea. Así, los nanotubos resultan atractivos en la fabricación de nuevos sensores capaces de detectar mínimas concentraciones de moléculas gaseosas, incluso bajo condiciones ambientes [96-100].

Respecto a otras propiedades de los CNT, cabe resaltar su alta conductividad térmica, valor similar a la del diamante, y su elevada resistencia mecánica, 100 veces superior a la del acero con una sexta parte de su peso. Este extraordinario comportamiento mecánico es producto de la fortaleza de los enlaces C-C y la geometría hexagonal, que permite distribuir equilibradamente las fuerzas y deformaciones [89]. Es por ello que, muchas veces se incorporan CNT en matrices poliméricas para mejorar la fuerza mecánica del material resultante. Otra característica de los CNT es su capacidad de emisión de electrones [101-103], la cual permite ser una futura alternativa a los cristales

líquidos utilizados en los monitores de pantalla plana.

Finalmente, los CNT poseen una elevada área superficial, por lo que uno de los campos de aplicación de los CNT ha sido, desde el momento de su descubrimiento, como adsorbente de pequeñas moléculas, especialmente de hidrógeno gaseoso [104,105]. Sin embargo, a pesar de que los cálculos teóricos y los experimentos realizados en un principio proporcionaron conclusiones prometedoras, el uso de CNT como medio de almacenamiento de hidrógeno constituye en la actualidad un tema de gran estudio y parte importante de esta tesis.

## 1.6 Modelado de los sistemas de estudio

### 1.6.1 Defectos cristalinos

La estructura cristalina es un concepto teórico que ayuda al entendimiento de los materiales. Idealmente se considera que los sólidos cristalinos son perfectos, es decir que son infinitos y que tienen átomos con posiciones bien definidas, entre otras suposiciones. Cuando se trabaja con materiales cristalinos reales, el arreglo de sus átomos no es perfecto y la forma en que cambia esa periodicidad da como resultado los distintos tipos de defectos que puede tener. Los defectos influyen de manera importante en las propiedades de los sólidos como la conductividad eléctrica, el límite elástico, la difusión o la resistencia a la rotura. Estas imperfecciones se pueden clasificar de acuerdo a su dimensionalidad en [106]:

Puntuales: afectan solo a un punto de la red cristalina y provocan una desviación de la periodicidad de la red sólo en los vecinos más próximos (ver Figura 1.11).

Lineales: se extienden como una red bidimensional en el cristal y afectan a una fila de puntos de red, como por ejemplo dislocaciones. Este tipo de defecto puede afectar las propiedades mecánicas del material, como su resistencia y ductilidad.

Superficiales: se extienden a través de la superficie y son producto de una acumulación de defectos de línea. El defecto conocido como borde de grano es un ejemplo de este tipo de defectos, el cual puede afectar la resistencia mecánica y reactividad del material.

Esta tesis se enfoca en el estudio y análisis de defectos puntuales en  $\text{MgH}_2$  y CNT. A continuación, se proporciona una descripción más detallada de este tipo de defecto.

Los defectos puntuales, como se mencionó anteriormente, son irregularidades en la estructura cristalina y afectan a un solo punto de la red o a un pequeño número de puntos de red adyacentes. Estos defectos pueden originarse durante el proceso de crecimiento del cristal, por la presencia de impurezas o por la acción de factores externos como la radiación o el estrés mecánico. Esto lleva a que existan diferentes tipos de defectos puntuales, e.g. vacancias, sustitucionales e intersticiales. Si un átomo de la red es reemplazado por otro átomo ajeno a ésta (impureza), el defecto se denomina sustitucional. Si en cambio, el átomo ajeno se localiza en un sitio de la red donde no hay ningún átomo normalmente, el defecto es intersticial. También, puede suceder que un átomo de un material no monoatómico se halle en un punto de la red que no le corresponde, en ese caso el defecto se denomina antisitio. Finalmente, si falta un átomo en un punto de la red que normalmente estaría ocupado, el defecto es llamado vacancia [106-109].

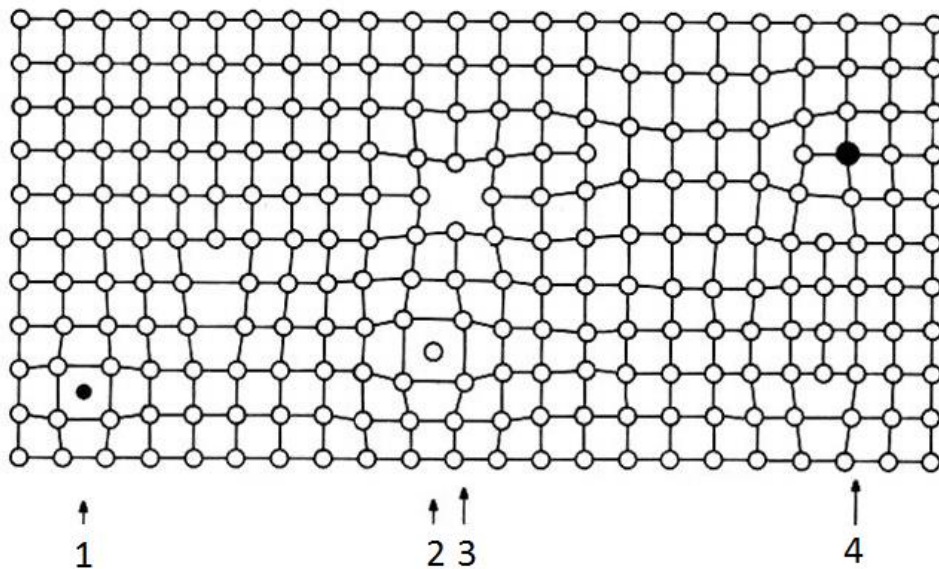


Figura 1.11: Ejemplos de distintos tipos de defectos puntuales, entre los cuales pueden observarse (1) impureza intersticial, (2) auto-intersticial, (3) vacancia, (4) impureza sustitucional.

Los defectos puntuales son irregularidades en la estructura cristalina que pueden afectar las propiedades electrónicas de un material. En el caso de los semiconductores,

estos defectos pueden tener un impacto significativo en su comportamiento eléctrico. La red cristalina se distorsiona alrededor de los defectos puntuales en el semiconductor y resulta en la aparición de nuevos estados electrónicos en el intervalo de la banda prohibida. Estos estados pueden interactuar con los portadores libres actuando como centros de dispersión, trampas o centros de recombinación [110].

En materiales semiconductores, las vacancias pueden tener diferente estado de carga. Cuando un átomo de la red es extraído con la totalidad de sus electrones, la vacancia que se genera tiene carga neutra; por el contrario se pueden obtener vacancias con estado de carga positiva o negativa, debido a deficiencia o exceso de electrones en el sitio donde fue removido el átomo, respectivamente. La carga de los defectos tiene incidencia directa e indirecta en numerosos aspectos de las propiedades fisicoquímicas del material.

### 1.6.2 MgH<sub>2</sub> perfecto

El hidruro de magnesio en condiciones de presión y temperatura ambiente, cristaliza en una fase tetragonal tipo rutilo, cuyo grupo espacial es P4<sub>2</sub>/mnm [56,57]. En la Figura 1.12 se muestra una celda unidad del MgH<sub>2</sub>, los Mg se ubican en los vértices y centro de la celda; el parámetro  $x$  indica la proyección de la distancia de enlace entre los átomos de H y los átomos de Mg ubicados en el mismo plano, tanto en la dirección  $\hat{x}$  como  $\hat{y}$  (ver Tabla 1.1).



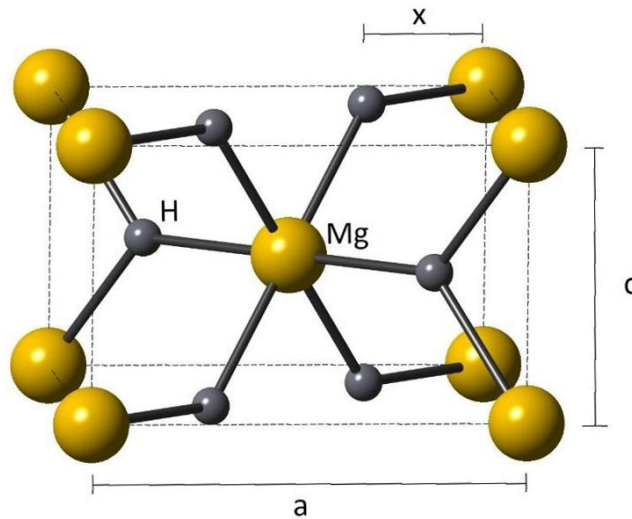


Figura 1.12: Estructura cristalina de  $\text{MgH}_2$  tetragonal tipo rutilo. Las líneas punteadas que unen los átomos de Mg son expuestas sólo como ayuda visual, en tanto las líneas gruesas representan los enlaces moleculares. Las letras  $a$ ,  $c$  y  $x$ , son los parámetros de red.

Tabla 1.1: Coordenadas cartesianas de los átomos que componen la base de la celda unitaria del  $\text{MgH}_2$  en función del parámetro de red  $a$ .

Átomo	Coordenadas
Mg1	( 0, 0, 0 )
Mg2	( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2} c/a$ )
H1	( $x$ , $x$ , 0 )
H2	( $1 - x$ , $1 - x$ , 0 )
H3	( $\frac{1}{2} + x$ , $\frac{1}{2} - x$ , $\frac{1}{2} c/a$ )
H4	( $\frac{1}{2} - x$ , $\frac{1}{2} + x$ , $\frac{1}{2} c/a$ )

Para definir completamente la estructura del hidruro de magnesio es necesario usar tres parámetros independientes:  $a$ ,  $a/c$  y  $x$ . El  $\text{MgH}_2$  tiene una base atómica compuesta por dos átomos de Mg y cuatro de H. En la Tabla 1.1 se detallan las coordenadas en la celda unitaria de dichos átomos en términos de los parámetros anteriores. Como se encuentra reportado en la Ref. 17, los valores de los parámetros de red son  $a = 4,501 \text{ \AA}$  y  $c = 3,011 \text{ \AA}$ ; además, se presenta un valor experimentalmente para el parámetro  $x = 0,305$ .



### 1.6.3 MgH<sub>2</sub> con defectos

Para el modelado del hidruro con defectos, se consideran tres tipos diferentes de defectos tipo-vacancia: una monovacancia de Mg ( $V_{Mg}$ ), una monovacancia de H ( $V_H$ ) y un complejo formado por una vacancia de Mg ligada a una vacancia de H ( $V_{Mg-H}$ ), al que denominaremos divacancia. Para generar la periodicidad tridimensional en sistemas que poseen defectos, se debe construir una súper celda con un tamaño suficientemente grande como para que los defectos no interactúen con sus imágenes periódicas, pero que, a la vez, sea posible realizar los cálculos en un tiempo computacional razonable con dicho tamaño de súper celda. En este trabajo, se utiliza una súper celda equivalente de 72 átomos: 24 átomos de Mg y 48 átomos de H.

En la Figura 1.13 se presenta un esquema de la celda para modelar la presencia de vacancias en MgH<sub>2</sub>, y realizar los cálculos electrónicos. Para crear una  $V_{Mg}$ , se remueve un átomo de Mg cercano al centro de la súper celda; la  $V_H$  se modela quitando un átomo de H ubicado también en una posición cercana al centro de la súper celda. Finalmente, para generar la divacancia  $V_{Mg-H}$  se suprime un átomo de Mg y uno de H contiguos.

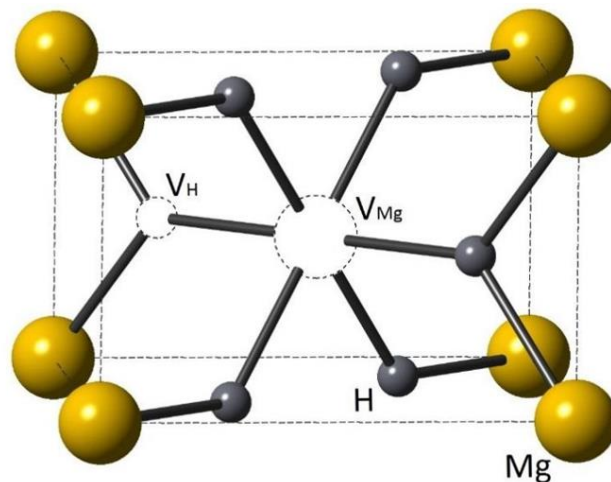


Figura 1.13: Modelo de celda de hidruro de magnesio en el que se muestra los sitios de las vacancias generadas. Se utilizan sistemas con vacancia de Mg,  $V_{Mg}$ , con vacancia de H,  $V_H$ , y con una vacancia conjunta de ambos, divacancia  $V_{Mg-H}$ .

Por último, para modelar el sistema MgH<sub>2</sub> dopado con Nb (MgH<sub>2</sub>+Nb), se realiza una sustitución de un Mg por un átomo de Nb. Luego, para estudiar el efecto de las vacancias en el sistema MgH<sub>2</sub>+Nb, éstas son generadas de manera tal que la vacancia sea

primer vecino a la impureza, tal como se explicó al comienzo de esta sección.

#### 1.6.4 SWCNT (8,0) prístino

Como se mencionó anteriormente, las propiedades de los nanotubos de carbono dependen fuertemente de su quiralidad y, por consiguiente, de la curvatura de dicho nanotubo. En los CNT de gran curvatura, es decir de diámetro pequeño, aparece cierta rehibridación entre los estados  $\sigma$  y  $\pi$ , dando lugar a orbitales híbridos de carácter  $sp^2$  y  $sp^3$ . Este efecto es más significativo en los nanotubos *armchair* o (n, n) [111]. Entre los nanotubos semiconductores de diámetro pequeño, el nanotubo de carbono de pared simple SWCNT (8,0) ha adquirido interés en la comunidad científica debido a su versatilidad en potenciales aplicaciones tecnológicas. Se destacan aplicaciones en el área de sensado de gas, almacenamiento de hidrógeno, transistores de efecto de campo (FET) y nanoelectrónica [112-118]. Las propiedades electrónicas y de transporte, se encuentran sin duda entre las propiedades físicas más significativas de los nanotubos de carbono, las cuales dependen de su diámetro.

El SWCNT (8,0) se define como aquel cuyo vector quiral tiene la forma  $\vec{c} = 8 \vec{a}_1 + 0 \vec{a}_2$ , donde  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  son los vectores de la red hexagonal de la lámina de grafeno que genera al nanotubo. En la figura 1.14 se observan los vectores  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  y las dimensiones del SWCNT (8,0) modelado. Se aprecia un diámetro de 6,38 Å y longitudes de enlace de C-C de 1,42 Å y 1,44 Å para los enlaces paralelos al eje axial del tubo y para los demás, respectivamente.

Para modelar el SWCNT (8,0), se utilizó una supercelda de 64 átomos de C y de dimensiones  $(20 \times 8,532 \times 20)$  Å, a fin generar la continuidad del tubo en el eje  $\hat{y}$  y de evitar las interacciones entre las imágenes periódicas sucesivas en las direcciones  $\hat{x}$  y  $\hat{z}$  (ver Figura 1.14).

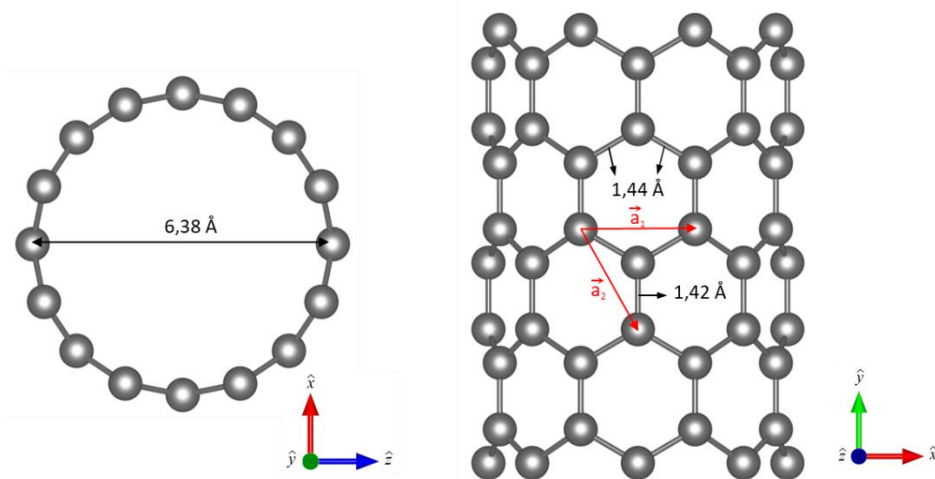


Figura 1.14: Nanotubo de carbono de pared simple (8,0). Se presentan las 2 dimensiones posibles de los enlaces C-C y el diámetro del mismo. Además, se esquematizan los vectores  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  que conforman el vector quiral  $\vec{c}$  que define unívocamente al CNT.

### 1.6.5 Vacancias en SWCNT (8,0)

La presencia de defectos en un sistema puede aumentar la cantidad de sitios activos para la adsorción de moléculas. Esto se debe a que los defectos pueden alterar la estructura, llevando a una redistribución de carga; y en consecuencia modificar la energía superficial del material, creando sitios con mayor reactividad química y afinidad para la adsorción de moléculas. Particularmente, la introducción de una vacancia de carbono en SWCNT de diámetro pequeño, produce un aumento en la energía de adsorción de diversos elementos. Por ejemplo, si se compara la adsorción de metales de transición en un SWCNT prístino y con vacancias, se observa que los defectos mejoran la adsorción del metal sobre el SWCNT [119-123]. Por otro lado, se ha reportado que la adsorción de Li sobre el SWCNT (8,0) reduce el ancho de banda prohibida e induce un momento magnético de  $1,0 \mu_B$ , ambos efectos de interés en la nanoelectrónica [124]. Entonces, las vacancias en nanotubos semiconductores podrían ser generadoras de nuevos estados dentro de la banda prohibida, modificando así sus propiedades físicoquímicas, y abriendo una puerta a aplicaciones novedosas en nanodispositivos [125,126].

El SWCNT (8,0) puede tener dos tipos de vacancia puntual, dependiendo del átomo vacante y la geometría final de ésta en el nanotubo. Puede adoptar una geometría

paralela o perpendicular al eje de crecimiento del nanotubo. Diversos estudios afirman que, mientras una vacancia se encuentra en un estado de configuración metaestable (paralela), otra posee mayor estabilidad y es energéticamente más favorable su formación [125,127-129]. Se ha reportado que la energía de formación para la configuración perpendicular es de 5,88 eV; mientras que la configuración paralela al eje del nanotubo posee una energía de formación de 6,65 eV [125]. Por ello, este estudio se centrará en el estudio de la vacancia con configuración perpendicular en SWCNT (8,0). En la Figura 1.15 se presenta el modelo utilizado. Se puede apreciar la disposición de los átomos luego de relajar el sistema y las distancias de enlace de los vecinos más cercanos a la vacancia. Se puede observar, comparándose con la Figura 1.14, que la sección transversal del nanotubo presenta una deformación en la región donde se localiza la vacante. El nanotubo presenta una elongación en su diámetro en la dirección de la vacancia y un acortamiento en la dirección perpendicular, respecto al nanotubo prístino.

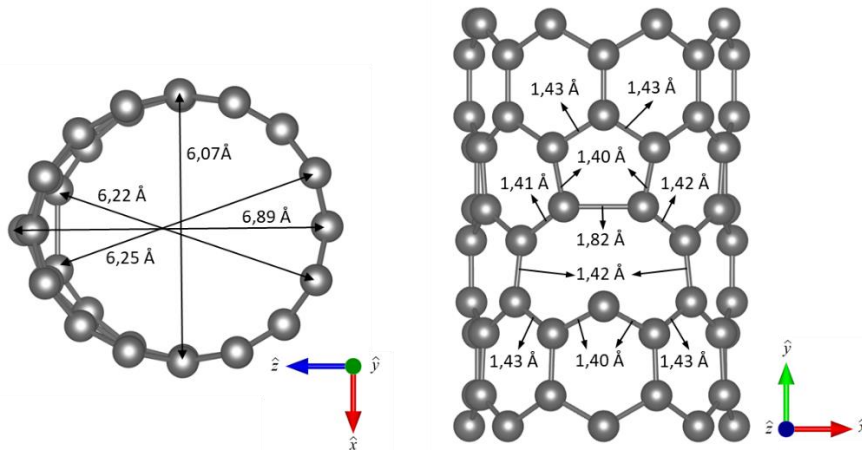


Figura 1.15: Nanotubo de carbono de pared simple (8,0) con una vacancia puntual con geometría perpendicular. Las longitudes de enlace C-C circundantes a la vacancia, se muestran en el esquema. También se observa la deformación en la sección transversal del nanotubo, elongándose en la dirección radial de la vacancia y contrayéndose perpendicularmente a ésta.

Para el modelado del SWCNT (8,0) con una vacancia puntual y la misma supercelda que para el caso del CNT sin vacancias.

# Capítulo 2

## Modelo Teórico

### 2.1 El problema de múltiples cuerpos

La ecuación de Schrödinger, desarrollada por el físico austriaco Erwin Schrödinger en el año 1926 [130], es la ecuación fundamental de la mecánica cuántica. Su formulación, tuvo como objetivo principal encontrar soluciones a problemas de la física, hasta ese entonces irresolubles. Una nueva forma de trabajo tuvo que ser adoptada en ese momento y empezar a considerar soluciones aproximadas, ya que, dada la complejidad de su formulación, la ecuación solo puede ser resuelta de manera exacta para los sistemas más simples, como es el caso del átomo de hidrógeno.

El átomo de hidrógeno es un sistema formado por un electrón y un protón que interactúan entre sí y dicha interacción puede modelarse de manera sencilla. A medida que en el sistema intervienen más cuerpos, se vuelve más complejo describir las interacciones entre ellos ya que están todas interconectadas entre sí. Es por eso que se torna imprescindible implementar soluciones aproximadas. El problema entonces consiste en generar algún método para hallar soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger para múltiples cuerpos.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, viene dada por

$$H \Psi(x_i, R_A) = E \Psi(x_i, R_A) \quad (2.1)$$

Esta ecuación se resuelve básicamente como un problema de autovalores para el operador hamiltoniano  $H$ , siendo la energía total del sistema  $E$  el autovalor y la función de onda del problema de múltiples cuerpos  $\Psi(x_i, R_A)$  la autofunción.

De esta manera, el problema se haya resuelto cuando se conoce la función de onda  $\Psi(x_i, R_A)$  que depende de las coordenadas espaciales (quienes a su vez lo hacen del

*spin* de los electrones),  $x_i = (r_i, \sigma_i)$  y de las coordenadas espaciales del núcleo  $R_A$  [131,132]. Es necesario imponer la dependencia del *spin*  $\sigma_i$ , ya que, a diferencia del tratamiento relativista del problema, en la aproximación no relativista el *spin* del electrón debe ser introducido de manera arbitraria. En unidades atómicas (es decir,  $m_e = \hbar = e = 1$ ) el operador hamiltoniano para un sistema de  $N$  electrones y  $M$  núcleos viene dado por

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

donde los índices  $i$  y  $j$  representan los  $N$  electrones, mientras que  $A$  y  $B$  corren sobre los  $M$  núcleos. El operador Laplaciano  $\nabla_i^2$ , actúa sobre la partícula  $i$ ,  $m_A$  y  $Z_A$  son la masa y la carga del núcleo  $A$ , respectivamente, mientras que  $r_{ij}$  representa la distancia entre las partículas  $i$  y  $j$ . Luego, se puede dividir el operador hamiltoniano en 5 términos: los operadores de energía cinética  $T_e$  (que actúa sobre los electrones) y  $T_N$  (actúa sobre el núcleo), la interacción Coulombiana entre los electrones y el núcleo  $V_{eN}$ , la interacción repulsiva entre los electrones  $V_{ee}$  y la interacción repulsiva entre los núcleos  $V_{NN}$ . Reescribiendo la ecuación (2.2), se obtiene

$$H = T_e + T_N + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad (2.3)$$

El operador hamiltoniano detallado en (2.2), es demasiado complejo de resolver debido al gran número de variables de las cuales depende la función de onda  $\Psi$ . En un sistema con  $N$  electrones y  $M$  núcleos, existen  $4N + 3M$  grados de libertad provenientes de las  $3N$  coordenadas espaciales ( $r_i$ ), las  $N$  coordenadas de *spin* ( $\sigma_i$ ) de los electrones y las  $3M$  coordenadas espaciales de los núcleos ( $R_A$ ). De aquí surge la imperiosa necesidad de hallar una simplificación de la ecuación (2.2), cuyo primer acercamiento es la denominada aproximación de Born-Oppenheimer [133], como se detalla a continuación.

## 2.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

Cuando se compara el peso de un protón o un neutrón con el peso de un electrón, se encuentra que es aproximadamente 1800 veces mayor. Esto produce que la respuesta de los electrones a una perturbación externa sea mucho más rápida que la del núcleo.

Luego, es natural pensar que los electrones son capaces de seguir cualquier movimiento del núcleo de manera prácticamente instantánea y pueden considerárseles en un campo constante generado por los núcleos en posiciones fijas. Esto se traduce en la ecuación (2.3) como una anulación del término correspondiente a la energía cinética de núcleo ( $T_N$ ) y una supresión del término de repulsión internuclear ( $V_{NN}$ ), agregándolo a la energía total como una constante. Con esta primera aproximación, la ecuación de Schrödinger toma la forma:

$$H_e \Psi_e(x_i) = [T_e + V_{eN} + V_{ee}] \Psi_e(x_i) = E_e \Psi_e(x_i) \quad (2.4)$$

siendo  $H_e$  el operador hamiltoniano electrónico,  $\Psi_e(x_i)$  las funciones de onda electrónica y  $E_e$  la energía electrónica. La aproximación Born-Oppenheimer simplifica considerablemente la ecuación de Schrödinger original, sin embargo, el término de interacción electrónica  $V_{ee}$  de la ecuación (2.4) sigue siendo muy complicado de describir debido a que los electrones están correlacionados entre sí. Los electrones con el mismo *spin* tratan de apartarse unos de otros como se obtiene de aplicar el principio de exclusión de Pauli. Esto produce una disminución en la energía total del sistema denominada energía de intercambio. Por otro lado, electrones con distinto *spin* tienden a repelerse debido a la interacción coulombiana. Este comportamiento resulta en una disminución de la energía del sistema, denominada energía de correlación. Esta correlación es la causante de que la función de onda de los electrones se vuelva muy compleja y dependiente de las posiciones dinámicas de los electrones y que, finalmente, no pueda obtenerse de manera exacta. De aquí surge la necesidad de efectuar nuevas aproximaciones. A continuación, se presenta uno de los primeros intentos por aproximar la función de onda del problema, presentado por Douglas Hartree [134] en el año 1928 y que sentaría las bases y daría lugar a una aproximación más precisa desarrollada por Vladimir Fock.

## 2.3 Aproximación de Hartree

Como se estableció anteriormente, la complejidad del problema radica en la descripción de la correlación entre los electrones. En primer lugar, vale aclarar que esta correlación no puede ser simplemente despreciada ya que la energía de interacción entre

dos electrones a una distancia cercana a  $1 \text{ \AA}$  es de alrededor de 14 eV, por lo que necesariamente debe hallarse una manera aproximada de representar dicha correlación.

En la aproximación de Hartree, se considera que cada electrón se mueve dentro de un campo efectivo generado por todos los núcleos y los electrones restantes. Por lo tanto, el complejo sistema multielectrónico y sus interacciones entre electrones, son reemplazados por un sistema mucho más simple y con un potencial esféricamente simétrico. De esta manera la interacción Coulombiana entre los electrones queda expresada como

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N v_i^H \quad (2.5)$$

donde  $v_i^H$  es el potencial de Hartree y es una representación del potencial promedio que experimenta el  $i$ -ésimo electrón debido a los electrones restantes. Luego, es posible escribir el hamiltoniano  $H$  del sistema de  $N$  partículas como la suma de  $N$  hamiltonianos  $h$  de partículas individuales

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (2.6)$$

Por su parte, la función de onda del sistema quedaría expresada como el producto de las funciones de onda de cada partícula

$$\Psi_H(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \psi(r_1\sigma_1)\psi(r_2\sigma_2)\dots\psi(r_N\sigma_N) \quad (2.7)$$

Esta aproximación tiene el significativo problema de no tener en cuenta la indistinguibilidad de los electrones ni su carácter fermiónico, es decir que la función de onda obtenida mediante esta aproximación no satisface el principio de exclusión de Pauli; por lo tanto, no existe la posibilidad de obtener el término correspondiente a la energía de intercambio en este modelo [132].

