

TESIS DEFENDIDA POR
M. F. Jorge Alejandro Medina García
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

Dr. Gabriel Iván Canto Santana
Director del Comité

Dr. Romeo Humberto de Coss Gómez
Miembro del Comité

Dra. Catalina López Bastidas
Miembro del Comité

Dr. José Valenzuela Benavides
Miembro del Comité

Dra. Laura Cecilia Viana Castrillón
*Coordinador del programa de
posgrado en física de materiales*

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales
Director de Estudios de Posgrado

1 de diciembre de 2011

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DE ENSENADA**



**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS
EN FÍSICA DE MATERIALES**

**Estudio de primeros principios de la interacción del hidrógeno con
nanopartículas de Titanio libres, Ti_n ($n=2-13$ átomos).**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

Presenta:

JORGE ALEJANDRO MEDINA GARCÍA

Ensenada, Baja California, México, diciembre del 2011.

RESUMEN de la tesis de **Jorge Alejandro Medina García**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en Física de Materiales. Ensenada, Baja California. Diciembre de 2011.

Estudio de primeros principios de la interacción del hidrógeno con nanopartículas de Titanio libres, Ti_n ($n=2-13$ átomos).

Resumen aprobado por:

Dr. Gabriel Iván Canto Santana

Estudios experimentales y teóricos sobre cúmulos (clusters) han ganado importancia durante las últimas décadas. Los cúmulos de metales de transición, incluyendo a los cúmulos de Ti, son particularmente interesantes debido a sus propiedades intrínsecas y prometedoras aplicaciones tecnológicas.

Los metales de transición poseen una estructura electrónica complicada causada por las capas *d* abiertas que convierten la determinación y entendimiento de sus estructuras y propiedades electrónicas en un reto grande, aunque interesante. Además, la alta relación área-volumen propia de los cúmulos y la alta interacción de los átomos de Titanio con moléculas de Hidrógeno reportada por otros autores, vuelven a estos materiales ideales como propuestas para almacenamiento de hidrógeno. Debido a que el Titanio puro es muy caro, un material dopado con cúmulos de Titanio sería una buena elección, mejorando las propiedades de absorción de hidrógeno del mismo y de esta forma ser usado como un contenedor eficiente de energía para transportación de hidrógeno y vehículos basados en tecnología de celdas de combustible.

En este trabajo tratamos exclusivamente con cúmulos aislados de Ti y su interacción con moléculas de H_2 como primera aproximación al problema, debido a que estos sistemas ya son suficientemente complejos con muchas preguntas abiertas relacionadas con el tema.

Se incluye un análisis de las propiedades estructurales, energéticas y magnéticas de los cúmulos aislados de Ti y el comportamiento de dichos sistemas al interactuar con moléculas de hidrógeno. Se usan las geometrías más probables para el estado base de cada tamaño de cúmulo las cuales fueron obtenidas a partir de la teoría del funcional de la densidad.

Esta clase de herramientas teóricas son útiles debido a que el estado del arte de las técnicas experimentales disponibles como son la espectroscopía

fotoelectrónica y la espectroscopía de tiempo de vuelo de masa son incapaces de predecir exactamente el arreglo atómico que corresponde a un tamaño de cúmulo determinado.

En la parte final del estudio, un proceso de saturación para Ti_{13} es propuesto. El estudio de este cúmulo en particular se justifica por resultados de estudios de otros autores que muestran una mayor estabilidad con respecto a los otros cúmulos aquí estudiados.

Palabras Clave: Cúmulos de Titanio, DFT, Almacenamiento de hidrógeno.

ABSTRACT of the thesis presented by **Jorge Alejandro Medina García** as a partial requirement to obtain the DOCTOR OF SCIENCE degree in Material Physics. Ensenada, Baja California, México, December 2011.

FIRST PRINCIPLES STUDY OF SMALL Ti_n ($n = 2-13$ atoms) CLUSTERS AND THEIR INTERACTION WITH HYDROGEN MOLECULES

Experimental and theoretical studies on clusters have gained importance during the last decades. Transition metal clusters, including Ti clusters, are particularly interesting due to their intrinsic properties and promising technological applications. The transition metals have complicated electronic structure caused by their open d shells which make the determination and understanding of their structural and electronic properties a big, but interesting challenge. In addition, the higher area-volume relationship presented in a cluster material and the strong interaction of Ti clusters with hydrogen molecules reported by previous authors becomes these systems ideal for our purpose. Since the fine Titanium is expensive, a material doped with Ti clusters may be a good choice improving their properties of hydrogen absorption and can be used as an efficient energetic container for hydrogen transportation and vehicles bases on fuel cells technology.