El principio de exclusión de Pauli, indica que toda partícula o sistema de partículas que tenga características fermiónicas, debe tener una función de onda electrónica antisimétrica, es decir, que debe cambiar de signo al intercambiar las coordenadas espaciales y de *spin* de cualquier par de electrones.

La inclusión de esta corrección al modelo de Hartree fue propuesta por Fock en el año 1930. Fock generalizó el modelo propuesto por Hartree añadiendo la naturaleza fermiónica de los electrones al modelo. Esta mejora a la aproximación de Hartree es



conocida como el método de Hartree-Fock.

## 2.4 Aproximación de Hartree- Fock

Con el objetivo de incluir el término de la energía de intercambio en el modelo de Hartree, Vladimir Fock [135] propuso construir la función de onda del sistema, utilizando una combinación lineal de las funciones de onda asociadas a cada electrón. La combinación lineal de las funciones de onda se obtiene a través de la utilización del determinante de Slater, lo cual garantiza generar funciones de onda antisimétricas. Para un sistema de  $N$  electrones la función de onda se construye de la siguiente manera

$$\Psi_{HF}(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1) & \psi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

donde  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  es el factor de normalización. La ecuación (2.8) también puede expresarse en forma compacta de la siguiente manera

$$\Psi_{HF}(r\sigma) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det|\psi(r\sigma)| \quad (2.9)$$

Una vez que se determina la función de onda del sistema, se obtiene la energía a través de un método variacional. Este método establece que el cociente de Rayleigh ( $R_C$ ) para una dada función de onda aproximada ( $\Psi_{HF}$ ), representa una cota superior a la energía real  $E_0$  del estado fundamental.

$$R_C = E_{HF}[\Psi_{HF}] = \frac{\langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle}{\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle} \quad (2.10)$$

Esto puede escribirse mediante la siguiente relación

$$E_{HF} \geq E_0 \quad (2.11)$$

De acuerdo a la inecuación anterior, la elección más acertada de los orbitales  $\psi_i(r, \sigma)$  para la construcción del determinante de Slater será aquella que minimice el funcional  $E[\Psi_{HF}]$ . Por lo tanto, la energía del estado fundamental puede ser

obtenida minimizando de manera iterativa dicho funcional. Este procedimiento es conocido como el teorema variacional.

Haciendo uso del teorema variacional, se dispone de un método para resolver el estado fundamental del sistema, partiendo de una función de onda aproximada (2.9), que luego se aproxima con la precisión que se quiera, convergiendo iterativamente a una función de onda más exacta.

Teniendo en cuenta que las funciones de onda (2.9) se encuentran normalizadas, es decir,

$$\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle = 1 \quad (2.12)$$

de la ecuación (2.10) se obtiene una expresión del valor esperado de la energía [136]:

$$E_{HF}[\Psi_{HF}] = \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.13)$$

donde

$$H_i = \int \psi_i^*(x) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(x) \right] \psi_i(x) dx \quad (2.14)$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(x_2) \psi_j(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.15)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(x_1) \psi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(x_2) \psi_j^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.16)$$

son la energía de la partícula aislada, la integral de Coulomb y la integral de intercambio, respectivamente. La última, aparece producto de la antisimetría de la función de onda. Además, se ha utilizado  $x = r\sigma$  para simplificar la notación.

Los valores obtenidos de la energía a través del funcional (2.14), dependen explícitamente de los orbitales, por lo tanto, es necesario minimizar el funcional a fin de obtener la energía del estado fundamental como lo establece la ecuación (2.11). La minimización del funcional de la energía, junto con la condición de normalización (2.12), conduce a las denominadas ecuaciones de Hartree-Fock [135]

$$\hat{f} \psi_i = \lambda_i \psi_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (2.17)$$

Estas  $N$  ecuaciones representan un sistema de ecuaciones de autovalores, con los multiplicadores de Lagrange  $\lambda_i$  actuando como autovalores del operador  $\hat{f}$ . El operador de Fock  $\hat{f}$ , es un operador efectivo para un electrón, definido como

$$\hat{f} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (2.18)$$

Los primeros dos términos del operador, representan la energía cinética de los electrones y la energía potencial debido a la atracción electrón-núcleo. El término  $V_{HF}$  es el potencial de Hartree-Fock y es el término correspondiente a la repulsión promedio que experimenta el  $i$ -ésimo electrón, debido a los restantes  $N - 1$  electrones.

$$V_{HF}(x_i) = \sum_j^N (\hat{J}_j(x_1) - \hat{K}_j(x_1)) \quad (2.19)$$

De manera análoga a (2.15) y (2.16), los términos  $\hat{J}_j(x_1)$  y  $\hat{K}_j(x_1)$  son el operador de Coulomb y el operador de intercambio. Explícitamente se los define como

$$\hat{J}_j(x_1) = \int |\psi_j(x_2)|^2 \frac{1}{r_{1,2}} dx_2 \quad (2.20)$$

$$\hat{K}_j(x_1)\psi_i(x_1) = \int \psi_j^*(x_2) \frac{1}{r_{1,2}} \psi_i(x_2) dx_2 \psi_j(x_1) \quad (2.21)$$

El primero, representa el potencial que experimenta un electrón en la posición  $x_1$  debido a la distribución de carga promedio de otro electrón en el orbital de *spin*  $\psi_j$ . Por otro lado, el segundo representa la contribución debida al intercambio electrónico en el potencial de H-F. Es importante aclarar que dicho término no tiene analogía clásica y se define únicamente a través del efecto que provoca al actuar sobre un orbital de *spin*.

Como puede apreciarse de las ecuaciones anteriores, el potencial de H-F es no local y depende de los orbitales. Es por esto que las ecuaciones de Hartree-Fock deben ser resueltas de manera autoconsistente.

Revisando detenidamente el método de Hartree-Fock, se observa que la energía de intercambio es tratada de manera exacta, pero, por el contrario, los efectos debido a la correlación electrónica son tenidos en cuenta a través del campo efectivo promedio generado por los restantes electrones del sistema. Esta aproximación en la correlación electrónica, produce una sobreestimación de la repulsión electrón-electrón.

Con el fin de mejorar la aproximación Hartree-Fock original, se han desarrollado diversas teorías [131,132]. Muchos de estos métodos, los denominados Métodos basados en la función de onda, son utilizados mayoritariamente en cálculos que involucran no más de 50 átomos, y que, si bien pueden ser bastante exactos, poseen un costo computacional muy alto a medida que se incrementa el número de electrones.

## 2.5 La Teoría del Funcional de la Densidad

Una alternativa de mayor eficiencia a los métodos basados en la función de onda, viene dada por la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) [137]. En este método, la magnitud central deja de ser la función de onda  $\Psi_{HF}(x_i)$ , siendo la densidad electrónica  $\rho(r)$  la incógnita del problema. Dicha teoría es la metodología más utilizada hoy en día para la realización de simulaciones de estructura electrónica y dinámica molecular.

El primer intento de resolver el hamiltoniano electrónico a través del uso de la densidad electrónica del sistema fue formulado por Thomas y Fermi en el año 1927 [138,139].

### 2.5.1 Modelo de Thomas-Fermi

El modelo de Thomas-Fermi (T-F), realiza una descripción del átomo basada en consideraciones estadísticas y lo trata como una distribución uniforme de electrones alrededor de un núcleo en un espacio de fase de seis dimensiones. Independientemente, Llewellyn Thomas y Enrico Fermi establecieron que la energía del sistema puede ser descrita a través de un funcional de la densidad electrónica [132]. La idea de obtener la energía a través de la densidad electrónica simplifica notablemente el problema de múltiples cuerpos, ya que la densidad electrónica depende solo de 3 coordenadas espaciales, mientras que la función de onda depende de  $3N$  coordenadas espaciales.

La idea del modelo, se basa en expresar la energía en función de la densidad electrónica. Para esto se divide el espacio en pequeños cubos volumen  $V = l^3$ , cada uno

de los cuales contiene un número fijo de electrones  $N$ , el cual puede variar cubo a cubo. Se asume también una independencia entre los electrones (considerados fermiones) de cada celda, como así también de las celdas entre sí.

Los niveles de energía de una partícula dentro de un pozo de potencial tridimensional infinito vienen dados por

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2}{8ml^2} R^2 \quad (2.22)$$

Si los números cuánticos  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  son grandes, es decir para valores grandes de  $R$ , el número de los diferentes niveles de energía menos o igual a  $\epsilon$  puede ser aproximado por el volumen de un octavo de una esfera de radio  $R$  en el espacio  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$ . Dicho número de niveles de energía puede ser expresado como

$$\Phi(\epsilon) = \frac{1}{8} \left( \frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left( \frac{8ml^2 \epsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.23)$$

Por otra parte, la cantidad de niveles de energía entre  $\epsilon$  y  $\epsilon + d\epsilon$  se define como

$$\begin{aligned} g(\epsilon) \Delta\epsilon &= \Phi(\epsilon + \delta\epsilon) - \Phi(\epsilon) \\ &= \frac{\pi}{4} \left( \frac{8ml^2}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \delta\epsilon + O(\delta\epsilon^2) \end{aligned} \quad (2.24)$$

donde la función  $g(\epsilon)$  representa la densidad de estados. Por definición, la energía de Fermi  $E_F$ , es el valor de energía ocupado más alto del sistema analizado, cuando se trabaja a una temperatura de 0 K; todos los niveles de energía por debajo de la energía de Fermi se encuentran ocupados, mientras que los niveles por encima de ese valor se encuentran vacíos. Por lo tanto, la probabilidad de que los estados estén ocupados viene dada por la siguiente función

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1, & \epsilon < E_F \\ 0, & \epsilon > E_F \end{cases}$$

Luego, la energía total de los electrones puede calcularse sumando la contribución de cada uno de los diferentes estados de energía, es decir

$$\begin{aligned}\Delta E &= 2 \int_0^{E_F} \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{8\pi}{5} \left( \frac{2ml^2}{h^2} \right)^{3/2} E_F^{5/2}\end{aligned}\quad (2.25)$$

donde se ha introducido el factor 2 debido a que cada electrón puede tener dos valores de *spin*, dando lugar al doble de estados energéticos. Por otra parte, la cantidad de electrones puede ser escrita en función de la energía de Fermi de la siguiente manera.

$$\begin{aligned}\Delta N &= 2 \int_0^{E_F} f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{8\pi}{3} \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 E_F^{3/2}\end{aligned}\quad (2.26)$$

Si se combinan las ecuaciones (2.25) y (2.26), se obtiene

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{3}{5} \Delta N E_F \\ &= \frac{3h^2}{10m} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} l^3 \left( \frac{\Delta N}{l^3} \right)^{5/3}\end{aligned}\quad (2.27)$$

Esta expresión relaciona la energía cinética de una celda con la densidad electrónica  $\rho(r) = \left( \frac{\Delta N}{\Delta V} \right) = \left( \frac{\Delta N}{l^3} \right)$  de la misma.

Al sumar las contribuciones de todos los cubos en los que se ha dividido el espacio, se obtiene una expresión para la energía cinética total del sistema en función de la densidad electrónica

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (2.28)$$

A la ecuación (2.28) se la suele denominar funcional de Thomas-Fermi para la energía cinética y puede apreciarse que es función de la densidad electrónica local. Si se le agregan las contribuciones debido a la repulsión electrón-electrón y a la atracción electrón-núcleo, se obtiene el funcional energía de la teoría de T-F para un átomo de carga nuclear  $Z$

$$E_{TF} = C_F \int \rho^{5/3}(r) d^3r - Z \int \frac{\rho(r)}{r} d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad (2.29)$$

La energía del estado fundamental en el modelo de T-F se obtiene a través del principio variacional, minimizando el funcional (2.29) con la densidad electrónica sujeta a la restricción

$$N = \int \rho(r) d^3r \quad (2.30)$$

La expresión obtenida para la energía, no es una aproximación muy confiable ni se acerca demasiado a la verdadera energía del sistema, ya que no son tenidos en cuenta los efectos debidos a la correlación ni al intercambio. Sin embargo, esta ecuación constituye el primer ejemplo de una expresión para la energía del sistema, expresada en su totalidad en función de la densidad electrónica. En otras palabras, el modelo de T-F abrió el camino a la elaboración de la Teoría del Funcional de la Densidad.

En un comienzo, el hecho de que la energía pudiera ser obtenida a partir de un principio variacional fue meramente una asunción. Sin embargo, la demostración matemática de esta afirmación llegaría 40 años después a partir de los trabajos realizados por Hohenberg y Kohn [140].

## 2.5.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

En 1964 Hohenberg y Kohn formularon dos teoremas con el fin de justificar el uso de la densidad electrónica como variable básica en la determinación de la energía total. De esta manera, dieron lugar al desarrollo de la actual teoría del Funcional de la Densidad [140].

Básicamente, el primer teorema establece una correspondencia uno a uno entre un potencial externo, la función de onda  $\Psi_e$  y la densidad electrónica  $\rho(r)$ , para el estado fundamental no degenerado de un gas de electrones. O viéndolo desde otro punto de vista, que la densidad electrónica define completamente el potencial, a menos de una constante. La energía del sistema  $E$  puede ser formulada como

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r) V_{ext} dr + F_{HK}[\rho(r)] \quad (2.31)$$

donde el término  $F_{HK}$  representa el funcional Hohenberg-Kohn y se define como la suma de la interacción entre los electrones  $E_{ee}$  y la energía cinética  $T_e$  de estos:

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (2.32)$$

Si se divide la interacción electrón-electrón en una parte no-clásica y la interacción Coulombiana, se obtiene

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.33)$$

Por otro lado, el segundo teorema de constituye la prueba de uno de los lemas adoptados en la teoría de T-F. Este teorema confirma que es adecuada la aplicación del principio variacional para la minimización de la energía con respecto a la densidad electrónica. Es decir, la energía del estado fundamental del sistema puede obtenerse mediante un método variacional y la densidad electrónica que minimiza dicha energía corresponde a la densidad real del sistema. Entonces, para una dada densidad electrónica arbitraria  $\rho^*(r) \geq 0$  y  $\int \rho^*(r) dr = N$ , el menor valor de energía  $E_0 = E[\rho(r)]$  corresponde a la energía real del sistema y está acotada superiormente por  $E[\rho^*(r)]$ .

$$E_0 = E[\rho(r)] \leq E[\rho^*(r)] \quad (2.34)$$

Esta relación implica que el estado fundamental obtenido mediante el funcional aproximado  $F_{HK}[\rho^*]$  representa un límite superior a la verdadera energía del estado fundamental del sistema. Este teorema garantiza la existencia de un funcional de la energía y asegura que tiene un mínimo para la densidad real, pero no predice ninguna forma explícita para él.

### 2.5.3 Ecuaciones de Kohn-Sham

Los teoremas de Hohenberg y Kohn demostraron que es posible obtener la energía total a partir de la densidad electrónica del estado fundamental (2.31), sin especificar de qué manera obtener el funcional  $F_{HK}[\rho]$  ni la densidad electrónica  $\rho(r)$ . Poco después de la publicación de los teoremas de Hohenberg y Kohn, en el año 1965, Kohn y Sham trabajaron en un método para aproximar el funcional  $F_{HK}$  [141].

El método de K-S se basa en representar la densidad real del estado fundamental a través de la densidad del estado fundamental de un sistema no-interactuante equivalente. La idea consiste, básicamente, en separar el término de la energía cinética  $T_e$  de la



ecuación (2.32) en dos partes, una correspondiente al sistema no interactuante  $T_s$  y otra desconocida  $T_c$ , la cual contiene la correlación producto de la interacción entre los electrones en el sistema real. Siguiendo esta idea, se puede reescribir el funcional  $F_{HK}$  como sigue

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.35)$$

donde  $E_{xc}[\rho]$  representa la energía de intercambio y correlación, y se define:

$$E_{xc}[\rho] = T_e[\rho] - T_s[\rho] + E_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.36)$$

Este término contiene la diferencia entre las energías cinéticas del sistema real y el sistema no interactuante y, además, incluye la información acerca de la parte no clásica de la repulsión interelectrónica  $J[\rho]$ . De esta manera, se tiene un problema equivalente de una sola partícula efectiva, donde los términos que se desconocen se han agrupado en un único término denominado de intercambio y correlación. Entonces, el problema a resolver pasa a ser encontrar la función de onda de una sola partícula por medio de estas ecuaciones equivalentes, cumpliendo la restricción de reproducir la densidad del sistema interactuante real. Esto conduce a las denominadas ecuaciones de K-S,

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (2.37)$$

donde el potencial efectivo  $V_{eff}(r)$  se relaciona con el potencial externo  $V_{ext}(r)$ , el potencial Coulombiano clásico y el potencial de intercambio y correlación  $V_{xc}(r)$  de la siguiente manera:

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad (2.38)$$

La densidad del sistema real  $\rho(r)$  puede ser expresada en términos de los orbitales de K-S,  $\varphi_i$ , como

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.39)$$

mientras que el potencial de intercambio y correlación viene dado por la derivada de la energía de intercambio y correlación (2.36), con respecto a la densidad

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.40)$$

Si se tiene en cuenta que el potencial efectivo depende de la densidad según la ecuación (2.38), las ecuaciones de K-S deben resolverse de manera autoconsistente. A continuación, se detalla procedimiento para la resolución del nuevo problema:

- 1- Se define densidad de prueba que se considere apropiada para comenzar.
- 2- Se introduce la densidad en la ecuación (2.38) y se calcula el potencial efectivo.
- 3- Con el valor de  $V_{eff}$  hallado, se calculan las autofunciones de la ecuación (2.37).
- 4- A través de la ecuación (2.39), se calcula un nuevo valor de densidad, utilizando las autofunciones obtenidas.
- 5- Se compara la nueva densidad con la densidad suministrada anteriormente utilizando criterios de convergencia.
- 6- Si no se satisfacen los criterios de convergencia, se vuelve al paso 2 con la nueva densidad hallada y se repite el procedimiento.

Si se conociera exactamente el funcional de intercambio y correlación (2.36), el método de K-S permitiría determinar de manera exacta el estado de fundamental de un sistema de múltiples cuerpos. Desafortunadamente no es posible describir exactamente este término, por lo que, encontrar cada vez mejores aproximaciones de este funcional, continúa siendo uno de los principales desafíos de la Teoría moderna del Funcional de la Densidad.

## 2.5.4 Funcional de intercambio y correlación

Para poder utilizar fructíferamente las ecuaciones de K-S, es necesario conocer explícitamente la forma del funcional de intercambio y correlación (2.36). Desde la creación de la Teoría del Funcional de la Densidad, se han desarrollado distintas aproximaciones con el fin de mejorar la fidelidad de este término. Dentro del área de la Física de Materia Condensada, unas de las más utilizadas son la Aproximación de la Densidad Local (LDA por sus siglas en inglés) y la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA por sus siglas en inglés).

### 2.5.4.1. Aproximación de la Densidad Local

La aproximación LDA fue la primera aproximación del funcional de intercambio y correlación, propuesta por Hohenberg y Kohnen el año 1964 [140]. Esta aproximación asume que la energía de intercambio y correlación, puede ser obtenida aproximando de manera local la densidad del sistema no homogéneo con la densidad correspondiente para un gas homogéneo de electrones

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (2.41)$$

donde  $\epsilon_{xc}(\rho(r))$  representa la energía de correlación del gas homogéneo de electrones. El término  $\epsilon_{xc}(\rho(r))$  puede ser expresado como una suma de las contribuciones debidas al intercambio y a la correlación.

$$\epsilon_{xc}(\rho(r)) = \epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r)) \quad (2.42)$$

El término correspondiente al intercambio puede ser expresado como

$$\epsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(r)}{\pi}} \quad (2.43)$$

En cambio, para el término correspondiente a la correlación  $\epsilon_c(\rho(r))$  no hay una expresión explícita. Sin embargo, existen cálculos utilizando el método Monte Carlo para el gas homogéneo de electrones, que pueden parametrizarse para ser utilizados en DFT. A primera vista, puede parecer una aproximación poco cercana a la realidad, no obstante, el método LDA ha sido muy utilizado en el campo de la Física del Estado Sólido y regularmente conduce a resultados de una gran exactitud. Es importante remarcar que los resultados obtenidos generalmente disminuyen su fiabilidad a medida que aumenta la inhomogeneidad del sistema, como sucede en los sistemas compuestos por pocos átomos o moléculas. Es común que en la aproximación LDA las energías resulten sobrestimadas y, por consiguiente, las distancias de enlace, subestimadas. Sin embargo, este método constituye la base de prácticamente todos los funcionales de intercambio y correlación que hoy en día se utilizan.

### 2.5.4.2 Aproximación del Gradiente Generalizado

Como se vio anteriormente, en la aproximación LDA se asume que los efectos de correlación e intercambio son locales; es decir, que solo dependen del valor de la densidad electrónica en cada punto. Una manera de mejorar esta aproximación consiste en introducir información acerca de cómo varía la densidad alrededor de cada punto. Para lograr esto, es necesario considerar el comportamiento del gradiente de la densidad y no únicamente la densidad

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (2.44)$$

Luego, se prosigue de manera similar a la aproximación anterior: el funcional se divide en una parte debida al intercambio  $E_{exc}^{GGA}$  y otra debida a la correlación  $E_c^{GGA}$  y se las trata de manera separada.

Existen varios tipos de aproximaciones del tipo GGA y pueden ser clasificadas en dos grupos principales según el tipo de información que utilizan para realizar las aproximaciones. Por un lado, se tiene las aproximaciones que parten de principios físicos (como es el caso de PBE) y por otro lado aquellas que utilizan parámetros obtenidos a través de datos experimentales (como los funcionales B3LYP) [142,143]. Los funcionales obtenidos con la aproximación GGA usualmente muestran mejores resultados en las predicciones para las longitudes de enlace y para la constante de red; sin embargo, en algunas estructuras los resultados conseguidos mediante el método LDA, suelen ser más precisos que aquellos logrados con esta aproximación.

## 2.6 Método computacional

La computación en la Ciencia de Materiales es una herramienta muy útil en el desarrollo de nuevos materiales, procesos y equipamientos para el campo de la industria. Las ventajas que presenta su utilización, son varias. Por un lado, permite minimizar el número de experimentos y de evaluación de prototipos, lo que conlleva a una reducción en el tiempo de desarrollo y una disminución en el costo de fabricación de los mismos [144]. Otra ventaja radica en que los cálculos computacionales pueden simular con

relativa facilidad condiciones muy complicadas de reproducir en el laboratorio, tales como altas temperatura, alta presión, exposición a radiaciones nuclear y campos magnéticos ultra fuertes.

Las simulaciones computacionales pueden ser útiles, además, para investigar procesos que hoy por hoy no se conocen métodos para ser observados experimentalmente, como por ejemplo la distribución espacial y la estructura electrónica de los electrones junto con su evolución temporal, un fenómeno que puede ser simulado en detalle a través del cálculo de las bandas de energía. Muchas técnicas computacionales han probado ser efectivas prediciendo las propiedades físicas de los materiales reales.

Usualmente, los resultados obtenidos a través de una simulación son contrastados con resultados experimentales, incentivando así una mejora en los modelos computacionales. De esta manera los modelos son perfeccionados continuamente, disminuyendo las discrepancias entre los resultados de las simulaciones y los resultados experimentales. Este hecho permite tener un modelo cada vez más confiable y así adentrarse en cálculos que traspasen el límite experimental.

La Ciencia Computacional de Materiales ha hecho grandes avances en los últimos años y se ha convertido en una gran herramienta predictiva. Sus logros han teniendo gran impacto, favoreciendo el desarrollo de programas para estudiar materiales de aplicación directa en la industria [145]. Este progreso es particularmente llamativo en los métodos ab-initio [146-148], como por ejemplo el método DFT utilizado en este trabajo. Es importante recordar, que este desarrollo no sería posible sin una continua y consciente mejora en los algoritmos utilizados y, principalmente, en el hardware.

La Ciencia Computacional de Materiales, basa sus objetivos en tres principios:

1. Lograr un mayor entendimiento a escala atómica de los materiales.
2. Interpretar fehacientemente los datos experimentales.
3. Predecir adecuadamente las propiedades físicas y químicas de los materiales.

La ciencia computacional puede dividirse en tres grupos, de acuerdo a los diferentes métodos para simular el comportamiento de los materiales. Estos son los métodos ab-initio, aproximaciones cuasiclásicas con campos de fuerzas y métodos denominados semiempíricos.

Por definición, los métodos ab-initio se basan únicamente en leyes fundamentales de la física y no se les adiciona información específica del sistema a simular.

Por el contrario, los métodos cuasiclásicos utilizan potenciales de interacción para describir la forma en que los átomos se relacionan. Es natural imaginar que, en el desarrollo de estos métodos, siempre existe un compromiso entre la eficiencia computacional y la precisión de los resultados. Los métodos semiempíricos, buscan lograr un equilibrio entre la precisión de los métodos de estructura electrónica y la eficiencia computacional de los métodos de campos de fuerza parametrizados. Ejemplos de esta clase de aproximación son la teoría de *tight-binding* y *embedded-atom*.

A continuación, se desarrollan los elementos básicos para entender el modelo utilizado en las simulaciones de este trabajo.

### 2.6.1 Redes cristalinas y espacio recíproco

Un material sólido consiste en una serie de átomos ordenados periódicamente con posiciones relativas aproximadamente fijas. Esta característica es la que los distingue de los materiales fluidos. Poseen de una gran cantidad de electrones y núcleos iónicos por  $\text{cm}^3$ , aproximadamente del orden de  $10^{24}$ .

En principio, para poder construir el hamiltoniano de K-S (2.37), sería necesario especificar todas esas posiciones y momentos de cada partícula. Debido a la simetría periódica de la red cristalina, el problema puede ser reducido notablemente, especificando únicamente las posiciones de los electrones y núcleos iónicos que están contenidos dentro de la celda unidad, la unidad de repetición que recrea el cristal en su totalidad [149]. Si se especifican las posiciones, tipos de átomos y se definen las reglas para replicar la celda unidad, el cristal estará totalmente determinado.

Las posiciones y tipos de átomos dentro de la celda unidad se las denominan base, mientras que, al conjunto de traslaciones para replicarla y generar el cristal, se lo denomina red de Bravais. Además de las traslaciones, otras operaciones de simetría como rotaciones pueden ser definidas en un cristal.

El conjunto de todas las traslaciones forma una red en el espacio, en la cual cada traslación puede ser escrita como la suma de múltiplos enteros de los denominados vectores primitivos

$$\vec{T} = i_1\vec{a}_1 + i_2\vec{a}_2 + i_3\vec{a}_3 \quad (2.45)$$

donde los  $i_i$  toman valores enteros y los  $\vec{a}_i$  representan los vectores directores. Las posiciones de los átomos dentro de la celda unidad pueden ser descritas entonces, en función de estos vectores primitivos.

La celda unidad de un cristal puede no ser única y pueden existir diferentes unidades fundamentales que al aplicarle un conjunto de traslaciones recreen igualmente bien la forma tridimensional del cristal. A la celda unidad de menor volumen se la denomina celda primitiva. Dentro de esta categoría se encuentra la celda de Wigner-Seitz; ésta se define para un punto dado de la red de Bravais como el espacio que se encuentra más cercano a ese punto que a cualquier otro perteneciente a una dada red.

Dado que la red es un sistema periódico, es de gran utilidad aplicarle la transformada de Fourier. El espacio definido por la transformada de Fourier suele denominarse espacio recíproco mientras que al conjunto de vectores primitivos en el espacio recíproco se los conoce como vectores recíprocos. Los vectores recíprocos  $\vec{b}_i$  y los vectores primitivos  $\vec{a}_i$  satisfacen la siguiente relación.

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.46)$$

Análogamente al concepto de red de Bravais en el espacio real, existe el concepto de red recíproca en el espacio recíproco, pudiéndose alcanzar cada punto de esta mediante traslaciones definidas en términos de los vectores recíprocos. Luego, cualquier traslación en el espacio recíproco puede denotarse en términos de los vectores recíprocos:

$$\vec{G} = i_1\vec{b}_1 + i_2\vec{b}_2 + i_3\vec{b}_3 \quad (2.47)$$

donde  $i_i$  toman valores enteros. Continuando la analogía, puede definirse el concepto de primera zona de Brillouin, como el equivalente a la celda de Wigner-Seitz pero perteneciente al espacio recíproco.

## 2.6.2 Teorema de Bloch

El teorema de Bloch establece que las funciones de onda de un electrón  $\psi_{j,\vec{K}}$  dentro de un potencial periódico, pueden expresarse como el producto de una parte periódica  $\mu_j(\vec{r})$  que contiene la periodicidad del potencial y una fase  $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$

$$\psi_{j,\vec{K}}(\vec{r}) = \mu_j(\vec{r})e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (2.48)$$

donde el subíndice  $j$ , número de banda, solo puede tomar valores enteros. Dado que el potencial es generado por los mismos átomos del material, la periodicidad del potencial es la misma que la de la red.

El vector  $\vec{K}$ , que es el vector de onda, varía entre valores continuos y se utiliza en la primera zona de Brillouin. Debido a que  $\mu_j(\vec{r})$  tiene la misma periodicidad que la red real o red directa, puede ser expresado en términos de un conjunto discreto de ondas planas, con vectores de onda  $\vec{G}$ , pertenecientes al espacio recíproco

$$\mu_j(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.49)$$

siendo  $c_{j,\vec{G}}$  los coeficientes de la onda plana. La ecuación anterior pone en evidencia que la función de onda de un electrón (2.48) puede expandirse en una combinación lineal de ondas planas. Luego, puede reescribirse como

$$\psi_{j,\vec{K}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{G}+\vec{K}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (2.50)$$

Las ondas planas constituyen una de las maneras más simple a la hora de representar funciones de onda. Forman una base completa, independientemente del tipo de cristal y tratan a todo el espacio de manera equitativa, en contraste con otras bases de funciones localizadas que dependan de las posiciones de los iones.

## 2.6.3 Representación de las ecuaciones de K-S mediante ondas planas

Como se mencionó en la sección anterior, utilizar un conjunto de ondas planas para expandir las funciones de onda electrónicas en sistemas periódicos, facilita el manejo



matemático y conduce a una formulación simple de las ecuaciones de K-S. Basándose en el teorema de Blöch, puede expresarse el potencial de K-S (2.38) de la siguiente manera

$$v_{eff}(\vec{r}) = \sum_G \tilde{v}_{eff}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.51)$$

donde  $\tilde{v}_{eff}(\vec{G})$  representa la transformada de Fourier del potencial. Combinando la ecuación (2.51) y la expresión para las funciones de onda electrónicas (2.50), pueden reescribirse las ecuaciones de K-S (2.37) de la siguiente manera

$$\sum_{\vec{G}'} \left[ \frac{1}{2} |\vec{K} + \vec{G}'|^2 \delta_{G,G'} + \tilde{v}_{ext}(\vec{G} - \vec{G}') + \tilde{v}_H(\vec{G} - \vec{G}') + \tilde{v}_x(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{j,\vec{K}+\vec{G}'} = \epsilon_i(\vec{K}) c_{j,\vec{K}+\vec{G}} \quad (2.52)$$

en donde se aprecia que la energía cinética es diagonal. El potencial efectivo fue dividido en las contribuciones debidas al potencial externo, el potencial de Hartree y el potencial de intercambio respectivamente.

Para realizar un cálculo exacto de la ecuación (2.52), a priori, es necesario contar con infinitas ondas planas. En la mayoría de los casos no todas las ondas planas de la base poseen un peso significativo en la descripción las funciones de onda y comúnmente las ondas planas con menor energía son las más relevantes. Esto permite que sea posible establecer un límite superior para la energía cinética de dichas ondas. A este límite se lo denomina Energía de Corte y se define como

$$\frac{1}{2} |\vec{K} + \vec{G}| < E_{cut} \quad (2.53)$$

Este concepto es otra clara ventaja que se obtiene al expandir las funciones de onda en una base de ondas planas, dado que la precisión del cálculo puede incrementarse arbitrariamente incrementando el valor de  $E_{cut}$ . Esta simplicidad en el aumento de la precisión de los cálculos, no se reproduce en otras bases formadas por funciones localizadas.

Dicho esto, es importante aclarar que la principal desventaja al utilizar ondas planas, radica en su baja eficiencia a la hora de describir funciones de onda con una pronunciada curvatura, como sucede en las regiones cercanas a los núcleos. Trabajar en estas regiones requiere un número muy elevado de ondas planas para poder hacerlo con precisión y esto transforma a este método computacionalmente ineficiente. En la sección

2.6.5 se detalla una solución a este inconveniente y se introduce el concepto de pseudopotencial.

## 2.6.4 Puntos K

Del teorema de Blöch se desprende que cualquier integral sobre un sistema periódico con extensión infinita puede ser reemplazada por una integral en el espacio recíproco sobre la primera zona de Brillouin. Esta simplificación no es suficiente porque aún deben calcularse las funciones periódicas en un número infinito de puntos en el espacio recíproco, los denominados puntos K.

Si se tiene en cuenta que las funciones de onda en el espacio recíproco no cambian apreciablemente en pequeñas distancias, es posible reemplazar las integrales por sumatorias sobre un número suficientemente grande, aunque finito, de puntos K. Entonces, para una función  $f(\vec{r})$  cualquiera, puede aproximarse la integral en el espacio K de su transformada de Fourier mediante una sumatoria discreta de la siguiente manera

$$\int_{BZ} F(K) dK = \frac{1}{\Omega} \sum_j \omega_j F(K_j) \quad (2.54)$$

donde  $F(K)$  es la transformada de Fourier de  $f(\vec{r})$ ,  $\Omega$  el volumen de la celda y  $\omega_j$  es un factor de peso.

Para conocer el número necesario de puntos K para un cálculo lo suficientemente preciso, se debe calcular la energía total del sistema y buscar el mínimo de este valor para diferentes números de puntos K. También es necesario llevar a cabo una cuidadosa selección de la posición de los puntos K dentro de la zona de Brillouin, dado que una elección ineficiente conduciría a una descripción mala del sistema o aumentaría el costo computacional del cálculo de manera significativa. Se conocen distintas aproximaciones para conocer el conjunto óptimo de puntos K [150,151]. En este trabajo se optó por utilizar el método Monkhorst-Pack [152], en donde los puntos K son distribuidos homogéneamente en las filas y columnas, siguiendo la forma de la zona de Brillouin. Comúnmente se utilizan operaciones de simetría con el fin de reducir aún más el número de puntos K, limitándose de esta manera solo a aquellos contenidos dentro de la zona de Brillouin irreducible. Al utilizar este nuevo conjunto de puntos K, es necesario ajustar los valores de los factores de peso  $\omega_j$ , del mismo modo que deben ser tenidos en cuenta para

calcular las integrales (2.54). Esta última operación resulta en una reducción considerable del costo computacional, ya que al utilizar una menor cantidad de puntos  $K$ , la cantidad de términos en las sumatorias se reduce notablemente.

## 2.6.5 Aproximación del Pseudopotencial

Al trabajar en física atómica o molecular, es común clasificar los electrones en la materia en dos clases principales: electrones nucleares, los que se hallan en orbitales cerrados y cercanos al núcleo, y los electrones de valencia, los cuales se sitúan más alejados del núcleo y comúnmente cumplen un rol primordial en la combinación atómica.

Como se mencionó anteriormente, describir las funciones de onda de los electrones más cercanos al núcleo, no es computacionalmente eficiente ya que sería necesaria una gran cantidad de ondas planas para lograr describir fielmente las oscilaciones en dicha región. Esto resulta en que realizar un cálculo donde se consideren todos los electrones del sistema, volvería el método altamente ineficiente debido a su elevado costo computacional. Sin embargo, es útil tener en cuenta dos cuestiones. Por un lado, la mayoría de las propiedades físicas de los sólidos dependen de forma casi exclusiva de los electrones de valencia. Y por el otro lado, la estructura de los electrones nucleares permanece prácticamente inalterada en la mayoría de los procesos. Es por eso, que se decidió utilizar un método aproximado para trabajar eficientemente con ondas planas: la aproximación del pseudopotencial [153,154].

Esta aproximación básicamente reemplaza el fuerte potencial iónico de los átomos  $v_{ion}(\vec{r})$  por un pseudopotencial más débil  $v_{ion}^{PS}(\vec{r})$  en la región nuclear, pero tal que sean similares a grandes distancias. Las pseudofunciones de onda  $\psi^{PS}(\vec{r})$  y las verdaderas funciones de onda  $\psi^{AE}(\vec{r})$  del sistema son idénticas a partir de una distancia  $r_c$  del núcleo atómico, delimitando una esfera con un radio de corte determinado. En la parte interior de dicha esfera las pseudofunciones son mucho más suaves que las funciones de onda reales, por lo que pasa a requerirse una cantidad sensiblemente menor de ondas planas al momento de trabajar con el sistema [155]. En la Figura 2.1 se muestra esquemáticamente el concepto de la aproximación del Pseudopotencial.

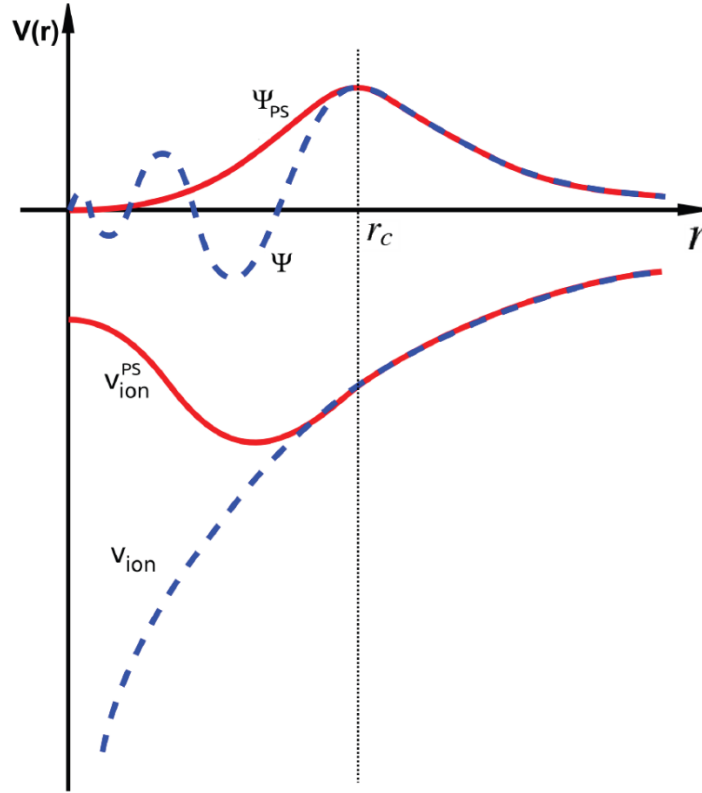


Figura 2.1: Representación esquemática de un pseudopotencial,  $v_{ion}^{PS}$ , y un potencial efectivo real,  $v_{ion}$ . Conjuntamente se aprecian la función de onda real,  $\psi$ , y la pseudofunción de onda,  $\psi^{PS}$ . Se observa que, a partir de una distancia mayor al radio de corte,  $r_c$ , tanto las funciones reales como las pseudofunciones convergen.

La mayoría de los pseudopotenciales utilizados en DFT son generados a partir de la resolución autoconsistente de la ecuación Schrödinger y teniendo en cuenta la totalidad de los electrones del sistema [156]:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + v_H(\vec{r}) + v_{exc}(\vec{r}) \right] \psi_l^{AE}(\vec{r}) = \epsilon_l \psi_l^{AE}(\vec{r}) \quad (2.55)$$

Los términos  $v_H(\vec{r})$  y  $v_{exc}(\vec{r})$  son los potenciales de Hartree y de correlación, respectivamente, mientras que  $\psi_l^{AE}$  es la función de onda para el sistema real (*All Electrons*) cuya componente de momento angular es  $l$ . La construcción de los pseudopotenciales suele realizarse respetando cuatro condiciones:

1. El pseudopotencial debe reproducir los autovalores del sistema que se obtendrían en el caso de no usar la aproximación, es decir, conteniendo todos los electrones.

2. La pseudofunción de onda  $\psi_l^{PS}(\vec{r})$ , después de la normalización, debe ser idéntica a la función de onda verdadera  $\psi_l^{AE}(\vec{r})$  fuera del radio de carozo iónico elegido,  $r_c$ .

3. Las integrales desde 0 hasta  $r_c$  de la función de onda real y la pseudofunción de onda deben coincidir, al mismo tiempo que deben satisfacer la condición de normalización

$$\int_0^\infty |\psi_l^{PS}(\vec{r})|^2 dr = \int_0^\infty |\psi_l^{AE}(\vec{r})|^2 dr = 1 \quad (2.56)$$

4. La función de onda real, de la pseudofunción de onda y sus dos primeras derivadas respecto a  $r$ , deben ser continuas en  $r_c$ .

Como se observa de las condiciones anteriores, existe una gran libertad a la hora de definir las pseudoautofunciones y, además, que la construcción del pseudopotencial no es única. Una vez que es creada la pseudoautofunción, se prosigue a obtener el pseudopotencial iónico invirtiendo la ecuación (2.55)

$$v_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = \epsilon_l - v_H^{PS}(\vec{r}) - v_{exc}^{PS}(\vec{r}) - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\psi_l^{PS}(\vec{r})} \frac{d^2}{dr^2} \psi_l^{PS}(\vec{r}) \quad (2.57)$$

donde los términos  $v_H^{PS}(\vec{r})$  y  $v_{exc}^{PS}(\vec{r})$  se calculan a través de las pseudoautofunciones.

Es natural imaginar que el hecho de que exista tal libertad en la construcción de los pseudopotenciales, ha derivado en muchos y diversos métodos de construirlos. Este trabajo utiliza el método PAW, desarrollado por Peter E. Blöch, y sus características principales se detallan a continuación [157].

## 2.6.6 Ondas planas y método PAW

Como se ha mencionado en las secciones anteriores, las ondas planas resultantes al resolver un gas homogéneo de electrones, constituyen funciones muy apropiadas matemáticamente hablando. Forman un conjunto universal, ortonormal y completo. A la hora de representar los orbitales atómicos del cristal, cada orbital cristalino resulta simplemente de la combinación lineal de ondas planas que difieren en los vectores  $\vec{G}$  de la red recíproca:

$$\psi(\vec{K}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a(\vec{K}, \vec{G}) e^{i(\vec{K}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.58)$$

Además, las ecuaciones para determinar los coeficientes de la expansión  $a(\vec{K}, \vec{G})$  adoptan expresiones llamativamente simples. Sin embargo, y como se explicó con anterioridad, estas funciones encuentran dificultades a la hora de describir los electrones nucleares. Las ondas planas resultan, por lo tanto, especialmente adecuadas siempre y cuando se las combine con pseudopotenciales.

Una opción para describir las zonas abruptas internas manteniendo la capacidad de las ondas planas para describir estados deslocalizados y los de valencia, es el uso del método PAW (*Projector Augmented Wave*). Este método fue desarrollado por Blöchl en 1994 [157] y utiliza de manera indirecta la ventaja de los pseudopotenciales.

El método PAW se considera como un método de pseudopotenciales, con la salvedad de que el pseudopotencial se adapta al entorno electrónico, instantáneamente. Esto se debe a que el método PAW incluye todos los electrones y utiliza su pseudopotencial interno sólo en el cálculo y como una cantidad auxiliar, pero con un significado físico especial. De esta manera, el pseudopotencial se genera durante el proceso de cálculo, en el ámbito de un esquema de onda aumentada con todos los electrones. Una ventaja importante radica en que, de esta manera, se evita el problema de la transferibilidad de la teoría de pseudopotenciales; o dicho en otras palabras, el pseudopotencial es capaz de reproducir adecuadamente el comportamiento electrónico de un átomo independientemente del sistema del cual esté formando parte. Matemáticamente, PAW utiliza una transformación de las funciones de onda verdaderas en funciones de onda auxiliares y numéricamente convenientes, sujetas a una expansión en ondas planas de convergencia rápida.

El método PAW permite la utilización de pseudofunciones de onda muy suaves, facilitando la realización de los cálculos con gran eficiencia computacional, favoreciendo así el estudio de elementos pertenecientes a la primera columna de la Tabla Periódica, elementos de transición y tierras raras, por ejemplo. La implementación del método PAW utilizado en esta Tesis está basado en el código VASP [157-159].

## 2.6.7 Interacción de van der Waals

Es sabido que los métodos de DFT que se utilizan habitualmente, no describen con exactitud las interacciones de dispersión. Tanto los pseudopotenciales LDA como GGA no tienen en cuenta las interacciones de van der Waals (vdW), es por eso que se ha buscado un método para poder considerar dichas interacciones a la hora de realizar los cálculos. La solución radica en agregar un término a la energía obtenida mediante el cálculo de DFT, correspondiente a la energía dispersiva. La interacción de vdW clásica entre dos átomos puede expresarse de la siguiente manera

$$E \propto -\frac{1}{r^6} \quad (2.59)$$

Donde  $r$  es la separación interatómica y cuya proporcionalidad está dada por una constante que depende de las características del material. Esta relación puede extenderse a cualquier número de cuerpos, donde la interacción final será la suma las interacciones intermoleculares de cada par de átomos involucrados. Vale observar que el potencial diverge para  $r = 0$ . Esta divergencia puede ser resuelta multiplicando la ecuación (2.59) por una función de amortiguación, buscando que la función resultante mantenga su asíntota cuando  $r \rightarrow \infty$  pero que no diverja cuando  $r = 0$ .

La solución a este problema, propuesta por Stefan Grimme, consiste en agregar un potencial interatómico a la energía total [160]. Este método, denominado DFT-D2, consiste en una corrección empírica cuya expresión toma la forma

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{(R_{ij})^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (2.60)$$

donde  $N$  es el número de átomos del sistema,  $R_{ij}$  es la distancia interatómica entre el  $i$ -ésimo y  $j$ -ésimo átomo,  $C_6^{ij}$  es el coeficiente de dispersión para el par de átomos  $ij$ ,  $f_{dmp}(R_{ij})$  es la función amortiguación y  $s_6$  es un parámetro de escala que depende de cada versión de GGA. Además, a la función amortiguación se la expresa como sigue:

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r - 1)}} \quad (2.61)$$

donde  $R_r$  es la suma de los radios de vdW y  $d$  es un parámetro de corrección de dispersión.

Por otro lado, los coeficientes  $C_6^{ij}$  se definen como:

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad (2.62)$$

Las constantes  $C_6^i$  son empíricas y se encuentran tabuladas para cada elemento de la tabla periódica. Es mediante esta manera, que se introduce el empirismo en la expresión de la energía.

El método DFT-D2 logra una buena precisión en sistemas que son bien descritos por potenciales PBE y en aquellos en que las interacciones de van der Waals no afectan de manera significativa. Además, logra un compromiso aceptable entre los costos computacionales y la exactitud del resultado, pudiendo ser utilizado también cálculos en sólidos y sistemas extendidos. El buen desempeño de este método, radica en que consigue modelar distintos funcionales específicos con la fórmula de energía de dispersión propuesta, evitando gran parte de los errores que pudieran surgir en la región de distancias interatómicas, zona donde la contribución de la corrección de dispersión no puede despreciarse.

## 2.7 VASP

El programa VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) fue desarrollado por el grupo del profesor J. Hafner. VASP aplica la teoría de DFT a sistemas periódicos, utilizando ondas planas y pseudopotenciales del tipo ultrasuaves (PAW, incluido entre ellos), con el fin de reducir el número de ondas planas necesarias para el cálculo y relajando la restricción de la conservación de la normalización (2.57) en las pseudofunciones de onda.

Primeramente, las ecuaciones de K-S (2.37) son resueltas de manera autoconsistente, se realiza una diagonalización iterativa de las matrices y se lo combina con un mezclado de densidad de carga del tipo Broyden/Pulay. Este método de mezclado



consiste básicamente en la actualización eficiente de los parámetros de las funciones de onda en cada iteración del cálculo, con el objetivo de acelerar el proceso de convergencia. Se basa en la combinación de los métodos de Broyden y de Pulay, desarrollados de forma independiente en 1965 y 1982, respectivamente [161,162]. La utilización conjunta de estas dos técnicas, vuelve al código muy eficiente en especial para sistemas que involucran metales de transición, que presentan una estructura de bandas compleja alrededor del nivel de Fermi. El programa permite, además, calcular la fuerza que actúa sobre los átomos y utilizar esta magnitud para relajar la geometría del sistema. El Gradiente Generalizado (detallado en la sección 2.5.4) de Perdew y Wang, es utilizado para aproximar el funcional de intercambio y correlación, debido a que conducen a una buena descripción de las energías de enlace.

La mayor parte de los algoritmos implementados en VASP utilizan un esquema iterativo de diagonalización de matrices. Estos están basados en el esquema de gradiente conjugado o en un esquema de minimización residual. Brevemente, el funcionamiento de estos algoritmos es el siguiente: se calcula el estado electrónico fundamental para una dada geometría; luego, se calculan las fuerzas y entonces, basados en las fuerzas, se predice una nueva geometría. Al igual que con la mayoría de los métodos iterativos, estos pasos se repiten hasta que se logre el criterio de convergencia. Un criterio común, es analizar la diferencia entre las energías obtenidas entre ciclos consecutivos deteniéndose el programa cuando esta diferencia es menor a  $10^{-4}$  eV.

Las ondas planas se utilizan como conjunto de funciones base, reemplazando la parte más cercana al núcleo de los átomos por un pseudopotencial ultra suave y permitiendo un descenso significativo del costo computacional del algoritmo. El hamiltoniano se determina por partes, tanto en el espacio recíproco como en el espacio directo. Se utilizan algoritmos del tipo *Fast Fourier Transformations* (FFT) para alternar entre el espacio real y el recíproco. Esto permite disminuir el número de ondas planas y así utilizar diagonalizaciones parciales.

El uso de un esquema tipo Broyden/Pulay para la convergencia en cálculos autoconsistentes del Funcional de la Densidad, permite la combinación lineal de dos o más densidades de carga; lo que puede representar importantes beneficios computacionales. El número de puntos K utilizados para mapear la parte irreducible de la zona de Brillouin es importante para la integración precisa de las propiedades calculadas

en el espacio recíproco. En nuestro caso el muestreo de puntos  $K$  se llevó a cabo utilizando el método de Monkhorst-Pack.

Desde el punto de vista computacional, todos los cálculos durante las iteraciones son guardados en memoria, por lo que es necesario para la implementación de VASP una gran cantidad de espacio libre en la memoria, así como también un buen ancho de banda en la comunicación entre la memoria y el procesador.

## 2.8 Herramientas para el análisis de resultados

El paquete VASP no provee herramientas para el análisis de las simulaciones de dinámica molecular o análisis detallado de la estructura electrónica del sistema estudiado. Sin embargo, es el mismo programa el que facilita la suficiente información en los archivos de salida, para evaluar el sistema y sus propiedades con gran detalle. Se utilizan programas de visualización comunes y planillas de datos a fin de realizar cálculos elementales. En esta sección se presenta una breve introducción a las propiedades analizadas en los sistemas consideradas en este trabajo. Si se desea obtener una descripción más detallada de las propiedades electrónicas, ésta puede encontrarse en el libro de Hoffmann [163].

### 2.8.1 Propiedades electrónicas

Los cálculos DFT, básicamente son cálculos de la energía total del sistema, es decir, que el resultado que uno obtiene es la energía total  $E_0$  del estado fundamental del sistema. Como se describe en la sección (2.5.3), los orbitales de K-S se introducen como una aproximación práctica y con el fin de obtener la energía electrónica del sistema. En esta tesis las autofunciones de K-S han sido utilizadas para analizar la estructura electrónica del sistema en términos de la densidad de estados totales (DOS) y proyectadas (PDOS).

## 2.8.2 Densidad de Estados

La densidad de estados (DOS), como su nombre lo indica, representa la cantidad de estados cuánticos presentes en un intervalo de energía. En sistemas cuánticos infinitos, las energías que puede tomar el sistema forman un continuo, y, por lo tanto, la densidad de estados también forma una distribución continua. La densidad de estados, puede pensarse como el equivalente en la Física del Estado Sólido para el diagrama de energía de los orbitales moleculares. En el caso de las moléculas uno puede, en principio, aislar cada orbital distinguiendo los orbitales del núcleo y los orbitales más externos, los cuales intervienen en la estructura molecular. Sin embargo, no existe manera de realizar este procedimiento cuando el número de orbitales es infinito y estos orbitales se encuentran confinados en un pequeño intervalo de energía. Es por eso que la utilización de la densidad de estados, se vuelve relevante para estos casos.

Una estrategia a adoptar, es la de agrupar conjuntos de orbitales cristalinos en lugar de considerarlos de manera aislada. Existen muchas maneras de realizar este agrupamiento. El concepto de bandas de energía, es muy utilizado y consiste básicamente en contar la cantidad de puntos  $K$  en un pequeño intervalo de energía  $E + dE$ . Una forma alternativa de realizar el agrupamiento, es contar la cantidad de orbitales cristalinos que se encuentran en un dado intervalo de energía. Esta cantidad se denomina densidad de estados (DOS) y se define como la suma de todas las bandas de energía posibles en la primera zona de Brillouin.

La DOS brinda información sobre el número de niveles de energía de un electrón en función de la energía. Entonces, se define de manera tal que el producto  $DOS(E)dE$  denote el número de niveles de energía en el intervalo infinitesimal entre  $E$  y  $E + dE$ . La densidad de estados total para la energía  $E$  se expresa como:

$$DOS(E) = \sum_{\alpha} \delta(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.63)$$

donde  $\epsilon_{\alpha}$  denota la energía del nivel de un electrón. Realizando una integral de  $DOS(E)$  sobre el intervalo  $[E_1, E_2]$ , se obtiene como resultado el número de estados de un electrón en dicho intervalo.

Luego, resulta sencillo comprender las siguientes afirmaciones: la curva de DOS cuenta niveles; la integral de la curva DOS hasta el nivel de Fermi es el número total de

orbitales moleculares ocupados y multiplicado por dos, es el número total de electrones. Por lo tanto, las curvas de DOS muestran la distribución de los electrones en la energía.

En el caso de que existan dos bandas separadas por un espacio energético, denominado *bandgap*, la densidad de estados en este espacio es cero y representa una zona prohibida. Puede suceder que la separación entre la banda de valencia y la de conducción sea nula, aunque la densidad de estados en el punto de conjunción de ambas bandas sea cero.

En los cálculos, las funciones  $\delta$  no cumplen estrictamente con su definición, sino que son representadas por funciones gaussianas de ancho  $\sigma$ . Es decir, las curvas DOS se realizan colocando una función gaussiana en cada punto y luego sumando la contribución de cada gaussiana, es decir:

$$\begin{aligned} DOS(E) &= \sum_{\alpha} g(E - \epsilon_{\alpha}) \\ g(E - \epsilon_{\alpha}) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(E-\epsilon_{\alpha})^2/2\sigma^2} \end{aligned} \quad (2.64)$$

donde un valor grande del parámetro  $\sigma$ , genera picos angostos.

La curva DOS se puede particionar en contribuciones por átomo u orbitales; a estas curvas en Física del Estado Sólido se las denomina DOS Proyectadas o DOS Local. Para esto se introduce un factor de peso a cada nivel electrónico de la curva DOS.