In this study, we are working with isolates Ti clusters and their interaction with H_2 clusters like a first approach to the problem, since those systems are sufficiently complex with a lot of open questions related to the topic.

We include a structural, energetic and magnetic analysis of Ti isolated clusters and the behavior of such systems interacting with hydrogen molecules. We present a Density Functional Theory study using the most probably geometries for ground state at every cluster size.

These kind of theoretical tools are useful in studding clusters because the state of the art of experimental techniques such as photoelectron spectroscopy and time of flight mass spectroscopy are unable to predict the atomic arrangement for a cluster size.

At the end of the study, a process of hydrogen saturation for Ti_{13} is proposed. The study for this kind of cluster is justified since a better structural stability is obtained respect to other cluster sizes as reported by previous authors.

Keywords: Small Ti clusters, total energy calculations, hydrogen storage.

Dedicatoria

*A mis Padres, Jorge y Miriam
por su sacrificio y cariño de siempre.*

*A mi hermano Cesar,
que siempre tenga éxito y sea un buen ejemplo
para su hijo Emanuel*

.

Agradecimientos

Es mi intención agradecer en este breve espacio, a todas aquellas personas que han estado cerca de mí, participando en mi superación personal y académica, y que han contribuido directa o indirectamente en la culminación de este trabajo.

Expreso mi particular agradecimiento al Dr. Gabriel Canto por la confianza brindada, así como el apoyo incondicional y la completa libertad que me otorgó para la realización de este trabajo. Agradezco de forma muy especial al Dr. Romeo de Coss por las horas que ha dedicado y que han nutrido mi formación.

Muchas gracias a la Dra. Laura Viana, a la MC. Dolores Sarracino y demás autoridades del CICESE-UNAM por su infinita comprensión y paciencia para llevar a término este trabajo.

A mis sinodales, Dra. Catalina López, Dr. Noboru Takeuchi y Dr. José Valenzuela y demás maestros con quienes conviví en el instituto.

A mis demás compañeros, con los que viví tantos momentos memorables en el instituto de materiales les deseo solo lo mejor y que sigan adelante con sus sueños y ambiciones.

Esta investigación fue patrocinada por el CONACYT bajo la clave No. 60534 y el PROMEP/103.5/08/2971. También reconocemos el apoyo de DGAPA-UNAM por los recursos de computo usados y a los técnicos de computo Carlos González y Jorge Palomares por la asesoría prestada.

CONTENIDO

	Página
Resumen español	I
Resumen inglés	III
Dedicatorias	IV
Agradecimientos	V
Contenido	VI
Lista de Figuras	VIII
Lista de Tablas	IX
Sinopsis o resumen ejecutivo en español (cuando aplique)	
Capítulo I. INTRODUCCIÓN	
<i>I.1 Planteamiento de los sistemas de estudio</i>	1
I.1.1. Características del hidrógeno.....	1
I.1.2 Formas de almacenamiento de hidrógeno.....	3
<i>I.2 Objetivos</i>	6
I.2.1 Objetivo general.....	6
I.2.2 Objetivos particulares.....	6
Capítulo II. METODOLOGÍA	
<i>II.1 Cálculos de primeros principios</i>	7
<i>II.2 Aproximación Born-Oppenheimer</i>	8
<i>II.3 Teoría del funcional de la densidad</i>	9
II.3.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn.....	10
II.3.2 Ecuaciones de Kohn-Sham.....	12
II.3.3 El potencial de intercambio-correlación.....	13
<i>II.4 Funciones base</i>	15
II.4.1 Método LCAO.....	16
<i>II.5 Pseudopotenciales</i>	17
<i>II.6 El código SIESTA</i>	18
II.6.1 Construcción de las matrices del hamiltoniano y traslape.....	18
II.6.2 Resolución del hamiltoniano.....	22

CONTENIDO (Continuación)