Dado que el factor de peso está determinado por la proyección del orbital atómico  $\psi_i$  en el orbital molecular  $\psi_{\alpha}$ , podemos escribir la PDOS como sigue

$$PDOS_{OA_i}(E) = \sum_{\alpha} |\langle \psi_i | \psi_{\alpha} \rangle|^2 g(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.65)$$

$$PDOS_{OA_i}(E) = \sum_{\alpha} \sum_j c_{i,\alpha} S_{i,j}^2 g(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.66)$$

Con la misma idea, es posible proyectar la densidad de estados en los átomos.

$$PDOS_{\mu}(E) = \sum_{\alpha}^{i\epsilon_{\mu}} PDOS_{OA_i} \quad (2.67)$$

## Capítulo 3

# Efectos de vacancias nativas en $\text{MgH}_2$ dopado con $\text{Nb}^\dagger$

### 3.1 Introducción

Es bien sabido que el reemplazo de los combustibles fósiles es uno de los tópicos más importantes en la lucha contra el calentamiento global. El hidrógeno es el elemento más liviano de la tabla periódica y posee la energía gravimétrica más alta de todas las sustancias conocidas. Por ello, el hidrógeno es considerado un gran candidato como futuro portador de carga [164-168]. El uso del hidrógeno como combustible sería conveniente ya que el único producto de la combustión es agua, y no se emiten otros gases de escape que pueden ser tóxicos o perjudiciales para el medio ambiente. Sin embargo, luego de varios años de investigación –excepto por unos pocos proyectos piloto– la tecnología para utilizar hidrógeno como combustible, no ha alcanzado un uso masivo dentro del sector de las energías renovables. Durante las últimas cuatro décadas, el almacenamiento de hidrógeno y su subsecuente reconversión en energía, ha sido ampliamente estudiado [40,169,170]. Esto sucede, principalmente, debido a que los requerimientos para un almacenamiento seguro, efectivo y confiable no han sido alcanzados en su totalidad. Almacenar hidrógeno en estado gaseoso puede ser peligroso, y la relación volumen/capacidad es la más baja en comparación con otras formas de almacenamiento. Por otro lado, el almacenamiento en estado líquido requiere

<sup>†</sup> Publicado en:

“Effects of Native Vacancies on Nb-Doped  $\text{MgH}_2$  Using Density Functional Theory Calculations”  
F. Gaztañaga, C. Romina Luna, V. Orazi, E. González, R. Faccio, P. Jasen  
The Journal of Physical Chemistry C. 122 (2018) 27955–27962.

temperaturas de alrededor de 20 K, lo que lo convierte en un proceso energéticamente costoso [36,171,]. Una de las formas más seguras y estables de almacenar hidrógeno es en materiales sólidos, como una especie absorbida. Muchos materiales están siendo estudiados por la comunidad científica siendo los hidruros metálicos son uno de los más prometedores [172-176]. Desafortunadamente, surgen algunos inconvenientes a la hora de considerar aplicaciones prácticas, principalmente debido a la cinética lenta en los procesos de hidrogenación/deshidrogenación y la alta temperatura de desorción. Se ha encontrado que tanto la cinética como la termodinámica pueden ser mejoradas reduciendo el tamaño de la muestra, generando vacancias o añadiendo metales de transición (MT) como impurezas (MT: Nb, V, Ti, Zr) [36,177-181]. Particularmente, el hidruro de magnesio ( $MgH_2$ ) ha recibido especial interés debido a su bajo costo, disponibilidad, alta capacidad gravimétrica de hidrógeno (7,66 wt%) y bajo peso. Aparte del almacenamiento de hidrógeno, el  $MgH_2$  dopado y prístino, puede ser usado en diversas áreas tecnológicas como impresión plasmónica en color, aplicaciones termo-solares, optoelectrónica, espejos intercambiables y espintrónica [182-186]. Existen diferentes trabajos sobre el mejoramiento de las propiedades del  $MgH_2$ . Chakrabarti y colaboradores, mediante el uso de DFT, estudiaron el efecto de la eficiencia de la deshidrogenación en  $MgH_2$  dopado con tierras raras. Los autores concluyeron que las impurezas pueden aumentar o disminuir la energía de desorción del hidrógeno [187]. Salamani y colaboradores establecieron que la incorporación de metales de transición (Nb, V, Cr, Mn, Co o Ni) en el hidruro presenta momentos magnéticos fuertemente localizados en la impureza [185]. En nuestro trabajo anterior se observó un comportamiento similar en  $MgH_2$  que contiene vacancias con el estado de carga  $q$ :  $V_X^q$  (X: Mg, H, Mg-H), encontrando la inducción de momentos magnéticos localizados  $\mu = 0,74 \mu_B$ ,  $0,30 \mu_B$  y  $0,49 \mu_B$  en los sistemas con vacancias  $Mg^+$ ,  $Mg^0$  y  $Mg-H^+$ , respectivamente [188].

Por otro lado, se ha observado que en el  $MgH_2$  dopado con Nb, el metal actúa como un catalizador muy efectivo favoreciendo la desorción y la absorción de H, ya que el metal produce un debilitamiento del enlace Mg-H [189-192]. Hay algunos estudios experimentales interesantes en este sistema, que permiten construir un modelo teórico adecuado y comparar resultados obtenidos por cálculos computacionales con valores experimentales [193,194].

Los defectos puntuales, e.g. vacancias o sustitucionales, modifican la red cristalina en un entorno local. En general, los defectos modifican las propiedades fisicoquímicas

del material, inclusive en pequeñas concentraciones. Es por ello que, el entendimiento del efecto que éstos tienen sobre el material es fundamental para poder inferir, por ejemplo, posibles campos de aplicación del material. El modelado computacional es una herramienta útil que puede ayudar a la interpretación resultados experimentales, además de simular y predecir experimentos que en otras condiciones serian costosos.

Actualmente es materia de discusión la magnetización inducida en  $\text{MgH}_2$  debido a la presencia de defectos. Buscando mejorar el conocimiento sobre el  $\text{MgH}_2$  dopado con Nb, se realizaron cálculos de DFT ab-initio con polarización de *spin* para dicha estructura. Se consideraron al sistema  $\text{MgH}_2+\text{Nb}$  vacancias de H ( $V_{\text{H}}$ ), de Mg ( $V_{\text{Mg}}$ ) y divacancias Mg-H ( $V_{\text{Mg-H}}$ ). Teniendo en cuenta, además, diferente estado de carga  $q = +1, 0, -1$  para cada una de las vacancias.

## 3.2 Modelo computacional

Para realizar los cálculos, se utilizó el código Vienna Ab initio Simulation Package (VASP), dentro del marco del DFT con polarización de *spin*. La interacción electrón-núcleo fue simulada con el pseudopotencial de onda proyectada aumentada (PAW) y el funcional PW91 se utilizó bajo la aproximación del gradiente generalizado (GGA) para el término de intercambio y correlación [141,148,157,195].

El  $\text{MgH}_2$  tiene tres fases polimórficas dependiendo de la presión y la temperatura [54]. Entre ellas, la fase  $\alpha\text{-MgH}_2$  es la fase más estable a presión y temperatura ambiente [196]. La estructura cristalina de  $\alpha\text{-MgH}_2$  es de tipo rutilo ( $P4_2/mnm$ , grupo 136). Esta estructura se modeló utilizando una supercelda con 72 átomos (24 de Mg y 48 de H). Para simular el sistema  $\text{MgH}_2$  dopado con Nb, un átomo de Mg fue sustituido por uno de Nb. Los parámetros de red obtenidos fueron:  $a = 4,501 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,669$  y  $x = 0,305 \text{ \AA}$ , los cuales están en buen acuerdo con valores experimentales y teóricos reportados en la literatura [49,197]. Los sitios de vacancias fueron seleccionados eliminando átomos de H y/o Mg de la supercelda, de forma tal que fueran vecinos al Nb (véase la Figura 3.1).

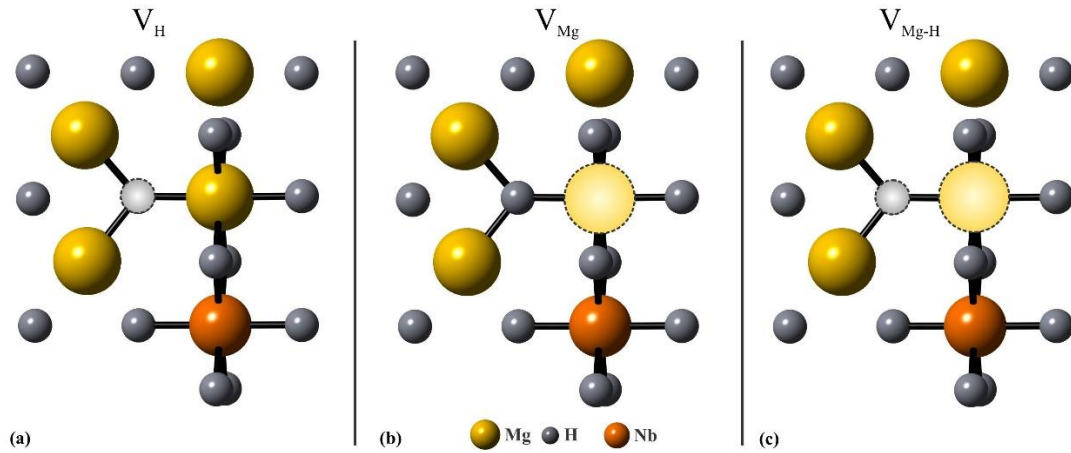


Figura 3.1. Vista esquemática del entorno de la vacancia de H (a), vacancia de Mg (b) y complejo divacancia Mg-H (c) en el  $MgH_2$  dopado con Nb (para una mejor claridad visual, solo se muestran los sitios vecinos a la vacancia)

Se utilizó una grilla de Monkhorst-Pack para los puntos  $k$  de  $(4 \times 4 \times 4)$  para muestrear la zona de Brillouin y realizar la relajación iónica [152]. No se realizó ninguna restricción para la relajación y se implementó el algoritmo de gradiente conjugado. El criterio de convergencia elegido fue de  $10^{-4}$  eV/Å en cada átomo y una energía total del hasta  $10^{-4}$  eV entre pasos consecutivos. La densidad de estados electrónicos, energías de formación y momentos magnéticos fueron calculados usando una grilla de puntos  $k$  de  $15 \times 15 \times 15$ . Finalmente, se seleccionó una energía de corte de 650 eV para la base de ondas planas.

El costo energético de reemplazar un átomo de Mg por uno de Nb (denominado energía de cohesión,  $E_{coh}$ ) se calculó utilizando la siguiente ecuación

$$E_{coh}(dopado) = E_{tot}(dopado) + E(Mg\ HCP) - [E(Nb\ BCC) + E(MgH_2)] \quad (3.1)$$

donde el término  $E_{tot}(dopado)$  es la energía total de la supercelda dopada  $MgH_2+Nb$ ,  $E(MgH_2)$  es la energía total de la supercelda del *bulk* del hidruro de magnesio, y  $E(Nb\ BCC)$  y  $E(Mg\ HCP)$  son las energías de un átomo de Nb y de Mg en sus respectivas estructuras cristalinas del *bulk*, cúbica centrada en el cuerpo para Nb y hexagonal compacta para Mg.

En cuanto a los defectos cargados, al día de hoy no existe un completo acuerdo acerca de cómo realizar los cálculos de su energía de formación [47,198-200]. Bajo este escenario y continuando con la metodología de nuestros estudios anteriores, la energía de formación  $E^{form}$  de una vacancia de tipo X con estado de carga  $q$ , fue calculada como



$$E^{form}(X^q) = E_{tot}(X^q) - E_{tot}(dopado) + n_i(\mu_i + E_{ref,i}) + q(E_F + E_V + \Delta V) \quad (3.2)$$

donde  $E_{tot}(X^q)$  es la energía total de la supercelda MgH<sub>2</sub>+Nb con defectos de tipo  $X$  y estado de carga  $q$ , y  $n_i$  corresponde al número de átomos removidos de especie  $i$  con potencial químico  $\mu_i$  [188]. Para las especies H y Mg, los potenciales químicos fueron referenciados como sigue:  $E_{ref,H} = E(H_2)/2$  y  $E_{ref,Mg} = E(Mg)$ , la energía por átomo de la molécula de H<sub>2</sub> y la energía por átomo del *bulk* de Mg, respectivamente. Además, los potenciales químicos están limitados por la estabilidad del material de acuerdo a la relación  $\mu_{Mg} + \mu_H = \Delta H_f(MgH_2)$ , donde  $\mu_{Mg} \leq 0$ ,  $\mu_H \leq 0$  y  $\Delta H_f(MgH_2)$  es la entalpía de formación del *bulk* de MgH<sub>2</sub>. Considerando que la condición más relevante para la desorción de hidrógeno es una baja concentración de H, puede tomarse  $\mu_{Mg} = 0$  y luego  $\mu_H = \Delta H_f(MgH_2) / 2$  puede ser considerado. Finalmente, la energía del nivel de fermi ( $E_F$ ) es referenciada al máximo de la banda de valencia ( $E_V$ ) del material dopado. El término  $\Delta V$  corrige  $E_V$ , debido a la naturaleza de largo alcance de las interacciones electrostáticas entre las imágenes periódicas de los defectos cargados. En cuanto a los cálculos de la energía de formación y de cohesión, varios autores apoyan la aplicación de este método GGA para sistemas con defectos debido a los valores bastante precisos de la energía total en sistemas extensos, de alrededor de 100 átomos, cuando dos correcciones son consideradas: correcciones de borde de banda debidas al funcional DFT aproximado y a las correcciones debido a la aproximación de supercelda [201,202].

Es bien sabido que, dependiendo de la posición del nivel de Fermi, un tipo de vacancia puede ser estable en diferentes estados de carga. Asimismo, si el nivel de Fermi alcanza la banda de conducción (BC), los estados inducidos por el defecto dentro del *bandgap* se llenarán de electrones. Por esta razón, es importante conocer el valor de energía del nivel de transición  $\varepsilon(q/q')$ , que indica dónde se produce una transición de estado de carga; esto es, la posición del nivel de Fermi para la cual las energías de formación de los estados de carga  $q$  y  $q'$  tienen el mismo valor. El valor de  $\varepsilon(q/q')$  puede ser obtenido como sigue

$$\varepsilon(q/q') = [E^{form}(X^q; E_F = 0) - E^{form}(X^{q'}; E_F = 0)] / (q' - q) \quad (3.3)$$

donde  $E^{form}(X^q; E_F = 0)$  es la energía de formación del defecto  $X$  en el estado de carga  $q$  cuando el nivel de Fermi se encuentra en el máximo de la banda de valencia (BV) ( $E_F = 0$ ). La interpretación del nivel de transición es que para posiciones del nivel de

Fermi por debajo de  $\varepsilon(q/q')$ , el estado de carga  $q$  es estable, mientras que para posiciones por encima de  $\varepsilon(q/q')$ , el estado  $q'$  es estable.

### 3.3 Resultados y discusión

#### 3.3.1 MgH<sub>2</sub> dopado con Nb

La energía necesaria para sustituir un átomo de Mg con uno Nb, fue calculada usando la ec. (3.1), obteniéndose un valor de 1,88 eV, similar a aquellos reportados por Kumar y colaboradores [203]. Se puede ver en la Figura 3.2 que, al substituir un átomo de Nb por uno de Mg, se produce una pequeña distorsión asimétrica en la estructura, donde los átomos más afectados son aquellos más cercanos al sitio de la impureza.

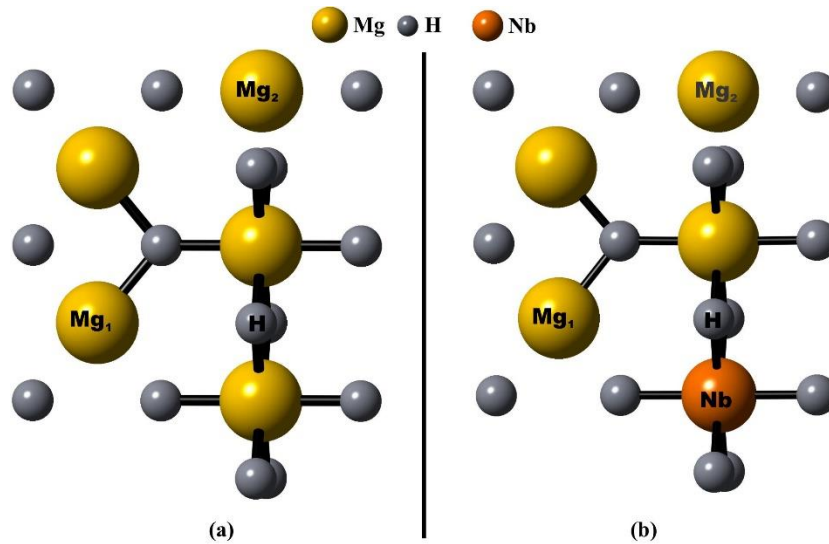


Figura 3.2. Vista esquemática de la estructura local (a) antes y (b) después de la incorporación de la impureza sustitucional de Nb.

Este arreglo geométrico es una consecuencia de la redistribución de carga y la diferencia en el tamaño de los átomos de Mg y Nb. La distancia de enlace Nb-Mg (Nb-H) obtenida es 3,03 Å (1,95 Å). Las distancias modificadas de los pares Mg-Mg y Mg-H más cercanos al Nb fueron 3,55 Å y 1,96 Å, respectivamente. Es decir, la presencia de Nb produce un debilitamiento de los enlaces Mg-Mg y Mg-H cercanos a la impureza. Se obtuvo una elongación en las distancias de enlace Mg-Mg y Mg-H de 0,8 % y 1,0 %, respecto al MgH<sub>2</sub> prístino. Particularmente, el alargamiento de las longitudes de los enlaces Mg-H, sugiere una disociación más fácil y una consecuente reducción de la

energía de adsorción del hidrógeno. Estos resultados están en buen acuerdo con los reportados por Hussain y colaboradores [204].

Considerando la estructura electrónica, la Figura 3.3 muestra las curvas de densidad de estados (DOS) total y parcial para el hidruro antes y después de la incorporación de la impureza de Nb. La Figura 3.3 a y b, muestra una importante hibridación de los átomos de H y Mg, lo cual es señal de fuertes enlaces iónicos Mg-H. La BV y la BC están separadas por una banda prohibida de 3,79 eV. Este valor es menor a aquellos obtenidos experimentalmente ( $5,6 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$ ) [205]. Es bien conocido que, para varios semiconductores y aislantes, esta discrepancia puede ser atribuida al formalismo de Kohn-Sham implementado en DFT resultando en una subestimación de los valores de energía de la banda prohibida [206]; es por eso, que solo haremos foco en la comparación cualitativa. Cuando la impureza de Nb es introducida, aparecen nuevos estados en el *bandgap* (véase Figura 3.3c). Estos nuevos estados están formados principalmente por los orbitales de las impurezas, con una pequeña contribución de los orbitales  $2p$  del Mg y  $1s$  del H (compárese la Figura 3.3b con la 3.3d). Debido a esto, se encuentra una importante reducción del *bandgap*. Hussain y colaboradores reportaron un comportamiento similar en las fases  $\alpha$ -,  $\beta$ - y  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> dopadas con Nb [204,207]. Además, se puede observar que las contribuciones *spin up* y *spin down* a la DOS son asimétricas, lo cual es consistente con un momento magnético inducido de  $2,11 \mu_B$ . Este magnetismo inducido proviene principalmente de la impureza, con una leve polarización de los vecinos más cercanos. Estos resultados son similares a aquellos reportados por Lu y colaboradores para el MgH<sub>2</sub> con defectos sustitucionales de MT (con MT = V, Cr, Mn, Fe, Co o Ni) [208].

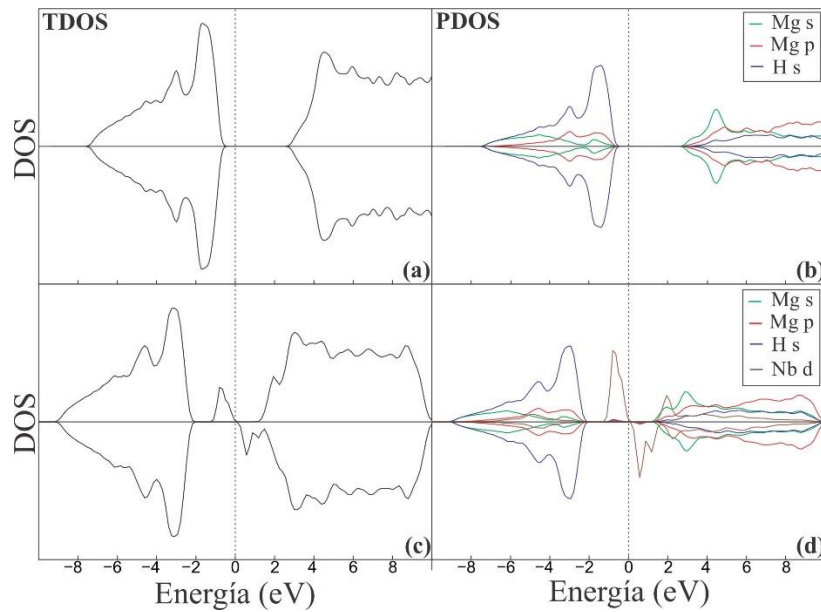


Figura 3.3. Curvas de DOS total y parcial antes (a, b) y después de la incorporación de la impureza de Nb (c, d).

Actualmente, estos tipos de hidruros también son estudiados como potenciales candidatos para la denominada “electrónica de hidruros”. Usando una analogía con los óxidos conductores transparentes (TCO, por sus siglas en inglés), el hidruro puede ser clasificado como tipo-*s* o tipo-*d*, dependiendo de la contribución dominante de electrones *s* o *d* en la parte superior de la BV o la inferior de la BC [209]. Por esta razón, es importante analizar el comportamiento de la curva de DOS en la BV y la BC. En el caso sin dopar, la localización del nivel de Fermi se encuentra más próxima a la BV que a la BC, indicando un semiconductor tipo *p*. Las curvas DOS totales muestran que la parte inferior de la BC y la parte superior de la BV están bien dispersadas. Se puede observar a partir de las curvas DOS parciales, que tanto el *top* de la BV como el *bottom* de la BC están compuestos principalmente por contribuciones del orbital *s*. Donde el *top* de la BV está formado mayormente de los orbitales *s* de los H, mientras que el *bottom* de la BC lo hace con los de los átomos de Mg. Este comportamiento es similar al de los semiconductores usados en electrónica (por ejemplo, Si y GaAs), lo cual sugiere que este hidruro podría presentar transporte de corriente eléctrica con el dopado correcto. Resultados experimentales muestran que el hidruro de magnesio dopado con los MT adecuados, exhibe un comportamiento de semiconductor transparente [210]. En el sistema del hidruro con impurezas, se puede observar que el *bandgap* se reduce y la conducción mejora. Además, las curvas DOS muestran un corrimiento del nivel de Fermi

hacia la BC, lo cual cambia el sistema a un semiconductor tipo n. La introducción de estados, fuertemente localizados que dividen la banda prohibida en dos partes más pequeñas, convierte a la incorporación de impurezas en una herramienta importante para la modulación de las propiedades ópticas. Este comportamiento también podría utilizarse para la ingeniería de *bandgap* y en las transiciones aislante-semiconductor. En este sistema, la banda prohibida es dividida en dos bandas, pero el segundo salto (es decir, la diferencia de energía entre los dos *bottom* de la BC más cercanos) es  $< 3,1$  eV, lo que es un indicativo de pérdida de transparencia.

### 3.3.2 Vacancias cargadas en MgH<sub>2</sub> dopado con Nb

En esta sección se estudia el efecto que tienen diferentes tipos de vacancias en MgH<sub>2</sub> dopado con Nb. Los defectos considerados son vacancia de hidrógeno ( $V_H$ ), vacancia de magnesio ( $V_{Mg}$ ) y un complejo divacancia ( $V_{H-Mg}$ ); cada una de ellas con estados de carga  $q = -1, 0$  y  $+1$ . La Figura 3.4 muestra la energía del nivel de transición  $\varepsilon(q/q')$  para cada tipo de vacancia dentro de la banda prohibida (a – c); y la energía de formación como una función del nivel de Fermi (d) para vacancias positivas, neutras y negativas en el MgH<sub>2</sub> dopado con Nb. En la Tabla 3.1 del nivel de transición  $\varepsilon(q/q')$  para cada especie de vacancia estudiada. En todos los casos puede notarse que el nivel donador  $\varepsilon(+/0)$  tiene un valor menor respecto al nivel aceptor  $\varepsilon(0/-)$ . Este hecho refleja una energía de repulsión positiva  $U$  [211], es decir, las tres cargas  $+, 0$  y  $-$  pueden ser termodinámicamente estables dependiendo de la posición del nivel de Fermi. La energía  $U$  corresponde a la diferencia entre los niveles donador y aceptor. Para  $V_H$ ,  $V_{Mg}$  y  $V_{H-Mg}$  el valor de  $U$  es 0,8 eV, 0,3 eV y 0,2 eV, respectivamente (ver Tabla 3.1).

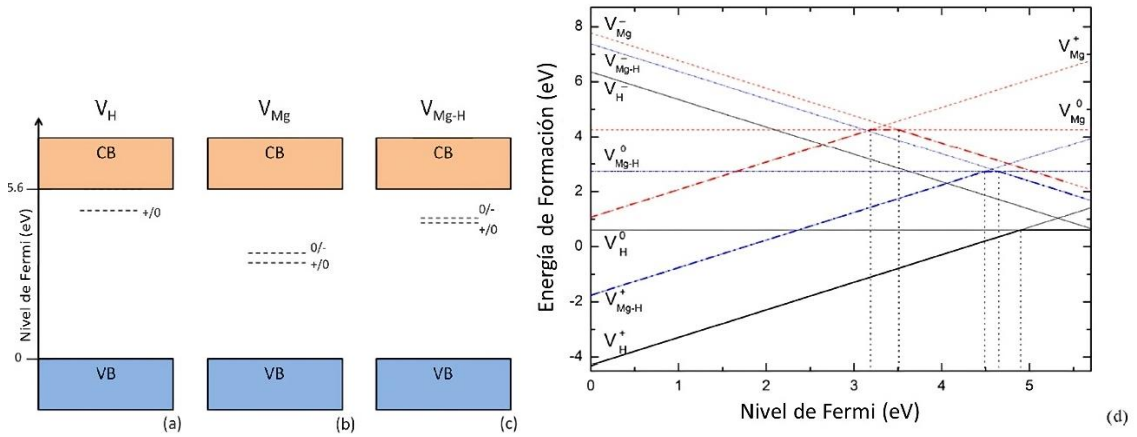


Figura 3.4. Diagrama esquemático de la energía del nivel de transición para (a) vacancia de hidrógeno ( $V_H$ ), (b) vacancia de magnesio ( $V_{Mg}$ ) y (c) divacancia de hidrógeno-magnesio ( $V_{Mg-H}$ ) en el  $MgH_2$  dopado con Nb. Energía de formación de defectos ( $E_{form}$ ) como función de la energía de Fermi ( $E_F$ ) para  $MgH_2$  dopado con Nb que contiene defectos nativos, cada uno en sus diferentes estados de carga (d). Las líneas negras punteadas indican los niveles de la energía transición  $\varepsilon(q/q')$ .

Tabla 3.1. Nivel de transición energética  $\varepsilon(q/q')$  (eV) y energía U (eV) para vacancias de hidrógeno, magnesio y divacancia Mg-H, en  $MgH_2$  dopado con Nb.

Vacancia	$\varepsilon (+/0)$	$\varepsilon (0/-)$	U
$V_H$	4,9	5,7	0,8
$V_{Mg}$	3,2	3,5	0,3
$V_{Mg-H}$	4,5	4,7	0,2

Además, a partir de la Figura 3.4d, se puede notar que la vacancia de hidrógeno ( $V_H$ ) tiene la menor energía de formación, mientras que la vacancia de magnesio ( $V_{Mg}$ ) alcanza los valores más altos. Asimismo, la energía de formación del complejo divacancia  $V_{Mg-H}$  es más alta que la de  $V_H$ , pero menor a la de  $V_{Mg-H}$ . Por lo tanto, la vacancia de hidrógeno es el defecto dominante respecto a otros tipos de vacancias. Adicionalmente, la formación de una vacancia de hidrógeno positiva es más probable en el sistema  $MgH_2$  dopado con Nb, presumiblemente atribuido al efecto desestabilizador en el enlace Mg-H del Nb en el hidruro. La presencia del Nb mejora la desorción de hidrógeno, y la  $V_H^+$

difunde más fácilmente que la  $V_H^0$ . Este comportamiento podría ser atribuido a la naturaleza iónica del  $MgH_2$ .

Considerando que el gráfico de la energía de formación (ver Figura 3.4d) muestra que la vacancia de H con cargas positivas y neutras son los defectos más probables de formarse, nos focalizaremos en estos dos casos en los análisis posteriores.

La Figura 3.5 muestra los cambios estructurales locales inducidos por la incorporación de vacancias en el sistema  $MgH_2+Nb$ . Los enlaces que presentan una reducción respecto al sistema  $MgH_2+Nb$  sin vacancias se esquematizan en color rojo; mientras que aquellos que presentan una elongación en color verde. Los átomos más afectados son los vecinos más cercanos al Nb como consecuencia de la redistribución de carga. Los magnesios primeros vecinos a la vacancia son alejados de 1,96 a 2,01 y 1,99 Å para  $V_H^0$  y  $V_H^+$ , respectivamente. En la vacancia neutra (positiva) la distancia de enlace Mg-Mg, para los átomos más cercanos al defecto y al átomo de Nb, se reduce alrededor de un 2 % (5 %) con respecto al sistema con Nb sin defecto. Por el contrario, el enlace Mg-Mg, para los átomos más cercanos a la vacancia, presenta una elongación de aproximadamente un 5 % y 3 % para vacancias de H neutras y positivas, respectivamente. En el caso de  $V_H^0$  las distancias Mg-H prácticamente no se ven afectadas, excepto aquellas con los átomos de H más cercanos al Nb, las cuales se alargan de 1,96 Å a 2,00 Å (2,0 %). Para  $V_H^+$  todos los enlaces Mg-H se elongan alrededor de 0,07 Å. La longitud de enlace Nb-Mg obtenida es de 2,88 Å y 2,85 Å, para vacancias neutras y positivas, respectivamente. Respecto a los enlaces Nb-H en el sistema dopado y con presencia de  $V_H^0$ , puede verse que cuatro de ellos se contrajeron de 1,95 Å a 1,91 Å, mientras que los otros dos se alargaron de 1,95 Å a 1,98 Å. En el caso de una vacancia de H positiva el comportamiento es similar, con cuatro enlaces contraídos de 1,95 Å a 1,88 Å y dos elongados de 1,95 Å a 1,98 Å.

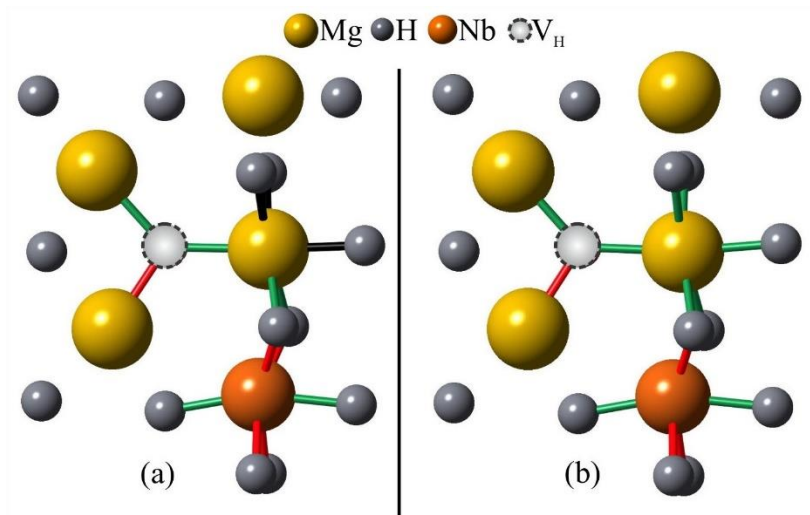


Figura 3.5. Vista esquemática de la estructura local alrededor del sitio de la impureza para el sistema  $MgH_2+Nb$  con vacancia de H (a) neutra y (b) positiva. En esta figura los enlaces rojos representan contracciones, mientras que los verdes simbolizan elongaciones, respecto al sistema  $MgH_2+Nb$  sin vacancias.

Respecto a la estructura electrónica, la Figura 3.6 muestra las curvas DOS total y parcial para el hidruro con impureza de Nb con vacancias de H neutra y positiva. Se puede ver en esta figura, que los estados  $d$  del Nb se distribuyen alrededor del nivel de Fermi para ambos casos. Además, los estados hibridizados en el nivel de Fermi producen una reducción importante de la banda prohibida para la vacancia neutra de hidrógeno, y llevan a un valor nulo para el caso de vacancia positiva. En ambos casos, se observa que la presencia de  $V_H$  produce un aumento en la conducción electrónica acompañado de una disminución del carácter transparente. También, se observa un pequeño corrimiento hacia energías más altas de las curvas DOS en el sistema  $MgH_2+Nb$  con vacancia de H positiva (comparando Figuras 3.3c con 3.6c).

Las curvas DOS no son simétricas cuando el hidruro dopado con Nb contiene  $V_H$ , lo cual es consistente con el valor de momento magnético obtenido; siendo éste de  $1,49 \mu_B$  y  $1,36 \mu_B$  para vacancias de H neutra y positiva, respectivamente. En otras palabras, hay una disminución en el valor del momento magnético inducido, respecto al sistema  $MgH_2+Nb$ , de 29,4 % para el caso de  $V_H^0$  y de 35,5 % para  $V_H^+$ . Esta reducción es una consecuencia de la polarización de los vecinos cercanos.



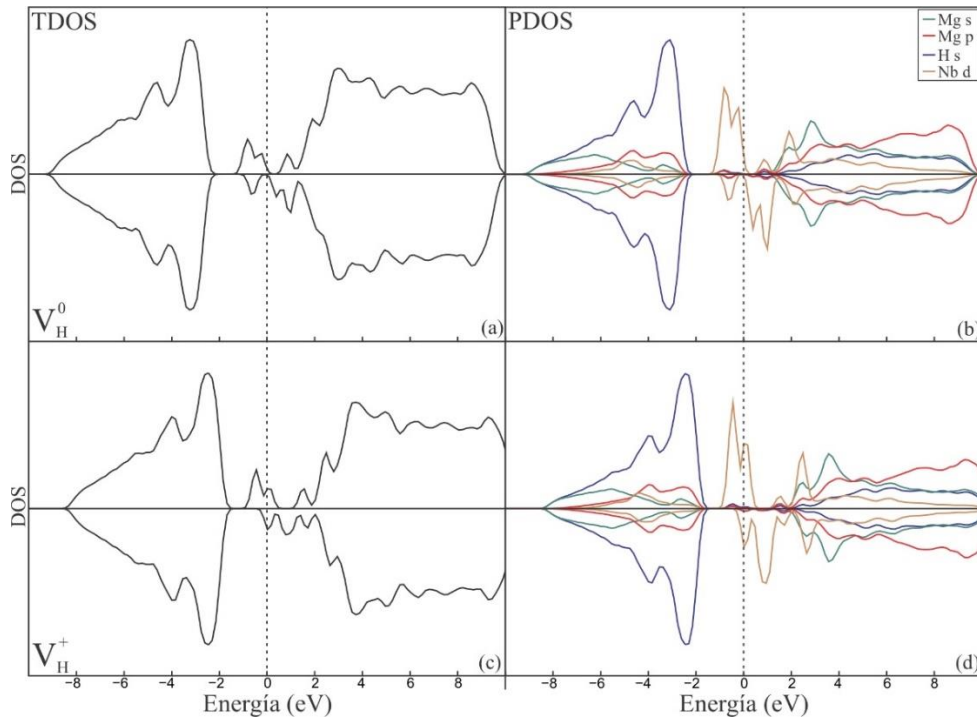


Figura 3.6. Curvas de densidad de estados total y parcial para el sistema  $\text{MgH}_2+\text{Nb}$  con vacancias de H neutras (a, b) y positivas (c, d).

Para un mejor entendimiento de las interacciones atómicas, se analizó la curva DOS parcial por átomo. Se puede observar que, en el caso del sistema  $\text{MgH}_2$  dopado con Nb, la impureza interactúa principalmente con el átomo de Mg (ver Figura 3.7a-d). El momento magnético inducido proviene mayormente de los orbitales  $d$  del Nb (ver Figura 3.7d). Cuando es introducida la vacancia cargada, los estados en el nivel de Fermi se dividen. En ambos casos, las mayores interacciones del átomo de Nb son con los átomos de Mg; pero contrariamente a lo sucedido en el sistema sin vacancia, puede observarse, además, una interacción Nb-H en las curvas DOS (comparar Figura 3.7c con 3.7g, k). En todos los casos, los cambios más importantes se encuentran en la BC, esto es consistente con el hecho de que el Nb posee un carácter donador. Por último, se puede observar en esta figura que la reducción en el momento magnético inducido proviene de una importante polarización en los estados de los átomos de Mg y H vecinos cercanos.

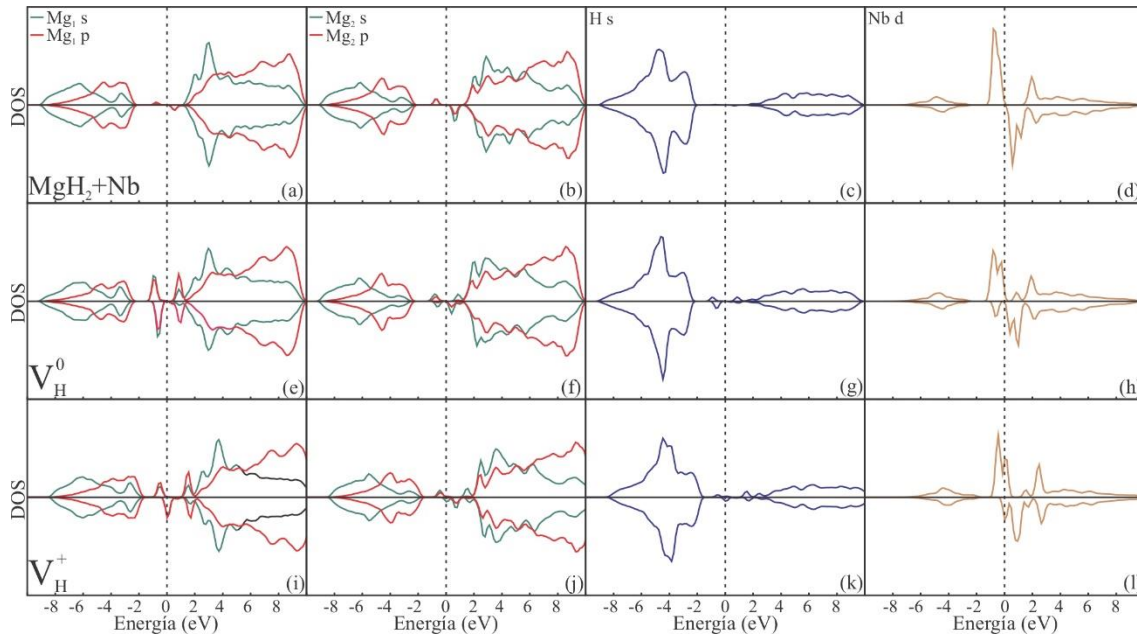


Figura 3.7. Curvas DOS para el sistema  $\text{MgH}_2+\text{Nb}$ , proyectadas en el átomo (a)  $\text{Mg}_1$ , (b)  $\text{Mg}_2$ , (c) H y (d) Nb. Curvas para el sistema  $\text{MgH}_2+\text{Nb}$  con una vacancia neutra de H, proyectadas en el átomo (e)  $\text{Mg}_1$ , (f)  $\text{Mg}_2$ , (g) H y (h) Nb. Curvas para el sistema  $\text{MgH}_2+\text{Nb}$  con una vacancia positiva de H, proyectadas en el átomo (i) átomo  $\text{Mg}_1$ , (j)  $\text{Mg}_2$ , (k) H y (l) el Nb. Los átomos  $\text{Mg}_1$  y  $\text{Mg}_2$  se encuentran identificados en la Figura 3.2.

### 3.4 Conclusiones

En este capítulo, se estudió el efecto de las vacancias en  $\text{MgH}_2$  dopado con Nb. Se analizaron vacancias -con diferentes estados de cargas- de H, Mg y Mg-H. Las conclusiones más relevantes de este capítulo, se resumen a continuación.

*$\text{MgH}_2+\text{Nb}$  sin vacancias:*

- El momento magnético del hidruro de magnesio es nulo. Sin embargo, la incorporación de Nb induce un momento magnético de  $2,11 \mu_B$  en  $\text{MgH}_2$ , actuando el Nb como un donador para la contribución *spin down* y como aceptor para *spin up*.
- La presencia de Nb introduce un pequeño cambio en las distancias Mg-H y solo afecta a sus primeros vecinos. La distancia de enlace Mg-H se incrementa de 1,94 a 1,96 Å luego de la incorporación de Nb, mostrando una leve mejora en la desorción de hidrógeno.

- Aparecen estados trampa, los cuales son responsables de la reducción en el ancho de la banda prohibida. Además, se observa un corrimiento hacia menores energías en las curvas DOS.
- La incorporación de Nb en el hidruro, produce un aumento en la conducción y una reducción en la transparencia, mostrando una conversión de un estado metálico reflectante a un estado semiconductor transparente.

*MgH<sub>2</sub>+Nb con vacancias:*

- Las vacancias con mayor probabilidad de formación son  $V_H^+$  y  $V_H^0$ , debido a que presentan las más bajas energía de formación.
- Para el caso de  $V_H^0$ , las distancias Mg-H permanecen sin cambios, excepto por aquellas cuyos átomos de H son más cercanos al Nb, con cambios de 1,96 a 2,00 Å; mientras que los enlaces Mg-H se incrementan alrededor de 0,07 Å para el caso de  $V_H^+$ .
- Tanto  $V_H^0$  como  $V_H^+$  producen una reducción en la banda prohibida, generando un aumento en la conducción y, al mismo tiempo, una opacidad en el material.
- Comparando con el sistema MgH<sub>2</sub>+Nb sin vacancias, la presencia de  $V_H^0$  y  $V_H^+$  reduce el momento magnético. Por consiguiente, el material dopado podría tener un uso en espintrónica, debido al diferente comportamiento de las contribuciones de *spin up* y *down* observado de las curvas DOS.

En resumen, debido a su gran banda prohibida, el MgH<sub>2</sub> es un candidato potencialmente interesante para aplicaciones en espejos conmutables inteligentes. En el caso del MgH<sub>2</sub> dopado, se observan estados electrónicos de la impureza en el *bandgap*, los cuales le brindan características magnéticas al semiconductor. Las contribuciones de *spin* tienen diferentes valores de *bandgap*, llevando al sistema a una configuración de *spin* polarizado. Con lo cual, se podría utilizar en uniones de túnel magnético y filtros de spin; ambos de interés en dispositivos en espintrónica.

La incorporación de Nb genera una pérdida en la transparencia pudiendo tener el sistema MgH<sub>2</sub>+Nb, aplicaciones en optoelectrónica. Por otro lado, la presencia de vacancias  $V_H^0$  y  $V_H^+$ , produce un importante incremento en el número de estados en la banda prohibida alrededor del nivel de Fermi, aumentando su conductividad y

manteniendo su comportamiento magnético. Por lo tanto, controlar la concentración de vacancias es importante cuando se necesita transparencia y comportamiento semiconductor del material.

El sistema carece de un comportamiento de óxido conductor transparente, sin embargo, podría tener aplicaciones en otras áreas.

Desde el punto de vista del almacenamiento de hidrógeno, la presencia de Nb produce un debilitamiento en los enlaces Mg-H, favoreciendo la desorción de hidrógeno.

# Capítulo 4

## Adsorción de metales alcalinos en SWCNT (8,0)<sup>†</sup>

### 4.1 Introducción

Los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT, por sus siglas en inglés) son uno de los sistemas nanoestructurados de carbono más estudiados [212-214]. Poseen comportamiento metálico o semiconductor dependiendo de su quiralidad, tienen excelentes propiedades mecánicas –e.g. alta dureza, tenacidad, resistencia mecánica, flexibilidad y elasticidad– y son muy ligeros. Sus particulares comportamientos en la conducción electrónica y térmica permiten que sean estudiados en diversas áreas de interés tecnológico y en la utilización de dispositivos electrónicos, almacenamiento de hidrógeno, cátodo en baterías de ión-litio y sensor de gas, entre otras [215-221].

Es bien sabido que durante la producción de SWCNT se generan defectos en los nanotubos, siendo los más frecuentes las vacancias, “Stone-Wales” (S-W) y el dopado. Las vacancias o la presencia de dopantes modifican las propiedades físicas y/o químicas del SWCNT. Estos cambios posibilitan el uso del SWCNT en nuevos campos de aplicación tecnológicos [125,222-224].

Las vacancias son defectos estructurales y tienen un rol fundamental en semiconductores tales como el Si [225]. La vacancia de C en los SWCNT juega un papel crucial en la transformación de la estructura geométrica y electrónica de dicho nanomaterial; constituyendo así un método importante para la modificación de SWCNT [125]. Específicamente, las vacancias en los nanotubos semiconductores podrían generar

<sup>†</sup> Publicado en:

“Theoretical study about alkali metal adsorption on pristine and defective (8,0) SWCNT: Geometrical, magnetic and electronic changes”

F. Gaztañaga, M. Sandoval, R. Luna, P. Jasen  
Applied Surface Science. 513 (2020) 145769.

la aparición de nuevos estados dentro de la banda prohibida, modificando así sus propiedades fisicoquímicas; de este modo nuevas aplicaciones de los SWCNT semiconductores pueden ser consideradas [125,226].

Respecto al dopaje, los metales alcalinos (MA) son elementos muy reactivos, y por lo tanto siempre se encuentran en la naturaleza combinados con otros elementos. La adsorción de MA en SWCNT es muy estudiada debido a sus aplicaciones. Ejemplo de ello es el estudio realizado por Vadi y colaboradores [227]. En su trabajo estudiaron la adsorción de algunos nitratos de metales alcalinos y alcalinotérreos en nanotubos de carbono (CNT) utilizando espectroscopía de absorción atómica (AAS, por sus siglas en inglés). Los autores concluyen que los MA tienen mejor adsorción que los metales alcalinotérreos sobre CNT [227]. Otras investigaciones, han demostrado, además, que la adsorción de Li o K sobre CNT mejora la adsorción de hidrógeno [228,229]. Trabajos experimentales muestran que el hidrógeno almacenado en los sistemas de nanotubos dopados con litio o potasio puede liberarse a temperaturas más altas, incluso los ciclos repetidos de sorción-desorción producen una pequeña disminución en la capacidad de sorción [228]. Además, la adsorción de hidrógeno en CNT dopado con Li o K es mayor que en sistemas hidruros metálicos y de crioadsorción [230]. En el trabajo teórico reportado por Dimakis y colaboradores, los autores concluyen que la presencia de una vacancia de C en grafeno estabiliza la adsorción tanto del Li como del Na [231].

La función trabajo (WF, por sus siglas en inglés) es una magnitud física importante para controlar las propiedades del campo de emisión, y los SWCNT son muy utilizados en esta área [232,233]. En relación a esto, Xu y colaboradores reportan cambios en la WF cuando Li/Na/Cs es adsorbido sobre SWCNT (5,5) y (9,0), utilizando cálculos de primeros principios. Los autores concluyen que la WF decrece luego de la adsorción de MA, más aún, ésta varía linealmente con la electronegatividad del átomo del metal adsorbido [233].

Entonces, comprender los cambios en las propiedades físicas y químicas inducidas por la adsorción de metales alcalinos en SWCNT, es crucial para el desarrollo de sistemas MA-SWCNT. En este capítulo, interesa estudiar el estado cero de oxidación del Li<sup>0</sup> (que es litio metálico) en particular, y realizar una comparación con los demás metales del grupo. También es interesante el estudio del Li metálico debido a su utilización como ánodo en baterías Li-S. Variedad de materiales basados en carbono han sido utilizados, incluyendo CNT, formando un ánodo de estructura híbrida. Los materiales carbonosos

litiados, funcionan como una capa de interfase de electrolito sólido artificial en el Li metálico, que suministra iones  $\text{Li}^+$  a demanda, mientras minimiza el contacto directo entre polisulfuros solubles y la superficie de Li metálico [234]. El mecanismo de este proceso no es completamente conocido aún, a nivel molecular.

El SWCNT considerado estudiar la adsorción de metales alcalinos es el de quiralidad (8,0). Hay diversos motivos para la elección de este nanotubo: (i) el SWCNT (8,0) es ampliamente estudiado como sensor de gas, para nanodispositivos electrónicos, procesos de oxidación y otras reacciones relacionadas; (ii) tiene propiedades semiconductoras debido a su naturaleza estructural y, en ese caso, el comportamiento electrónico de una vacancia simple y un dopante en la estructura, podría exhibirse claramente; (iii) es uno de los SWCNT semiconductores estables de diámetro más pequeño.

En este capítulo se estudia la adsorción de Li, Na, K, Rb y Cs en SWCNT (8,0) prístino y con una vacancia puntual, usando cálculos basados en DFT. Se analizan los cambios en el diámetro de los nanotubos, longitudes de enlaces, energía de *binding* ( $E_B$ ), banda prohibida ( $E_g$ ), densidad de estados (DOS), momento magnético ( $\mu$ ), WF y transferencia de carga.

## 4.2 Modelo computacional

Los cálculos se realizan utilizando cálculos de primeros principios basados en la Teoría del Funcional de la Densidad con polarización de *spin* e implementados por el paquete VASP [235,236]. Para el término de la energía de intercambio y correlación se consideró el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof, con la aproximación del gradiente generalizado (GGA) [142]; y para la interacción electrón-core se implementó el método PAW [195]. La energía cinética de corte utilizada fue de 650 eV, la cual asegura la convergencia de la energía total dentro de  $10^{-3}$  meV. El muestreo en la zona de Brillouin, se realizó en una grilla Monkhorst-Pack (con el punto  $\Gamma$  incluido) [152]. Para la optimización geométrica, se consideró una malla de puntos k de  $1 \times 5 \times 1$  y se dejó relajar tanto la dimensión de la supercelda como las posiciones de los iones. El criterio de convergencia en la optimización geométrica utilizado, fue que las iteraciones se realizaran hasta que las fuerzas residuales y las componentes del tensor de tensiones tuvieran valores inferiores a  $0,02 \text{ eV}/\text{\AA}$  y  $0,1 \text{ GPa}$ , respectivamente. Se consideraron fuerzas de dispersión

[237,238] utilizando el método DFT-D2 Grimme para las interacciones de van der Waals (vdW) [160]. Para calcular las energías de enlace, las curvas DOS, la transferencia de carga y los potenciales electrostáticos, se utilizó una grilla de puntos  $k$  más densa, de  $1 \times 9 \times 1$ .

El modelo del SWCNT (8,0) utilizado contiene 64 átomos de C, dispuestos en una supercelda de  $20 \text{ \AA} \times 8,53 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$  (ver Figura 4.1a y 4.1b). Este tamaño de supercelda periódica es suficiente para garantizar que no haya interacción entre las imágenes periódicas sucesivas.

Por otro lado, la vacancia se modela removiendo un átomo de C, como se detalló en el Capítulo 1.6.5.

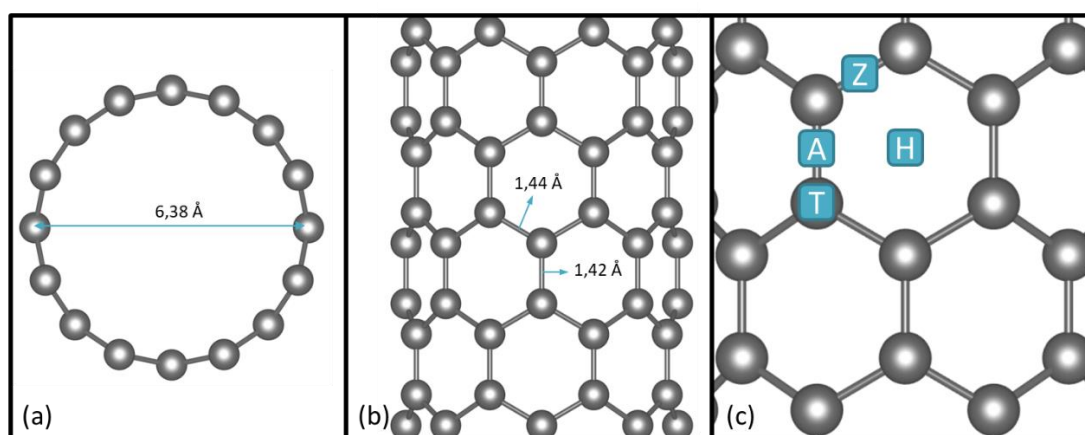


Figura 4.1: Diferentes vistas esquemáticas (a) frontal y (b) lateral del SWCNT (8,0) prístino. (c) Posibles sitios de adsorción: *top* sobre un átomo de C (T), centro del hexágono (H), puente C-C axial (A) y puente C-C zigzag (Z).

Para el estudio de la adsorción de los metales alcalinos sobre el nanotubo prístino se consideraron cuatro sitios posibles: el sitio H sobre el hexágono, los sitios Z y A sobre los enlaces C-C en zigzag y axiales, respectivamente, y el sitio T sobre el átomo de carbono (ver Figura 4.1c). En el caso de adsorción del metal sobre el SWCNT con vacancia, nuevos sitios de adsorción posibles aparecen, ya que la vacancia induce una asimetría local en la geometría de la superficie del nanotubo. Para evaluar el sitio preferencial de adsorción de estos metales sobre el SWCNT prístino y con vacancia se realiza un análisis de la energía de enlace SWCNT-metal.

La energía de enlace, comúnmente llamada energía de *binding*, es la energía necesaria para adsorber/desorber un átomo (o molécula) en una superficie. Su magnitud brinda información sobre la interacción entre el sustrato y el adsorbato. La energía de



*binding*,  $E_B$ , de un átomo de MA (MA: Li, Na, K, Rb o Cs) se calcula de la siguiente manera:

$$E_B = E_T(\text{sustrato} + MA) - E_T(\text{sustrato}) - E(MA) \quad (4.1)$$

El sustrato en nuestro estudio se refiere al SWCNT prístino o con defectos, SWCNT<sub>pris</sub> o SWCNT<sub>vac</sub>, respectivamente. El término  $E_T(\text{sustrato} + MA)$  es la energía total del sistema adsorbente + el átomo MA,  $E_T(\text{sustrato})$  es la energía del adsorbente y  $E(MA)$  es la energía del átomo alcalino aislado. La función trabajo es calculada como el nivel de la energía de vacío menos el nivel de Fermi y las cargas electrónicas son calculadas a través del análisis de Bader [239].

### 4.3 Resultados y discusión

En la Tabla 4.1 se listan los resultados obtenidos para la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ), la función trabajo (WF), el momento magnético ( $\mu$ ), la energía de *binding* ( $E_B$ ), la distancia entre el metal alcalino y el carbono más cercano ( $d_{C-MA}$ ) y el cambio en la carga eléctrica en el MA y el C ( $\Delta q_{AM}$  y  $\Delta q_C$ , respectivamente), cuando el MA es adsorbido tanto sobre el SWCNT (8,0) prístino como con vacancia. Se puede notar que la adsorción del MA en SWCNT, prístino y con vacancia, produce una importante reducción del valor de  $E_g$ . Sin embargo, es bien sabido que la  $E_g$  obtenida a través de cálculos de DFT está subestimada respecto a los valores experimentales. Esta discrepancia es más significativa en aislantes de banda prohibida grande [240]. Los cambios más notorios en  $E_g$  ocurren cuando Na es adsorbido sobre SWCNT prístino (de 0,58 eV a 0,02 eV). Cuando se introduce una vacancia en SWCNT, el Li es el MA que produce la mayor reducción en  $E_g$  (de 0,48 eV a 0,09 eV). La reducción en el ancho de banda prohibida luego de la adsorción de los MA se debe a la aparición de nuevos estados electrónicos en esta región, y en caso del SWCNT con vacancia además una aparición de asimetría de las contribuciones de *spin*. Estos hechos serán discutidos más adelante, cuando se presenten las curvas DOS.

Tabla 4.1. Energía de la banda prohibida ( $E_g$ ), función trabajo (WF), momento magnético ( $\mu$ ), energía de enlace ( $E_B$ ) y distancia entre el metal alcalino y el carbono más cercano ( $d_{C-MA}$ ), antes y después de la adsorción del MA, tanto en el SWCNT (8,0) prístino como con vacancia (para identificación de los átomos, ver Figuras 4.3 y 4.4). Las columnas  $\Delta q$  indican el cambio en la carga eléctrica en el MA y el C, antes y después de la adsorción. Un  $\Delta q$  positivo refiere a una pérdida mientras que un  $\Delta q$  negativo implica una ganancia de carga. En el caso del sistema con defecto, el *bandgap* corresponde a la contribución del *spin down*.

Sistema	$E_g$ (eV)	WF (eV)	$\mu$ ( $\mu_B$ )	$E_B$ (eV)	$d_{C-MA}$ (Å)	$\Delta q_{AM}$ ( $e^-$ )	$\Delta q_C$ ( $e^-$ )
SWCNT <sub>pris</sub>	0,58	4,39	0,0	-	-	-	-
SWCNT <sub>pris</sub> +Li	0,10	3,55	0,0	-1,38	2,19	0,90	-0,32
SWCNT <sub>pris</sub> +Na	0,02	3,33	0,0	-0,43	2,54	0,90	-0,10
SWCNT <sub>pris</sub> +K	0,11	3,18	0,0	-1,38	2,84	0,89	-0,20
SWCNT <sub>pris</sub> +Rb	0,13	3,26	0,0	-0,80	3,01	0,89	-0,13
SWCNT <sub>pris</sub> +Cs	0,07	3,03	0,0	-1,47	3,09	0,88	-0,07
SWCNT <sub>vac</sub>	0,48	4,89	0,0	-	-	-	-
SWCNT <sub>vac</sub> +Li	0,09	4,01	1,0	-3,08	2,11	0,89	-0,34
SWCNT <sub>vac</sub> +Na	0,26	3,80	1,0	-2,06	2,40	0,87	-0,25
SWCNT <sub>vac</sub> +K	0,23	3,67	1,0	-2,68	2,87	0,86	-0,26
SWCNT <sub>vac</sub> +Rb	0,22	3,58	1,0	-2,31	2,99	0,87	-0,24
SWCNT <sub>vac</sub> +Cs	0,23	3,55	1,0	-3,35	3,12	0,86	-0,20

La adsorción de MA en el nanotubo prístino no induce comportamiento magnético, esto quiere decir que el momento magnético del sistema MA-SWCNT es cero. Sin embargo, cuando hay una vacancia en el nanotubo, la adsorción del MA produce un momento magnético de  $1,0 \mu_B$ . Un resultado similar se obtiene cuando un metal alcalino aislado es adsorbido en grafeno [241].

Respecto a la WF, los resultados muestran que la presencia de un MA genera una disminución en sus valores (ver Tabla 4.1). Este hecho está relacionado con una transferencia de carga desde el adsorbato hacia el SWCNT; entonces, podría esperarse que el MA se cargue positivamente luego de la adsorción. Además, la reducción de la WF

produce una mejora significativa en la emisión de campo [242]. La Figura 4.2a muestra la WF del SWCNT (8,0) prístino y con defecto después de la adsorción de los MA, como función de la electronegatividad ( $\chi$ ) (escala de Pauling). Este resultado exhibe una dependencia lineal entre WF y  $\chi$ . La ecuación de las líneas rectas graficadas para el nanotubo sin y con vacancia son  $WF = 2,20 \chi + 1,35$  y  $WF = 2,25 \chi + 1,77$ , respectivamente. Esta relación lineal está en buen acuerdo con la ecuación de Gordy-Thomas ( $WF = 2,27 \chi + 1,14$ ) [233,243]. Entonces, la WF incrementa su valor con la electronegatividad del MA y, en consecuencia, la función trabajo del SWCNT (8,0) puede ser modulada acorde al elemento adsorbido. Además, el valor de WF para el sistema  $MA+SWCNT_{vac}$  presenta valores mayores respecto al sistema  $MA+SWCNT_{pris}$ . La Figura 4.2b presenta la transferencia de carga obtenida del MA al SWCNT con y sin defecto, como función de la WF. Puede observarse una relación entre la WF y la transferencia de carga, la cual implica que una reducción en la WF produce una menor transferencia de carga del metal hacia el nanotubo. En todos los casos, el metal alcalino pierde carga, alrededor de  $0,9 e^-$ , por lo que su estado de carga final es positivo. La redistribución de carga, luego de la adsorción de MA, es un efecto local; es decir, solo los átomos de C primeros vecinos al metal se ven afectados. Los átomos de carbono más cercano al adsorbato (C1 y C4 para el SWCNT prístino y con defecto, respectivamente, ver Figuras 4.3a y 4.4a) adquieren la mayor carga negativa cedida por el MA (ver Tabla 4.1); mientras que resto de la carga es adquirida por los segundos vecinos al MA.

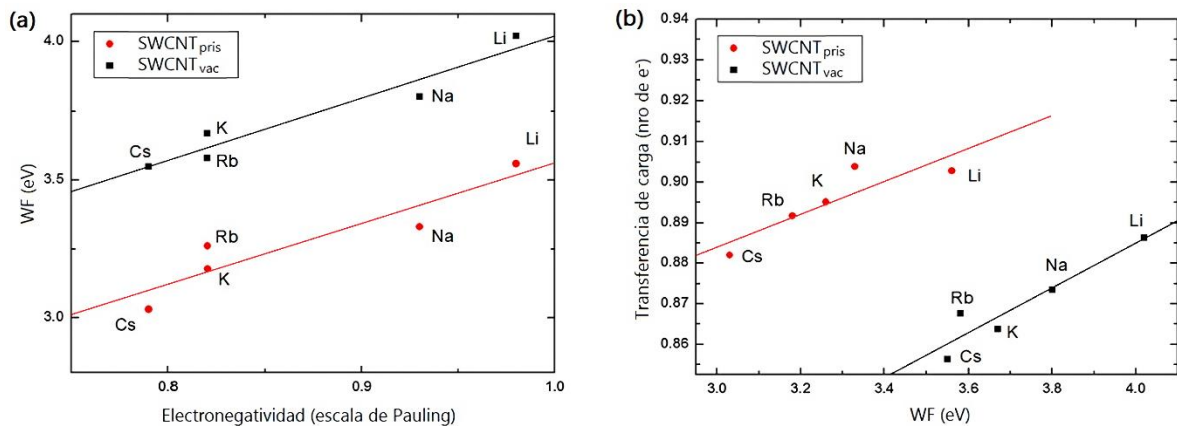


Figura 4.2. Función trabajo (WF) vs. Electronegatividad (a) cuando el MA es adsorbido, y transferencia de carga del MA al SWCNT como función de la WF (b), para el SWCNT (8,0) prístino y con vacancia.

Los valores de energías de *binding* obtenidos muestran que la adsorción de MA es exotérmica, tanto en SWCNT prístino como con vacancia. En el caso SWCNT prístino, el orden favorable de adsorción basado en los valores de energía de *binding* obtenidos es  $Cs > Li \approx K > Rb > Na$ ; se observa una tendencia similar en el nanotubo con defecto, el orden en este caso es  $Cs > Li > K > Rb > Na$  (ver Tabla 4.1). Estos resultados concuerdan con otros reportados en nanotubos de carbono y grafeno [218,244]. Además, puede notarse que la presencia de vacancia en el SWCNT incrementa la energía de *binding* del MA sobre el SWCNT alrededor de 1,5 eV. En el caso del sistema prístino, la interacción de vdW contribuye significativamente a los valores de energías de enlace. En el caso del K sobre el SWCNT perfecto, Li y colaboradores reportaron resultados similares [245]. No obstante, para los sistemas con defectos, los resultados sugieren que la interacción MA-SWCNT es química, y que la contribución vdW es menos significativa.

Teniendo en cuenta los valores de  $E_B$  obtenidos, la importante transferencia de carga y la longitud de enlace MA-C, se puede inferir que la adsorción de MA en SWCNT, prístino y con defecto, es predominantemente de carácter químico. En general, un incremento en las longitudes de enlace MA-C, implicaría una disminución en la interacción MA-SWCNT y, en consecuencia, habría una reducción en los valores de las energías de *binding*. Los MA no siguen esta tendencia; debido a que la  $E_B$  también depende de la transferencia de carga. Hay una importante transferencia de carga del MA hacia los átomos de C, lo cual resulta en un enlace más fuerte y una mayor  $E_B$ . Así, nuestra explicación combina estos dos efectos.

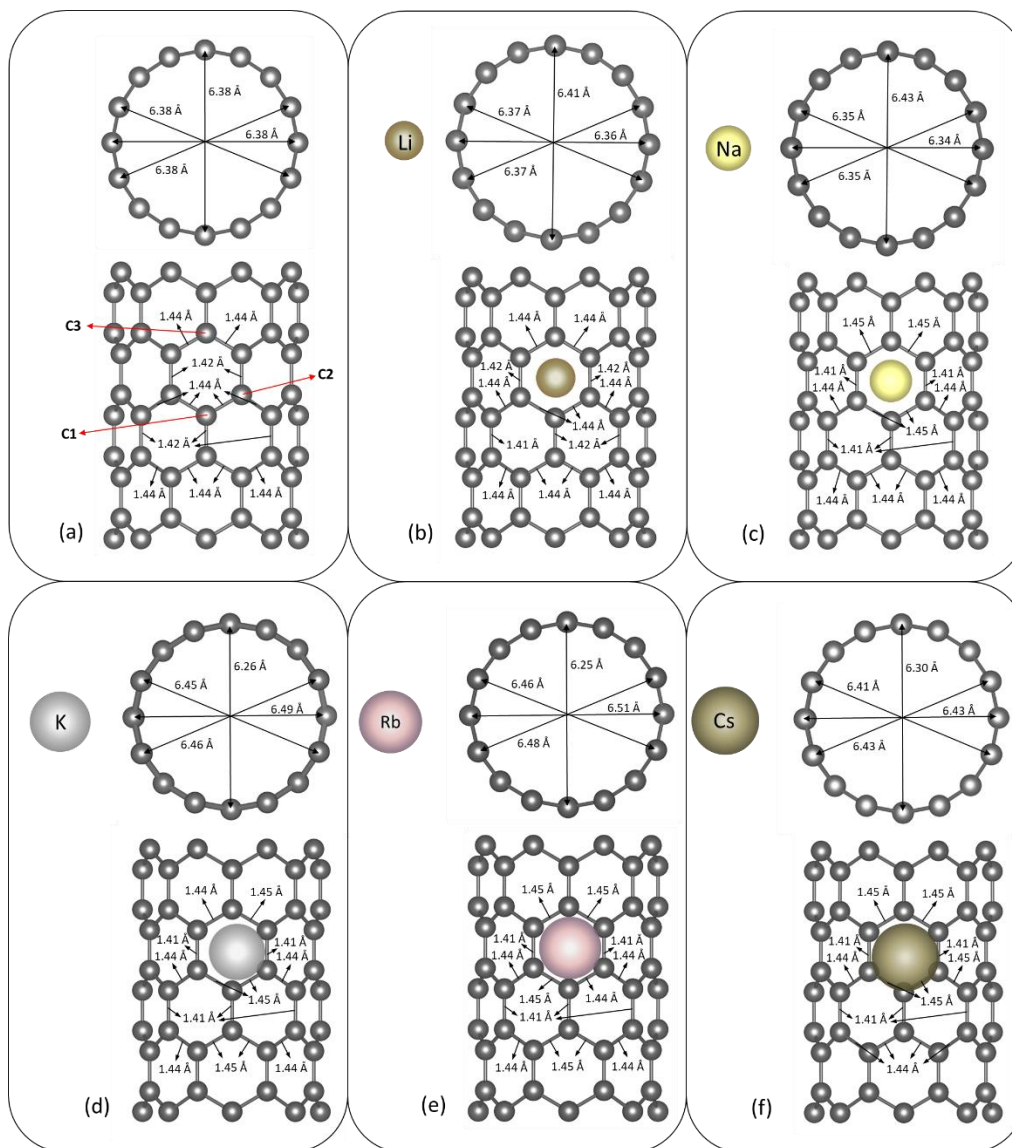


Figura 4.3. Vista esquemática de las geometrías optimizadas de (a) SWCNT (8,0) prístino y con (b) Li, (c) Na, (d) K, (e) Rb y (f) Cs adsorbido.

La Figura 4.3 muestra las geometrías optimizadas antes y después de la adsorción del MA, sobre el SWCNT prístino. Se puede notar que el MA es adsorbido sobre el sitio H (centro del hexágono) en el SWCNT; esto es debido a que los adsorbatos enlazados iónicamente prefieren sitios de alta coordinación, ya que están más cerca de la superficie, lo cual reduce la energía electrostática. En este sitio hay tres átomos de C más cercanos al átomo de MA, los cuales son denominados como C1, C2 y C3 (ver Figura 4.3a). Los C1 y C3 son primeros vecinos del átomo metálico y las longitudes de enlace de MA-C1 y MA-C3 son prácticamente iguales para todos los MA estudiados; excepto para el Cs donde la diferencia entre éstas es de alrededor de 0,13 Å. Además, de la Tablas 4.1 se puede observar que la distancia MA-C1 incrementa su valor con el radio atómico del MA,

los valores son: 2,19 Å (Li), 2,54 Å (Na), 2,84 Å (K), 3,01 Å (Rb) y 3,09 Å (Cs). Respecto a la longitud del enlace MA-C2, los resultados muestran que la distancia es 0,19 Å mayor que MA-C1. Por otro lado, la adsorción de MA no produce cambios significativos en las longitudes de enlace C-C (comparar las Figura 4.3a y 4.3b-f), pudiendo atribuirse este hecho a la distancia entre el MA y el nanotubo. Además, la adsorción de un solo átomo MA sobre el nanotubo prístino, es suficiente para generar una modificación en la curvatura del SWCNT. En la dirección MA-SWCNT, el diámetro del nanotubo disminuye ligeramente para el Li (0,3 %) y para el Na (0,6 %). Sin embargo, para el K, Rb y Cs, éste se elonga 1,7 %, 2,0 % y 0,8 %, respectivamente. En la dirección perpendicular, el diámetro del SWCNT tiene un comportamiento opuesto, es decir, un incremento de alrededor de 0,5 % para el Li y de 0,8 % para el Na, respecto del nanotubo perfecto. Mientras que, para el resto de los MA, el diámetro decrece aproximadamente 1,9 % (K), 2,0 % (Rb) y 1,2 % (Cs).

En el caso del SWCNT con vacancia, puede observarse en la Figura 4.4 que el diámetro del tubo experimenta una elongación en la dirección de adsorción del MA. Los cambios más significativos en el diámetro según el adsorbato ocurren en el siguiente orden  $Li > Na > K > Rb > Cs$ , con un porcentaje de variación de tamaño –respecto al  $SWCNT_{vac}$ – de 1,3 %, 1,0 %, 0,6 %, 0,3 % y 0,0 %, respectivamente. Además, el diámetro del SWCNT (8,0) sufre una reducción de alrededor del 1,5 % en la dirección perpendicular, de 6,07 Å a 5,98 Å. Sin embargo, cuando se adsorbe Cs, su diámetro cambia a 6,00 Å, es decir un se modifica en un 1,1 %. Todos los MA tienen tres átomos de C cercanos, denominados C4, C5 y C6 (ver Figura 4.4a). Los átomos de carbono C5 y C6 son segundos vecinos al metal, mientras que C4 es primer vecino. Analizando las longitudes de enlace entre el MA y estos átomos de C, puede observarse que las distancias MA-C aumentan con el tamaño atómico del adsorbato. Las longitudes entre MA-C son similares a las reportadas en sistemas basados en carbono con defectos [244,246]. Respecto a los enlaces C-C, se observa una reducción del 17 % de la distancia C5-C6 y un incremento del 3 % entre estos átomos de C y sus respectivos carbonos vecinos. Los cambios en las longitudes de enlace de los átomos de carbono del  $SWCNT_{vac}$  luego de adsorber el metal, pueden atribuirse a los cambios electrónicos por transferencia de carga, los cuales fueron previamente discutidos. Concluyendo, la vacancia reduce la distancia de enlace entre los MA y el SWCNT, además, el efecto en la curvatura del nanotubo es más significativo cuando el metal se absorbe sobre SWCNT con defectos.

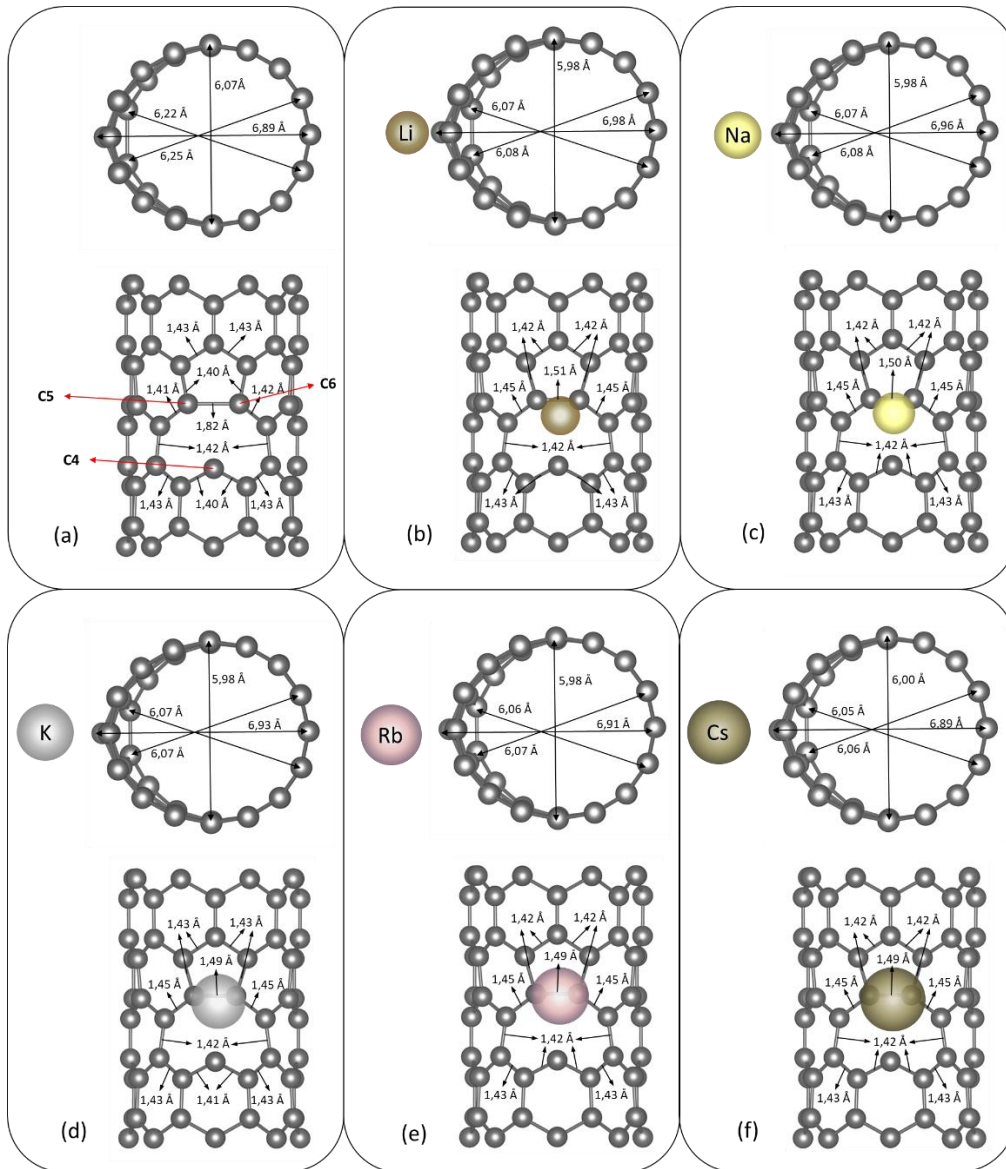


Figura 4.4. Vista esquemática de las geometrías optimizadas de (a) SWCNT (8,0) con una vacancia puntual y con (b) Li, (c) Na, (d) K, (e) Rb y (f) Cs adsorbido.

La transferencia de carga es una característica importante para las configuraciones de adsorción. En este capítulo, se realiza tanto un análisis de cargas de Bader, como de diferencia de densidad de carga. Las diferencias de densidad de carga son calculadas de la siguiente manera:

$$\rho = \rho_T - \rho_{SWCNT} - \rho_{MA} \quad (4.2)$$

donde  $\rho_T$ ,  $\rho_{SWCNT}$  y  $\rho_{MA}$  son la carga total en la configuración con el MA ya adsorbido, del nanotubo antes de adsorber el metal y del metal aislado, respectivamente.



La gráfica de la diferencia de densidad de carga tridimensional, con una isosuperficie de densidad de carga de  $0,0008 \text{ e}/\text{\AA}$ , se muestra en la Figura 4.5. Las regiones amarilla y celeste indican ganancia y pérdida electrónica, respectivamente. En todos los casos, se produce una transferencia de carga significativa desde el MA hacia la superficie del CNT. La transferencia electrónica exhibe cierto grado de deslocalización y se extiende prácticamente por toda la superficie del SWCNT. El análisis de cargas de Bader muestra que hay una transferencia de aproximadamente  $0,9 \text{ e}^-$  desde los MA hacia el nanotubo (ver Tabla 4.1). Estos resultados confirman la imagen de un enlace principalmente iónico. En el caso de la adsorción de Li, la Figura 4.5a muestra una pequeña retrodonación, lo cual es posible debido a que la distancia permite que los lóbulos de los orbitales hagan contacto. Además, el átomo de MA está cargado positivamente, lo que produce un campo eléctrico para la adsorción de moléculas de gas. En resumen, estos resultados muestran que la adsorción de MA en el SWCNT puede modificar significativamente sus propiedades electrónicas y químicas.

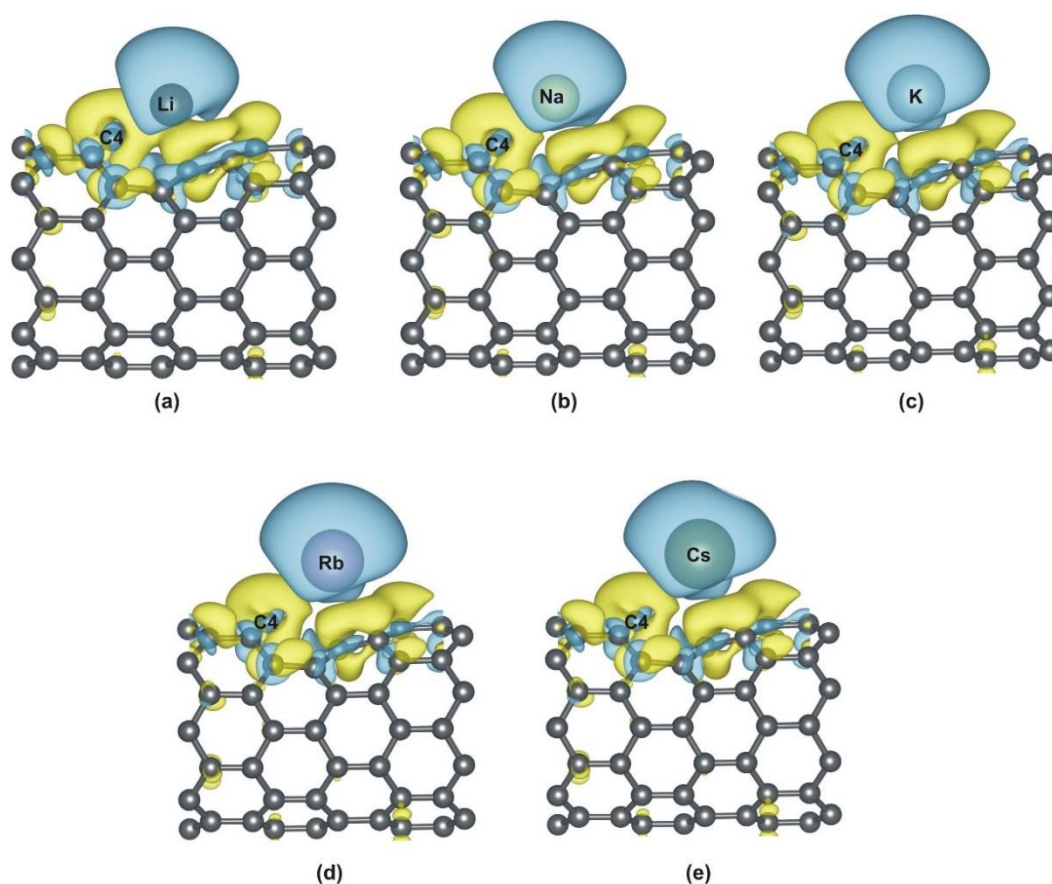


Figura 4.5. Gráfica de la isosuperficie a  $0,0008 \text{ e} / \text{\AA}$  para el SWCNT (8,0) con defecto, luego de la adsorción de cada adátomo. Las zonas amarillas y celestes representan la ganancia y pérdida electrónica, respectivamente.



Considerando la estructura electrónica, las Figuras 4.6 y 4.7 esquematizan la densidad de estados proyectada (PDOS) para el SWCNT (8,0) prístino, antes y después de la adsorción del metal alcalino. En el caso del CNT perfecto, las curvas DOS son simétricas para todos los sistemas SWCNT+MA, lo cual es consistente con el valor nulo obtenido de momento magnético. Por esta razón, sólo se grafican las contribuciones *up* del *spin* (ver Figura 4.7a-f). Se puede ver que el SWCNT prístino es un semiconductor tipo *p* con un *bandgap* de 0,58 eV, lo cual concuerda con resultados anteriores del grupo de investigación [247] y los reportados Zhou y colaboradores [248] (Figura 4.6).

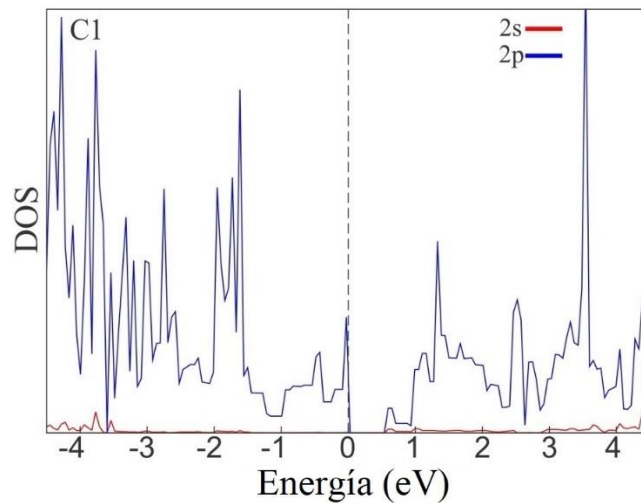


Figura 4.6. Curvas PDOS del átomo C1 para el SWCNT (8,0) perfecto. La línea punteada en el valor cero, indica el nivel de Fermi. La etiqueta de los átomos es presentada en la Figura 4.3.

Cuando se dopa un nanotubo semiconductor, la característica más relevante es la posición de los estados localizados. Los estados se caracterizan de acuerdo a su posición relativa a los bordes de las bandas; se definen como "donantes", si están más cerca del borde de la banda de conducción (BC), o "aceptores", si están más cerca del borde de la banda de valencia (BV). En todos los sistemas MA-SWCNT, el nivel de Fermi ( $E_F$ ) es desplazado hacia valores de energía mayores, porque el HOMO del MA se ubica a energías más elevadas respecto al nivel de Fermi del CNT. De la PDOS del C1 luego de la adsorción del MA, es sencillo concluir que las cinco configuraciones exhiben un carácter metálico. La BC atraviesa el nivel de Fermi debido a la transferencia de electrones desde los adátomos hacia los átomos de carbono. Es decir, los sistemas presentan un comportamiento tipo *n* y, como consecuencia, incrementan su conductividad eléctrica (Figura 4.7a, c, e, g, i). En las curvas PDOS para el adátomo MA, se puede ver que el orbital *s* ocupado del MA aislado es desplazado por encima del  $E_F$ , indicando que

el electrón es transferido a la BC del CNT, para más detalles, ir a las Figuras 4.7b, d, f, h, j y comparar con la contribución *spin up* en las Figuras 4.8 b-f. Además, no hay evidencia de hibridación entre los orbitales del adátomo y los estados del SWCNT, lo cual sugiere que el enlace es mayormente iónico.

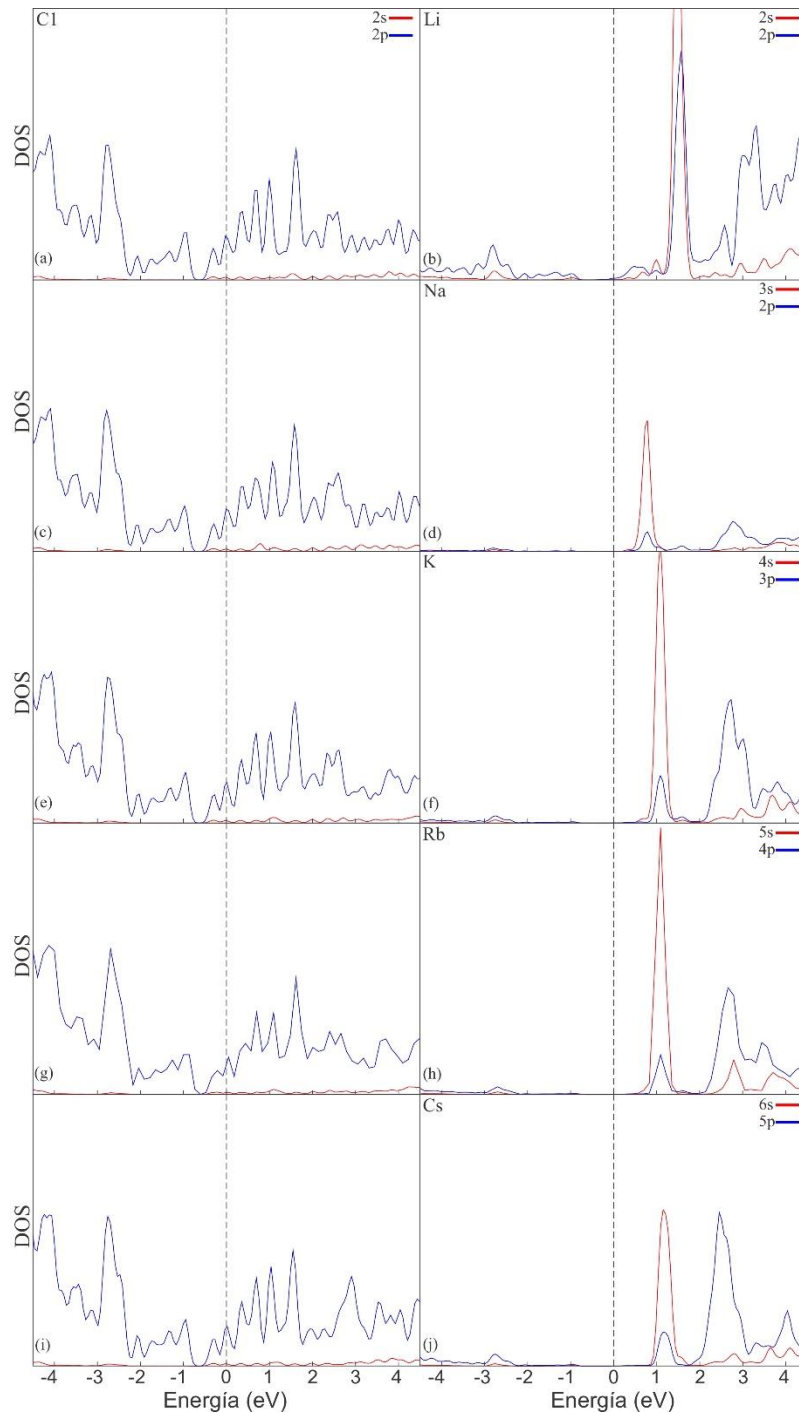


Figura 4.7. Curvas PDOS para el SWCNT (8,0) perfecto, luego de la adsorción del MA (a-j). La línea punteada en 0 eV indica el nivel de Fermi. Los átomos etiquetados fueron presentados en la Figura 4.3.

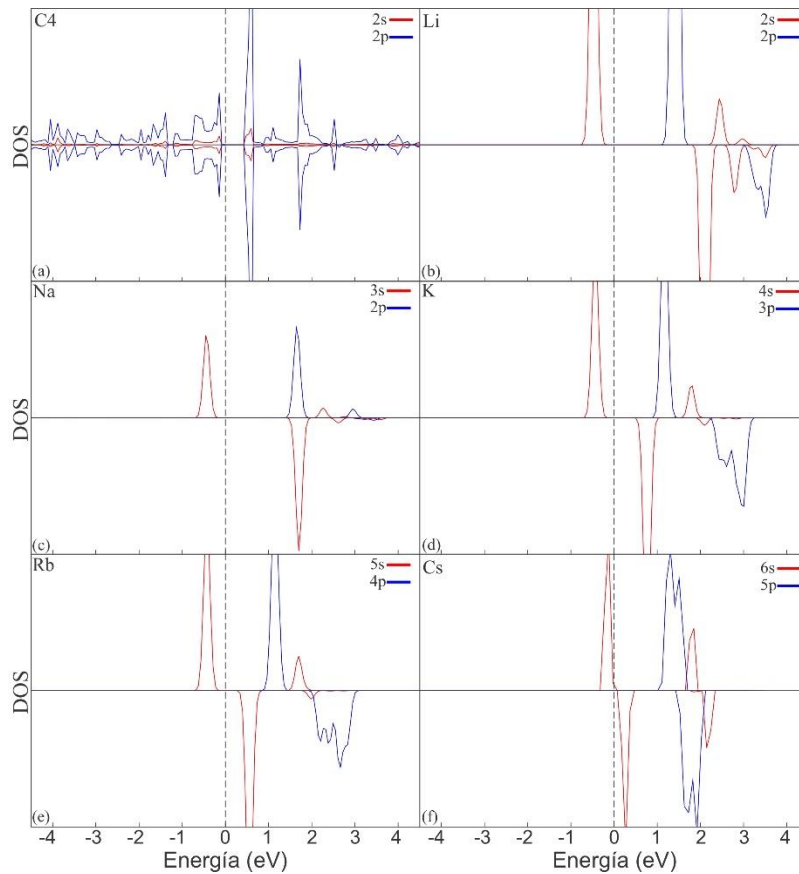


Figura 4.8. Curvas PDOS para el átomo C4 para el SWCNT (8,0) con defecto (las etiquetas de los átomos son presentadas en la Figura 4.4) (a). Curvas PDOS para los átomos aislados Li (b), Na (c), K (d), Rb (e) y Cs (f). Para una mejor visualización de las PDOS de los MA, se aumentó x5 respecto a la curva del átomo C4. La línea punteada a cero eV indica la posición del nivel de Fermi.

En el caso del SWCNT con defectos, la presencia de la vacancia de un átomo de C reduce levemente la banda prohibida y no se observa inducción de momento magnético (Figura 4.8a). Después de la adsorción del adátomo, puede verse en la Figura 4.9 a-j que todos los sistemas exhiben un carácter metálico; el cual es consistente con un comportamiento de tipo  $n$  y un enlace principalmente iónico, como en las configuraciones del CNT perfecto. A pesar de que la contribución de *spin down* muestra un pequeño *bandgap*, en todos los casos, la diferencia más importante radica en que las contribuciones *spin up* y *down* de las curvas PDOS son asimétricas, lo que indicaría un momento magnético inducido (ver Tabla 4.1). Un análisis detallado revela que los momentos magnéticos se originan principalmente en los átomos de C cercanos al sitio de adsorción del metal. Esto puede ser observado en la asimetría de las curvas PDOS del C4. Sus estados  $p$  de *spin up* se encuentran por debajo del nivel de Fermi, en contraste, con los

estados  $p$  de *spin down* que se encuentran por encima del nivel de Fermi. Estas características electrónicas causan un momento magnético de aproximadamente  $1,0 \mu_B$ . La PDOS del adátomo muestra que las curvas están levemente polarizadas alrededor del nivel de Fermi y están presentes pequeñas hibridaciones entre el orbital  $p$  del MA y los orbitales  $p$  del átomo de C.

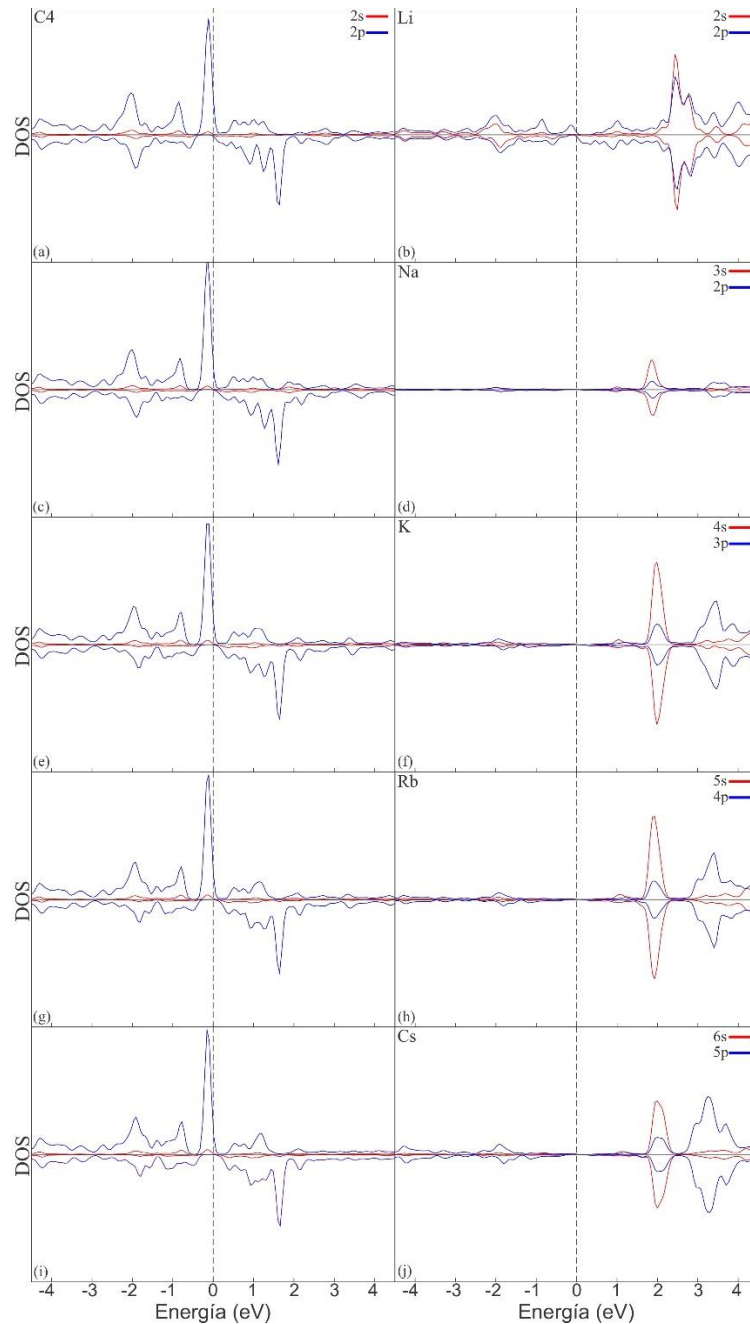


Figura 4.9. Curvas PDOS para el SWCNT (8,0) con una vacancia puntual, luego de la adsorción del MA (a-j). La línea punteada en 0 eV indica el nivel de Fermi. Para una mejor apreciación de las gráficas, las curvas de los MA fueron magnificadas x5 respecto al átomo C4. Los átomos etiquetados fueron presentados en la Figura 4.4.

Además, si las PDOS del MA aislado son comparadas con las del metal una vez adsorbido, se puede ver que los estados  $s$  ocupados son desplazados por encima del nivel de Fermi (ver Figura 4.9b, d, f, h, j y Figura 4.8b-f). Solo en el caso de la adsorción del Li algunos estados  $p$  aparecen cerca del nivel de Fermi, lo que indica una pequeña retrodonación desde los átomos de C más cercanos (ver Figura 4.9b). Adicionalmente, la transferencia de carga del metal al SWCNT incrementa los estados en el nivel de Fermi, lo que es consistente con un aumento en la reactividad del sistema y proporciona las condiciones para mejorar, por ejemplo, la captación de hidrógeno. Todos estos resultados son consistentes con el análisis de las cargas de Bader y los gráficos de isosuperficies mostrados en la Figura 4.5.

## 4.4 Conclusiones

En el presente capítulo se estudian los cambios en las propiedades fisicoquímicas debido a la adsorción de metales alcalinos (MA: Li, Na, K, Rb y Cs) en SWCNT (8,0), tanto perfecto como con vacancia. Las conclusiones más relevantes pueden ser resumidas como sigue:

- Los resultados muestran que el enlace MA-C es principalmente iónico tanto en SWCNT prístino como con defecto.
- La WF del SWCNT disminuye luego de la adsorción del MA.
- La WF aumenta en el sistema SWCNT<sub>vac</sub>+MA respecto al sistema prístino. La variación en la WF es una consecuencia del cambio en el nivel de Fermi debido a la redistribución de cargas.
- Los valores calculados de la energía de *binding*,  $E_B$ , muestran que la adsorción de MA sobre SWCNT es un proceso favorable y que la introducción de una vacancia mejora sus valores en alrededor de 1,6 eV.
- Se obtienen importantes cambios en la estructura electrónica del CNT debido al dopaje tipo  $n$  introducido después de la adsorción del metal alcalino. La transferencia electrónica desde el adátomo a los átomos de C, desplaza el  $E_F$  hacia valores de energía mayores; y como consecuencia, el sistema exhibe un carácter metálico, con estados alrededor del nivel de Fermi.
- Las distancias entre MA-C se encuentran en el rango de 2,11 Å a 3,09 Å,

dependiendo del metal y del sustrato (SWCNT prístino o con vacancia).

- Los resultados mencionados anteriormente, junto al análisis de transferencia de carga, indican una quimisorción del metal, otorgándole a estos sistemas una gran estabilidad.
- La adsorción de MA solo induce magnetismo en el SWCNT con vacancia, debido principalmente a una importante polarización de los átomos de C circundantes al adátomo. Dicho valor inducido es de  $1,0 \mu_B$ .

En conclusión, se puede establecer una conexión relevante entre el sistema SWCNT+MA y el almacenamiento de hidrógeno, debido a las propiedades modificadas de los nanotubos de carbono después de la adsorción del metal. Estos cambios podrían tener un impacto significativo en la capacidad de almacenamiento y liberación de hidrógeno en los SWCNT. Por ello, se sugiere el sistema SWCNT<sub>vac</sub>+MA como candidato para aplicaciones en almacenamiento de hidrógeno; debido a que, respecto al SWCNT prístino, presenta momento magnético inducido, mayor transferencia electrónica y cambios más significativos en el *bandgap* y en la función trabajo.

## Capítulo 5

### Conclusiones Generales

En el capítulo 3 se analizó el efecto de vacancias con estado de carga en  $\text{MgH}_2$  dopado Nb. La incorporación de Nb induce un momento magnético de  $2,11 \mu_B$  y un aumento en las distancias de enlace Mg-H, indicando una leve mejora para la desorción de hidrógeno. A partir del análisis de energía de formación, se determina que las vacancias de H positivas y negativas son las energéticamente más favorables. Respecto al sistema sin vacancias, se observa que la incorporación de  $V_H^0$  y  $V_H^+$  reducen el momento magnético a  $1,49 \mu_B$  y  $1,63 \mu_B$ , respectivamente. Además, producen un aumento en la conductividad electrónica y en la opacidad del material. Finalmente, la presencia de  $V_H$  debilita el enlace Mg-H; siendo más significativo para  $V_H^+$ .

En el capítulo 4 se estudió la adsorción de metales alcalinos (MA: Li, Na, K, Rb y Cs) en SWCNT (8,0) prístino y con una vacancia. Los valores de energía de enlace muestran que la adsorción de MA sobre SWCNT es un proceso favorable y que la introducción de una vacancia mejora dicha adsorción. La transferencia electrónica desde el metal a los átomos de C desplaza el nivel de Fermi hacia valores mayores, y como consecuencia, el sistema exhibe un carácter metálico con una densidad de estados significativa alrededor de dicho nivel. Al igual que el hidruro, la incorporación de vacancias induce un momento magnético de aproximadamente  $1 \mu_B$ .

En conclusión, la incorporación de impurezas y/o vacancias puede ser un procedimiento apropiado para modular las propiedades electrónicas y magnéticas de un material. Los sistemas estudiados presentan características claves, como la aparición de un momento magnético inducido, cambios significativos en el valor del *bandgap* y en la función de trabajo. Por esta razón, estos sistemas pueden ser útiles en aplicaciones tales como almacenamiento de hidrógeno, de datos, en nanoelectrónica y en espintrónica.

Los resultados de esta tesis proporcionan una herramienta para la comprensión del efecto de impurezas y vacancias en  $\text{MgH}_2$  y SWCNT; los cuales tienen implicaciones en tecnología y ciencia de materiales. Sin embargo, aún quedan áreas de investigación abiertas y prometedoras en estos campos. Se propone una serie de investigaciones futuras para profundizar en el entendimiento y optimización de estos sistemas:

1. Investigar las propiedades de desorción de hidrógeno en superficies de  $\text{MgH}_2$  dopado –e.g. Nb y Zr– y con vacancias. El objetivo es comprender cómo dopantes y vacancias afectan la cinética y la capacidad de adsorción/desorción de hidrógeno.

2. Investigar en detalle la adsorción de moléculas de  $\text{H}_2$  en nanotubos de carbono decorados con diferentes metales alcalinos, como litio (Li), sodio (Na) y potasio (K). El objetivo es comprender las interacciones entre las moléculas de hidrógeno y los diferentes metales alcalinos, y cómo estas interacciones afectan la capacidad de adsorción y retención de hidrógeno. Además, determinar la saturación de moléculas de  $\text{H}_2$  para cada metal alcalino, lo que permitirá cuantificar la cantidad máxima de hidrógeno que se puede adsorber por cada metal.



# Bibliografía

- [1] B.P. Global. Statistical Review of World Energy. (2021).
- [2] Synthesis report. Summary for policymakers. A report of Working Group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change (2007) [A. Allali, R. Bojariu, S. Diaz, I. Elgizouli, D. Griggs, D. Hawkins, O. Hohmeyer, B. P. Jallow, L. Kajfez-Bogataj, N. Leary, H. Lee, D. Wratt (eds)]. IPCC, Valencia, Spain.
- [3] Summary for Policymakers. In: Climate Change 2023: Synthesis Report. A Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 36 pages.
- [4] Y. Wang, D. F. Ruiz Diaz, K. S. Chen, Z. Wang, X. Cordobés Adroher, Mater. Today, 2020, 32, 178–203.
- [5] K. Jiao, J. Xuan, Q. Du, Z. Bao, B. Xie, B. Wang, Y. Zhao, L. Fan, H. Wang, Z. Hou, S. Huo, N. P. Brandon, Y. Yin & M. D. Guiver, Nature, 2021, 595, 361–369.
- [6] E. Ogungbemi, O. Ijaodola, F. N. Khatib, T. Wilberforce, Z. E. Hassan, J. Thompson, M. Ramadan, A.G. Olabi., Energy, 2019, 172, 155–172.
- [7] A. Alaswad, A. Palumbo, M. Dassisti, A.-G. Olabi. (2015). *Fuel Cell Technologies, Applications, and State of the Art: A Reference Guide*. Elsevier.
- [8] V. Malik, S. Srivastava, M. K. Bhatnagar, M. Vishnoi. Mater. Today: Proc., 2021, 47, 2270–2275.
- [9] Y. Wang, D. F. Ruiz Díaz, K. S. Chen, Z. Wang, X. Cordobés Adroher. Mater. Today, 2020, 32, 178–203.
- [10] H. Ishaq, I. Dincer, C. Crawford, Int. J. Hydrogen Energy, 2022, 47(62), 26238–26264.

- [11] K. Alper, K. Tekin, S. Karagöz, A. J. Ragauskas, *Sustainable Energy Fuels*, 2020, 4(9), 4390–4414.
- [12] V. M. Avargani, S. Zendehboudi, N. M. Cata Saady, M. B. Dusseault, *Energy Convers. Manage.*, 2022, 269, 115927.
- [13] S. K. Dash, S. Chakraborty, D. Elangovan, *Energies*, 2023, 16(3), 1141.
- [14] L. N. Altork, J. R. Busby, *Hydrogen fuel cells: part of the solution. Technology & Engineering Teacher*, 2010, 70(2), 22–27.
- [15] M. E. Martins, H. A. Peretti, E. Spinadel, C. F. Zinola, A. Visintin, *Revista Técnica De La Facultad De Ingeniería Universidad Del Zulia*, 2008, 31(2), 99–114.
- [16] M. Aziz, *Energies*, 2021, 14(18), 5917.
- [17] T. H. Ulucan, S. A. Akhade, A. Ambalakatte, T. Autrey, A. Cairns, P. Chen, C. Weidenthaler, *Prog. Energy*, 2023, 5(1), 012004.
- [18] B. Sørensen, G. Spazzafumo, *Hydrogen and Fuel Cells*, Academic Press, 2018.
- [19] K. L. Lim, H. Kazemian, Z. Yaakob, W. W. Daud, *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 2010, 33(2), 213–226.
- [20] P. R. Prabhukhot, M. M. Wagh, A. C. Gangal, *Adv. Energy Power*, 2016, 4, 11–22.
- [21] R. A. Oriani, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1978, 8(1), 327–357.
- [22] A. Zaluska, L. Zaluski, J. O. Ström-Olsen, *Appl. Phys. A*, 2001, 72, 157–165.
- [23] D. S. Sholl, Y. H. Ma, *MRS Bulletin*, 2006, 31, 770–773.
- [24] H. F. Chang, W. J. Pai, Y. J. Chen, W. H. Lin, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, 35(23), 12986–12992.
- [25] J. C. Crivello, B. Dam, R. V. Denys, M. Dornheim, D. M. Grant, J. Hout, T. R.

- Jensen, P. de Jongh, M. Latroche, C. Milanese, D. Milcius, G. S. Walker, C. J. Webb, C. Zlotea, V. A. Yartys, *Appl. Phys. A*, 2016, 122, 1–20.
- [26] S. K. Verma, M. A. Shaz, T. P. Yadav, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2022, 48(56), 21383–21394.
- [27] M. Paskevicius, D. A. Sheppard, C. E. Buckley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(14), 5077–5083.
- [28] J. F. Stampfer, C. E. Holley, J. F. Suttle, *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82(14), 3504–3508.
- [29] Q. Hou, X. Yang, J. Zhang, *Chem. Select*, 2021, 6(7), 1589–1606.
- [30] P. Chen, M. Zhu, *Mater. Today*, 2008, 11(12), 36–43.
- [31] C. Zlotea, M. Sahlberg, S. Özbilen, P. Moretto, Y. Andersson, *Acta Mater.*, 2008, 56(11), 2421–2428.
- [32] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz. *J. Alloys Compd.*, 1999, 292, 247–252.
- [33] T.K. Nielsen, K. Manickam, M. Hirscher, F. Besenbacher, T.R. Jensen, *ACS Nano*, 2009, 3(11), 3521–3528.
- [34] A. F. Gross, C. C. Ahn, S. L. Van Atta, P. Liu, J. J. Vajo, *Nanotechnology*, 2009, 20(20), 204005.
- [35] S. Zhang, A. F. Gross, S. L. Van Atta, M. Lopez, P. Liu, C. C. Ahn, J. J. Vajo, C. M. Jensen, *Nanotechnology*, 2009, 20(20), 204027.
- [36] T. Sadhasivam, H. T. Kim, S. Jung, S. H. Roh, J. H. Park, H. Y. Jung, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2017, 72, 523–534.
- [37] C. J. Webb, *J. Phys. Chem. Solids*, 2015, 84, 96–106.
- [38] R. A. Varin, L. Zbroniec, M. Polanski, J. Bystrzycki, *Energies*, 2010, 4(1), 1–25.

- [39] R. Yu y P. K. Lam, *Phys. Rev. B*, 1988, 37, 8730–8737.
- [40] P. Selvam, B. Viswanathan, C. S. Swamy, V. Srinivasan, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1986, 11, 169–192.
- [41] X. Shang, M. Bououdina, Z. X. Guo, *J. Alloys Compd.*, 2003, 349, 217–223.
- [42] X. B. Xiao, W. B. Zhang, W. Y. Yu, N. Wang, B. Y. Tang, *Phys. Rev. B*, 2009, 404, 2234–2240.
- [43] C. R. Luna, E. Germán, C. Macchi, A. Juan, A. Somoza, *J. Alloys Compd.*, 2013, 556, 188–197.
- [44] Y. Song, Z. X. Guo, R. Yang, *Phys. Rev. B*, 2004, 69, 942051–942051.
- [45] T. Vegge, L. S. Hedegaard-Jensen, J. Bonde, T. R. Munter, J. K. Norskov, *J. Alloys Compd.*, 2005, 386, 1–7.
- [46] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, *J. Alloys Compd.*, 1999, 282, 286–290.
- [47] A. Roy, A. Janotti, C. G. Van de Walle, *App. Physics Letters*, 2013, 102, 033902.
- [48] J. Huot, D. B. Ravnsbæk, J. Zhang, F. Cuevas, M. Latroche, T. R. Jensen, *Prog. Mater. Sci.*, 2013, 58(1), 30–75.
- [49] M. S. Park, A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, 80, 064102.
- [50] F. Cheng, Z. Tao, J. Liang, J. Chen, *Chem. Commun.*, 2012, 48(59), 7334–7343.
- [51] C. Zlotea, M. Latroche, *Colloids Surf.*, 2013, A 439, 117–130.
- [52] D. Xiaoyang, K. Simon, L. Na., *Nat. Commun.*, 2016, 8, 14606.
- [53] N. Vikas, U. P. Verma, *Phase Transitions*, 2015, 89, 437–447.
- [54] P. Vajeeston, P. Ravindran, B.C. Hauback, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, S.

- Furuseth, M. Hanfland, Phys. Rev. B, 2006, 73(22), 224102.
- [55] J. Huot, I. Swainson, R. Schulz, Annales de Chimie, 2006, 31(1), 135–144.
- [56] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structure*. Interscience, New York, 2<sup>o</sup> ed. (1963), Vol. 1.
- [57] F. H. Ellinger, Jr. C. R. Holley, B. B. McInteer, D. Pavone, R. M. Potter y E. Staritzski, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 2647–2648.
- [58] R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, Y. Koga, Carbon, 1997, 35, 1654.
- [59] Y. P. Kundryavtsev, S. Evsyukov, M. Guseva, V. Babaev, V. Khvostov, *Carbyne: A linear chainline carbon allotrope*. Chemistry and Physics of Carbon, CRC Press (1997), vol 25.
- [60] E. Fitzer, K. H. Köchling, H. P. Boehm, H. Marsh, Pure Appl. Chem., 1995, 67, 473.
- [61] F. Rodríguez-Reinoso, Carbon, 1989, 27, 305.
- [62] J. Wilks, E. Wilks, *Properties and Applications of Diamond*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1994).
- [63] M. A. Prelas, T. K. Ghosh, S. K. Loyalka, R. V. Tompson, J. Wide Bandgap Mater., 2002, 10, 99–111.
- [64] I. López Corral (2011) Aplicación de la química computacional al estudio de la adsorción de hidrógeno sobre grafeno y nanotubos de carbono decorados con paladio. [Tesis doctoral]. Universidad Nacional del Sur.
- [65] J. C. Charlier, X. Gonze, J. P. Michenaud, Carbon, 1994, 32, 289.
- [66] G. F. Guo, H. Huang, F. H. Xue, C. J. Liu, H. T. Yu, X. Quan, X. L. Dong, Surf. Coat. Technol., 2013, 228, S120–S125.
- [67] F. E. Pinkerton, B. G. Wicke, C. H. Olk, G. G. Tibbetts, G. P. Meisner, M. S. Meyer, J. F. Herbst, J Phys Chem B, 2000, 104(40), 9460–9467.

- [68] T. Kiyobayashi, H. T. Takeshita, H. Tanaka, N. Takeichi, A. Züttel, L. Schlapbach, N. Kuriyama, J. Alloys Compd., 2002, 330, 666–669.
- [69] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, Angew. Chem., Int. Ed., 2009, 48, 7752.
- [70] Ewels C. (25 de marzo de 2007). *Image Gallery – Graphene*. Nanotechnology Image Gallery. <https://www.ewels.info/img/science/graphene/index.html>
- [71] N. M. R. Peres, Rev. Mod. Phys., 2010, 82, 2673.
- [72] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Science, 2008, 321, 385.
- [73] G. Andre, Nat. Mater., 2005, 438, 165.
- [74] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, Nature, 2005, 438, 197.
- [75] Y. Zhang, J. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, Nature, 2005, 438, 201.
- [76] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, Nat. Mater., 2007, 6, 652.
- [77] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, G. D. Barber, Phys. Rev. B, 2007, 75, 153401.
- [78] R. C. Haddon, R. E. Palmer, H. W. Kroto, P. A. Sermon, Philos. T. Roy. Soc. A, 1993, 343, 53.
- [79] A. I. Melker, M. A. Krupina, St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics, 2017, 10(1), 47–54.
- [80] D. J. Durbin, N. L. Allan, C. Malardier-Jugroot, Int. J. Hydrogen Energy, 2016, 41(30), 13116–13130.
- [81] S. Iijima, Nature, 1991, 354, 56.
- [82] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis, structure, properties and applications*, Topics in Applied Physics, vol. 80, Springer- Verlag, Berlin (2001).

- [83] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, *Chem. Phys. Chem.*, 2001, 2, 78.
- [84] Flichakova M. (28 de diciembre 2021) *What are multi walled carbon nanotubes? MWCNT production, properties, and applications*. Tuball. <https://tuball.com/articles/multi-walled-carbon-nanotubes>
- [85] Q. Wang, J. Cheng, Y. Wu, W. Wen, J. Han, A. Yu, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 569, 012027.
- [86] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, 1993, 363, 603.
- [87] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazques, R. Beyers, *Nature*, 1993, 363, 605.
- [88] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, 1105.
- [89] R. S. Ruoff, D. Qian, W.K. Liu, *C. R. Physique*, 2003, 4, 993.
- [90] B. F. Monea, E. I. Ionete, S. I. Spiridon, D. Ion-Ebrasu, E. Petre, *Sensors* 2019, 19, 2464.
- [91] P. Avouris, J. Appenzeller, R. Martel, S. J. Wind, *Chem. Phys.*, 2002, 281, 429.
- [92] C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70, 1480.
- [93] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature*, 1998, 393, 49.
- [94] J. Hu, M. Ouyang, P. Yang, C.M. Lieber, *Nature*, 1999, 399, 48.
- [95] E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, F. Beguin, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77, 2421.
- [96] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science*, 2000, 287, 622.
- [97] P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai, S. Peng, K.J. Cho,

Nano Lett., 2003, 3, 347.

- [98] J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, M. Meyyappan, Nano Lett., 2003, 3, 929.
- [99] A. Modi, N. Koratkar, E. Lass, B. Wei, P. M. Ajayan, Nature, 2003, 424, 171.
- [100] E. S. Snow, F. K. Perkins, E. J. Houser, S. C. Badescu, T. L. Reinecke, Science, 2005, 307, 1942.
- [101] W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park, J. M. Kim, Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 3129.
- [102] A. M. Rao, D. Jacques, R. C. Haddon, W. Zhu, C. Bower, S. Jin, Appl. Phys. Lett., 2000, 76, 3813.
- [103] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tomblor, A. M. Cassell, H. Dai, Science, 1999, 283, 512.
- [104] H. M. Cheng, Q. H. Yang, C. Liu, Carbon, 2001, 39(10), 1447–1454.
- [105] Rather, S. U., Int. J. Hydrogen Energy, 2020, 45(7), 4653–4672.
- [106] J. H. Westbrook & R. L. Fleischer. *Intermetallic compounds: principles and practice*. Wiley (2002).
- [107] C. T. Liu, C. L. Fu, E. P. George, G. S. Painter. ISIJ International, 1991, 31(10), 1192–1200.
- [108] C. McKamey, J. DeVan, P. Tortorelli, V. Sikka, J. Mater. Res., 2001, 6(08), 1779–1805.
- [109] S. C. Deevi. International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: Processing, Properties, and Applications: proceedings from Materials Week '96, 7-9 October 1996, Cincinnati Convention Center, Cincinnati, Ohio. ASM International (1997).
- [110] E. G. Seebauer, M. C. Kratzer, Mater. Sci. Eng., 2006, 55, 57–149.



- [111] L. C. Charlier, X. Blasé, S. Roche, *Rev. Mod. Phys.*, 2007, 79, 677–711.
- [112] J. Li, E. Croiset, L. Ricardez-Sandoval, *J. Catal.*, 2015, 326, 15–25.
- [113] N. Geblinger, A. Ismach, E. Joselevich, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, 3, 195–200.
- [114] Y. Yao, Q. Li, J. I. Zhang, R. A. Liu, L. Jiao, Y. T. Zhu, Z. Liu, *Nat. Mater.*, 2007, 6, 283–286.
- [115] H. Yu, J. Zheng, P. Guo, Z. Zhang, *Appl. Phys. A*, 2014, 117, 21175–21181.
- [116] Z. Karami, S. J. Hashemifar, S. M. Sayedi, M. H. Sheikhi, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2013, 38, 13680–13686.
- [117] J. Zhao, Y. Ding, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, 110, 411–416.
- [118] A. Star, V. Joshi, S. Skarupo, D. Thomas, J.P. Gabriel, V. Emery, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 21014–21020.
- [119] D. Barraza-Jimenez, D. H. Galvan, A. Posada-Amarillas, M. A. Flores-Hidalgo, D. Glossman-Mitnik, M. Jose-Yacaman, *J. Mol. Model*, 2012, 18, 4885–4891.
- [120] I. Suarez-Martinez, A. Felten, J. J. Pireaux, C. Bittencourt, C.P. Ewels, *J. Nanosci. Nanotech.*, 2009, 9, 6171–6175.
- [121] I. Suarez-Martinez, C. P. Ewels, X. Ke, G. Van Tendeloo, S. Thiess, W. Drube, et al., *ACS Nano*, 2010, 4, 1680–1686.
- [122] P. Modak, B. Chakraborty, S. Banerjee, *J. Phys. Condens. Matter*, 2012, 24, 185505.
- [123] M. M. Larijani, S. Safa, *Acta Phys. Pol. A*, 2014, 126, 732–735.
- [124] C. R. Luna, P. Bechthold, G. Brizuela, A. Juan, C. Pistonesi, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 459, 201–207.
- [125] R. E. Ambrusi, C. R. Luna, M. G. Sandoval, P. Bechthold, M. E. Pronsato, A. Juan, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 425, 823–832.

- [126] A. T. Dimitrov, A. Tomova, A. Grozdanov, P. Paunović, *Nanotechnol. Basis Adv. Sens.*, 2011, 111(2), 121–142.
- [127] T. Nongnual, J. Limtrakul, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 4649–4655.
- [128] Y. Ma, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, R. M. Nieminen, *New J. Phys.*, 2004, 6, 1–16.
- [129] M. G. Mashapa, N. Chetty, S. S. Ray, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2012, 12, 7030–7036.
- [130] E. Schrödinger, *Phys. Rev.*, 1926, 28(6), 1049–1070.
- [131] Levine I. N. (2014). *Quantum chemistry* (A. Jaworski). Pearson.
- [132] Szabo, A., Ostlund, N. S. (2012). *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation.
- [133] M. Born, *Z. Physik*, 1927, 40(3), 167–192.
- [134] D. R. Hartree, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1928, 24(03), 426–437.
- [135] V. Foc, *Zeitschrift Für Physik*, 1930, 61(1-2), 126–148.
- [136] Parr, R. G., Yang, W. (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, vol. 16 of International series of monographs on chemistry. Oxford University Press.
- [137] Sholl, D. S., Steckel, J. A. (2022). *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons.
- [138] E. Fermi, *Rend. R. Acc. Naz. dei Lincei*, 1927, 6, 602–607.
- [139] L. H. Thomas. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1927, 23(05), 542–548.
- [140] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, 136(3B), B864–B871.
- [141] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, 140(4A), A1133–A1138.
- [142] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(18), 3865–

3868.

- [143] C. Lee, W. Yang, R. Parr, Phys. Rev. B, 1988, 37(2), 785.
- [144] Langhoff, S. R. (1995). *Quantum mechanical electronic structure calculations with chemical accuracy*. Kluwer Academic Publishers.
- [145] E. Wimmer, Mater. Sci.-Pol., 2005, 23(2), 325–345.
- [146] U. von Barth, L. Hedin, J. Phys. C: Solid State Phys., 1972, 5(13), 1629–1642.
- [147] Y. Wang, J. Perdew, Phys. Rev. B, 1991, 44(24), 13298–13307.
- [148] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1992, 45, 13244–13249.
- [149] Kittel, C. (1986). *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 6th ed.
- [150] S. Froyen, Phys. Rev. B, 1989, 39(5), 3168–3172.
- [151] J. Moreno, J. M. Soler. Optimal meshes for integrals in real- and reciprocal-space unit cells. 1992, 45(24), 891–898.
- [152] H. Monkhorst, J. Pack, Phys. Rev. B, 1976, 13(12), 5188–5192.
- [153] H. Volker, Solid State Phys., 1970, 24, 1–36.
- [154] J. D. Weeks, S. A. Rice, J Chem Phys, 1968, 49, 2741–2755.
- [155] W. E. Pickett, Comput Phy Rep, 1989, 9, 3, 115–197.
- [156] J. Vackář, M. Hyt'ha, A. Šimůnek, Phys Rev. B, 1998, 58, 12712.
- [157] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B, 1994, 50, 17953–17979.
- [158] G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci., 1996, 6, 15–50.
- [159] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B, 1996, 54, 11169–1118.
- [160] S. Grimme, J. Comput. Chem., 2006, 27(15), 1787–1799.

- [161] C. G. Broyden, *Math. of Comput.*, 1965, 19, 95, 577–593.
- [162] P. Pulay, *J. Comput. Chem*, 1982, 3, 4, 556–560.
- [163] Hoffmann R., Hoffman R. (1989), *Solids and surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*. WILEY-VCH Verlag, New York.
- [164] J. J. Vajo, F. Mertens, C. C. Ahn, R. C. Bowman, B. Fultz, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 13977–13983.
- [165] W. I. F. David, *Faraday Discuss.*, 2001, 151, 399–414.
- [166] M. B. Ley, L. H. Jepsen, Y.-S. Lee, Y. W. Cho, J. M. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, M. Rokni, J. O. Jensen, M. Sloth, Y. Filinchuk, et. al., *Mater. Today*, 2014, 17, 122–128.
- [167] K. T. Møller, D. Sheppard, B. D. Ravnsbæk, E. C. Buckley, E. Akiba, H.-W. Li, R. T. Jensen, *Energies*, 2017, 10, 1645.
- [168] K. T. Møller, T. R. Jensen, E. Akiba, H.-W. Li, *Prog. Nat. Sci. Mat. Int.*, 2017, 27, 34–40.
- [169] H. Zhou, H.-Z. Liu, L. Xu, S.-C. Gao, X.-H. Wang, M. Yan, *Rare Met.*, 2017, 36, 723–728.
- [170] J. Jepsen, C. Milanese, J. Puszkiel, A. Girella, B. Schiavo, G. A. Lozano, G. Capurso, J. M. Bellosta von Colbe, A. Marini, S. Kabelac, M. Dornheim, T. Klassen, *Energies*, 2018, 11, 1170.
- [171] B. Sakintunaa, F. Lamari-Darkrimb, M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, 32, 1121–1140.
- [172] Li F., Bashir S., Liu, J. L. (2018). *Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion: Fuel Cells*; Springer: Berlin.
- [173] E. Callini, K.-F. Aguey-Zinsou, R. Ahuja, J. R. Ares, S. Bals, N. Biliškov, S. Chakraborty, G. Charalambopoulou, A.-L. Chaudhary, F. Cuevas, et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, 41, 14404–14428.

- [174] M. S. Yahya, M. J. Ismail, *Phys. Chem. C.*, 2018, 122, 11222–11233.
- [175] C. Cheng, M. Chen, X. Xiao, X. Huang, J. Zheng, L. Chen, *Superior, J. Phys. Chem. C*, 2018, 122, 7613–7620.
- [176] S. K. Pandey, A. Bhatnagar, S. S. Mishra, T. P. Yadav, M. A. Shaz, O. N. Srivastava, *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 24936–24944.
- [177] I. P. Jain, C. Lal, A. Jain, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, 35, 5133–5144.
- [178] M. Pourabdoli, S. Raygan, H. Abdizadeh, D. Uner, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, 38, 11910–11919.
- [179] G. Sun, Y. Li, X. Zhao, J. Wu, L. Wang, Y. Mi, *RSC Adv.*, 2016, 6, 23110–23116.
- [180] G. Li, G. R. Blake, T. T. M. Palstra, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, 1693–1706.
- [181] Y. Song, Z. X. Guo, R. Yang, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004, 69, 94205.
- [182] X. Duan, S. Kamin, N. Liu, *Nat. Commun.*, 2017, 8, 14606.
- [183] S. Kumar, Y. Kojima, V. Kain, *Sol. Energy*, 2017, 150, 532–537.
- [184] J. W. J. Kerssemakers, S. J. Van der Molen, N. J. Koeman, R. Günther, R. Griessen, *Nature*, 2010, 406, 489–491.
- [185] E. Salmani, A. Laghrissi, R. Laamouri, E. Benchafia, H. Ez-Zahraouy, J. Benyoussef, *Magn. Magn. Mater.*, 2017, 424, 53–63.
- [186] V. Nayak, U. P. Verma, *Phase Transitions*, 2015, 89, 437–447.
- [187] S. Chakrabarti, K. Biswas, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, 42, 1012–1017.
- [188] F. Gaztañaga, C. R. Luna, M. Sandoval, C. Macchi, P. V. Jasen, *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 22844–22851.
- [189] N. Bazzanella, R. Checchetto, A. Miotello, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85, 5212–5214.

- [190] R. Checchetto, N. Bazzanella, A. Miotello, C. Maurizio, F. D'Acapito, P. Mengucci, G. Barucca, G. Majni, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87, 061904.
- [191] J. F. Pelletier, J. Hout, M. Sutton, R. Schulz, A. R. Sandy, L. B. Lurio, S. G. J. Mochrie, *Phys. Rev. B*, 2001, 63, 52103.
- [192] S.-A. Jin, J.-H. Shim, J.-P. Ahn, Y. W. Cho, K.-W. Yi, *Acta Mater.*, 2007, 55, 5073–5079.
- [193] C. Macchi, C. Maurizio, R. Checchetto, S. Mariazzi, L. Ravelli, W. Egger, P. Mengucci, N. Bazzanella, A. Miotello, A. Somoza, R. S. Brusa, *Phys. Rev. B*, 2012, 85, 214117.
- [194] C. Maurizio, R. Checchetto, A. Trapananti, A. Rizzo, F. D'acapito, A. Miotello, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 7765–7770.
- [195] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, 59, 1758–1775.
- [196] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89, 175506.
- [197] M. Bortz, B. Bertheville, G. Böttger, K. J. Yvon, *Alloys Compd.*, 1999, 287, L4–L6.
- [198] Y.-N. Wu, X.-G. Zhang, S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.*, 2017, 119, 105501.
- [199] C. L. Yao, J. C. Li, W. Gao, A. Tkatchenko, Q. Jiang, *Phys. Rev. B.*, 2017, 96, 245203.
- [200] J.-H. Yang, W.-J. Yin, J.-S. Park, S.-H. Wei, *Sci. Rep.*, 2015, 5, 16977.
- [201] S. Lany, A. Zunger, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, 78, 235104.
- [202] C. W. M. Castleton, A. Höglund, S. Mirbt, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2009, 17, 084003.
- [203] E. M. Kumar, A. Rajkmal, R. Thapa, *Sci. Rep.*, 2017, 7, 15550.

- [204] T. Hussain, T. A. Maark, B. Pathak, R. Ahuja, *AIP Adv.*, 2013, 3, 102117.
- [205] J. Isidorssin, I. A. M. E. Giebels, H. Arwin, R. Griessen, *Phys rev B*, 2003, 68, 115112.
- [206] P. J. Hasnip, K. Refson, M. I. J. Probert, J. R. Yates, S. J. Clark, C. J. Pickard, *Philos. T. R. Soc. A.*, 2014, 372, 1–26.
- [207] T. Hussain, T. A. Maark, S. Chakraborty, R. Ahuja, *Chem. Phys. Chem.*, 2015, 16, 2557–2561.
- [208] Y.-L. Lu, S. Dong, W. Zhou, Y. Liu, H. Zhao, P. J. Wu, *Magn. Magn. Mater.*, 2017, 441, 799–805.
- [209] S. Z. Karazhanov, A. G. Ulyashin, P. Vajeeston, P. Ravindran, *Philos. Mag.*, 2008, 88, 2461–2476.
- [210] T. G. Manivasagam, K. Kiraz, P. H. L. Notten, *Crystals*, 2012, 2, 1410–1433
- [211] Narayan J., Tan T. Y. (1981) *Defects in Semiconductors: Proceedings of the Materials Research Society Annual Meeting*. Países Bajos: North Holland.
- [212] R. Rao, C. L. Pint, A. E. Islam, R. S. Weatherup, S. Hofmann, E. R. Meshot, F. Wu, C. Zhou, N. Dee, et al., *ACS Nano*, 2018, 12(12), 11756–11784.
- [213] J. Guo, L. Cao, J. Jian, H. Ma, D. Wang, X. Zhang, *Carbon*, 2020, 157, 64–69.
- [214] R. J. Castellano, R. F. Praino, E. R. Meshot, C. Chen, F. Fornasiero, J. W. Shan, *Carbon*, 2020, 157, 208–216.
- [215] C. R. Luna, P. Bechthold, G. Brizuela, A. Juan, C. Pistonesi, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 459, 201–207.
- [216] V. Verdinelli, A. Juan, E. German, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, 44(16), 8376–8383.
- [217] N. Boroznina, I. Zaporotskova, S. Boroznin, E. Dryuchkov, *Chemosensors*, 2019, 7(1), 11.

- [218] E. Rahman, A. Nojeh, *Nanotechnology*, 2019, 30, 175202–175209.
- [219] D. Habale, R. A. Gharde, *Int. J. Eng. Comput. Sci.*, 2014, 3(10), 8960–8963.
- [220] N. Tanigaki, K. Murata, R. Kukobat, R. Futamura, T. Hayashi, K. Kaneko, *Adsorption*, 2019, 25(6), 1035–1041.
- [221] S.-C. Hsieh, S.-M. Wang, F.-Y. Li, *Carbon*, 2011, 49(3), 955–965.
- [222] A. Kumar, K. Sharma, P. K. Singh, V. K. Dwivedi, *Mater. Today: Proc.*, 2017, 4, 4013–4021.
- [223] Q.-X. Zhou, C.-Y. Wang, Z.-B. Fu, Y.-J. Tang, H. Zhang, *Front. Phys.*, 2014, 9(2), 200–209.
- [224] D. Habale, M. R. Sonawane, B. J. Nagare, *International Conference on Nanoscience, Technology and Societal Implications* (2011) pp. 1–6.
- [225] D. J. Chadi, K. J. Chang, *Phys. Rev. B*, 1988, 38(2), 1523–1525.
- [226] J. E. Padilha, R. G. Amorim, A. R. Rocha, A. J. R. da Silva, A. Fazzio, *Solid State Commun.*, 2011, 151(6), 482–486.
- [227] M. Vadi, A. Maleki, F. Poladian, *Asian J. Chem.*, 2010, 22(9), 6906–6910.
- [228] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K.L. Tan, *Science*, 1999, 285(5424), 91–93.
- [229] J. H. Cho, C. R. Park, *Catal. Today*, 2007, 120, 407–412.
- [230] Y. Saito, S. Uemura, *Carbon*, 2000, 38(2), 169–182.
- [231] N. Dimakis, I. Salas, L. Gonzalez, O. Vadodaria, K. Ruiz, M. I. Bhatti, *Molecules*, 2019, 24(4), 754 1–28.
- [232] Y. Cheng, O. Zhou, *C. R. Phys.*, 2003, 4(9), 1021–1033.
- [233] S.-F. Xu, G. Yuan, C. Li, W.-H. Liu, H. Mimura, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115(18), 8928–8933.
- [234] R. Cao, W. Xu, D. Lv, J. Xiao, J.-G. Zhang, *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5(16),



1402273.

- [235] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 1993, 47, 558–561.
- [236] <http://www.vasp.at>.
- [237] R. E. Ambrusi, C. R. Luna, A. Juan, M. E. Pronsato, *RSC Adv.*, 2016, 6(87), 83926–83941.
- [238] Y. S. Al-Hamdani, D. Alfè, A. Michaelides, *J. Chem. Phys.*, 2017, 146(9), 94701.
- [239] Bader, R. F. W. (2002). *Atoms in molecules*, Encyclopedia of Computational Chemistry. John Wiley & Sons Ltd.
- [240] S. U. Hong, S. P. Singh, M. Pyo, W. B. Park, K.-S. Sohn, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19(25), 16702–16712.
- [241] X. Liu, C.-Z. Wang, M. Hupalo, H.-Q. Lin, K.-M. Ho, M. Tringides, *Crystals*, 2013, 3(1), 79–111.
- [242] Bhushan B., Luo D., Schricker S. R., Sigmund W., Zauscher S. (2014) *Handbook of nanomaterials properties*, Springer.
- [243] W. Gordy, W. J. O. Thomas, *J. Chem. Phys.*, 1956, 24(2), 439–444.
- [244] M. Hamadani, Z. Tavangar, B. Noori, *J. Mol. Struct.*, 2014, 1076, 49–54.
- [245] N. Li, G. Lee, J. W. Yang, H. Kim, M. S. Yeom, R. H. Scheicher, J. S. Kim, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 4309–4313.
- [246] E. Durgun, S. Dag, V. M. K. Bagci, O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci, *Phys. Rev. B*, 2003, 67(20), 201401.
- [247] C. R. Luna, V. Verdinelli, E. German, H. Seitz, M. A. Volpe, C. Pistonesi, P. V. Jasen, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 13238–13247.
- [248] Z. Zhou, X. Gao, J. Jan, D. Song, *Carbon*, 2006, 44, 939–947.

# Lista de Publicaciones

Publicaciones en revista SCI directamente vinculadas con los temas desarrollados en esta tesis:

1. “Theoretical study about alkali metal adsorption on pristine and defective (8,0) SWCNT: Geometrical, magnetic and electronic changes”  
F. Gaztañaga, M. Sandoval, R. Luna, P. Jasen  
Appl. Surf. Sci.. 513 (2020) 145769.
2. “Effects of Native Vacancies on Nb-Doped MgH<sub>2</sub> Using Density Functional Theory Calculations”  
F. Gaztañaga, C. R. Luna, V. Orazi, E. González, R. Faccio, P. Jasen  
The Journal of Physical Chemistry C. 122 (2018) 27955–27962.

Publicaciones en revista SCI realizadas, en colaboración con grupos del exterior, durante el transcurso la beca doctoral:

1. “Charged lithium adsorption on pristine and defective silicene: a theoretical study”  
J. Juan, L. Fernández-Werner, P. Bechthold, J. Villarreal, F. Gaztañaga, P. V. Jasen, R. Faccio, E. A. González  
Journal of Physics: Condensed Matter. 34 (2022) 245001.
2. “A Novel DFT Study of Quantum Capacity and Electronic Structure of 2D Materials for Li-ion Batteries”  
J. Juan, P. Bechthold, M. J. Jiménez, F. Gaztañaga, G. Brizuela, P. Jasen, R. Faccio, E. González.  
Mecánica Computacional. 39 37 (2022) 1297–1306.  
<https://cimec.org.ar/ojs/index.php/mc>

3. “Morphology alteration of Nickel Microstructures for Glycerol Electrooxidation”  
M. S. E. Houache, M. G. Sandoval, R. Safari, F. Gaztañaga, F. Escudero, A. Hernández Laguna, C. I. Sainz Díaz, A. Botton, P. V. Jasen, E. A. González, A. Juan, E. A. Baranova  
Journal of Catalysis. 404 (2021) 348–361.

### Presentaciones a Congresos directamente vinculadas con los temas desarrollados en esta tesis:

1. “Estudio DFT de la Adsorción de Metales Alcalinos en SWCNT (8,0)”  
C. Romina Luna, F. Gaztañaga, M. Patrignani, J. Juan, M. Sandoval, R. Ambrusi, E. González, P. Jasen  
Primer Encuentro bi-Nacional de Sólidos – VIII Reunión Nacional de Sólidos  
Montevideo, Uruguay, 20 - 22 de noviembre 2019.
2. “Estudio de Vacancias cargadas en MgH<sub>2</sub> dopado con Nb, a través de cálculos de DFT”  
F. Gaztañaga, J. Juan, C. R. Luna, P. V. Jasen  
IX Jornadas Abiertas de Física 2018  
Bahía Blanca, Buenos Aires, 12 - 22 noviembre 2018.
3. “Hidruro de Magnesio dopado con Nb como impureza: Estudio DFT”  
F. Gaztañaga, C.R. Luna, M. Sandoval, A. Juan, G. Brizuela, P. Jasen  
VII Reunión Nacional de Sólidos  
Bahía Blanca, Buenos Aires, 22 - 24 noviembre de 2017  
Gabriela F. Cabeza, compiladora, Bahía Blanca, Ediuns 2017, páginas 39–46.

### Presentaciones a Congresos realizadas durante el desarrollo de la tesis doctoral:

1. “Adsorción de Mg<sub>n</sub> (n = 4,5,6) en Nanotubo de Carbono Semiconductor”  
F. Gaztañaga, W. Reimers, R. Luna, P. Jasen

- I Simposio de Modelado Multiescala para Biociencias y Nanomateriales en Argentina (SIModAR)  
Modalidad Virtual, Argentina, 10-11 de noviembre de 2022.
3. "Caracterización de microestructuras basadas en níquel utilizadas en la electrooxidación de glicerol"  
M. S. E. Houache, M. G. Sandoval, R. Safari, F. Gaztañaga, A. Hernández Laguna, C. I. Sainz Díaz, A. Botton, P. V. Jasen, E. A. González, A. Juan, E. A. Baranova  
XXII Congreso Argentino de Catálisis  
La Plata, 16 – 18 marzo 2022. ISBN 978-987-48517-0-3, 5495
  4. "Estudio DFT de adsorción de Litio cargado sobre siliceno prístino y con defectos"  
Julián J., Pablo B., M. J. Jiménez, F. Gaztañaga, G. P. Brizuela, P. V. Jasen, R. Faccio, E. A. González.  
XXII Congreso Argentino de Catálisis  
La Plata, 16 – 18 marzo 2022. ISBN 978-987-48517-0-3, 5495
  5. Charged Lithium adsorption and diffusion on pristine and defective silicene as electrode material candidate: A DFT study"  
J. Juan, P. Bechthold, F. Escudero, F. Gaztañaga, P. V. Jasen, R. Faccio, E. A. González  
7th International Workshop on Lithium, Industrial Minerals and Energy  
Antofagasta, Chile, 9 - 11 noviembre 2020.
  6. "Estudio de adsorción de H<sub>2</sub> sobre clusters de magnesio Mg<sub>n</sub> (n = 1-6)"  
F. Gaztañaga, C. R. Luna, P. V. Jasen  
VII Encuentro Argentino de Materia Blanda  
Formato virtual, 27 – 29 septiembre de 2021
  7. "Efecto de Metales de Transición en Nanotubo de Carbono Semiconductor"  
F. Gaztañaga, C. R. Luna, P. V. Jasen  
VII Encuentro Argentino de Materia Blanda  
Formato virtual, 27 – 29 septiembre de 2021

8. “Estudio Teórico del Efecto de las Vacancias de Oxígeno en la Migración de Ni en la Interface Óxido/NiTi.”

J. Juan, F. Gaztañaga, M. Sandoval, P. Bechthold, V. Orazi, E. González, A.

Juan, P. Jasen

FyQS VIII – VIII Encuentro de Física y Química de Superficies

San Luis, Argentina, 24 – 26 de octubre 2018.