Capítulo III. ESTUDIO DE PRIMEROS PRINCIPIOS PARA CÚMULOS DE TITANIO AISLADOS.....	23
<i>III.1 Introducción.....</i>	23
<i>III.2 Detalles del cálculo numérico.....</i>	24
<i>III.3 Resultados estructurales para cúmulos de Ti aislados.....</i>	25
<i>III.4 Propiedades energéticas en cúmulos de Ti aislados.....</i>	28
<i>III.5 Magnetismo en cúmulos de Ti aislados.....</i>	32
<i>III.6 Conclusiones.....</i>	41
Capítulo IV. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE MOLÉCULAS DE H₂ CON CÚMULOS DE Ti_n	42
<i>II.1 Introducción.....</i>	42
<i>II.2 Detalles del cálculo numérico.....</i>	44
<i>II.3 Discusiones y resultados.....</i>	44
II.3.1 Adsorción de moléculas de hidrógeno sobre cúmulos Ti _n (n=3-8 y 13 átomos).....	45
II.3.2 Análisis de la saturación del cúmulo Ti ₁₃ con moléculas de Hidrógeno.....	51
II.3.3 Conclusiones.....	55
Capítulo V. CONCLUSIONES	56
APÉNDICE APLICACIÓN DEL MÉTODO SIMPLEX.....	58
Bibliografía, Literatura citada o Referencias.....	70

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura</i>		Página
1	Comparación de eficiencia energética para diferentes materiales.	4
2	Diagrama del ciclo de autoconsistencia.	21
3	Configuraciones finales para cúmulos aislados Ti_n ($n = 2-13$).	26
4	Energía de los cúmulos como función del número de átomos.	29
5	Energía total de estados.	35
6	Densidad de estados. (DOS) y espectro de eigenvalores.	37
7	Proyección de la diferencia de la densidad de carga.	39
8	Densidad de estados (DOS) para Ti_n ($n = 2$ a 7).	40
9	Densidad de estados (DOS) para Ti_n ($n = 8$ a 13).	40
10	Estructuras obtenidas para cúmulos de titanio.	47
11	Energías de cohesión por átomo para cúmulos de titanio interactuando con una molécula de H_2 .	49
12a	Absorción de la molécula de H_2 sin disociación de la misma.	50
12b	Caso donde se observa absorción de la molécula de H_2 con disociación de la misma.	51
13	Comparación en el proceso de adsorción para dos y tres H_2 moléculas.	52
14	Cúmulo Ti_{13} después de adsorber 10 moléculas de hidrógeno mediante un proceso disociativo.	53
15	Estructura de capa completa (fullshell) con la adición de dos moléculas de hidrógeno.	54
16	Configuración final para cluster Ti_{13} con un total de 22 moléculas de H_2 .	55

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Resultados estructurales para cúmulos de Ti_n aislados.	28
II	Momento magnético por átomo para cúmulos de Ti_n aislados.	33

Capítulo I

Introducción

I.1 Planteamiento de los sistemas de estudio

El uso de fuentes alternativas de energía es una realidad que ya nos está alcanzando, siendo el uso del hidrógeno una de las mejores apuestas para sustituir a los actuales hidrocarburos, sobre todo en lo referente a la transportación.

El método final que se utilizará para el almacenamiento del hidrógeno en los sistemas de transporte, es un tema actualmente muy activo y para el cuál se tienen numerosas propuestas. Existen resultados experimentales como los presentados por Fichtner donde se encuentran formaciones de cúmulos de Titanio de 13 átomos que favorecen la adsorción del hidrógeno [Fichtner *et al.*, 2003]. Así como la existencia de trabajos teóricos [Yildirim y Ciraci, 2005 y Yildirim *et al.*, 2005] donde se sugiere el uso de átomos de Titanio para favorecer el almacenamiento de moléculas de hidrógeno sobre nano-estructuras de carbono.

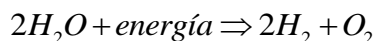
I.1.1 Características del hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más ligero en la tabla periódica, con un peso atómico de 1.0 UMA. El hidrógeno líquido tiene una densidad de 0.07 g/cm^3 , mientras que el agua tiene una densidad de 1.0 g/cm^3 y la gasolina cerca de 0.75 g/cm^3 . Estas características dan al hidrógeno tanto ventajas como desventajas para su uso energético. La principal ventaja es que puede almacenar aproximadamente 2.6 veces la energía por unidad de masa de la gasolina, mientras que una de las principales desventajas es que necesita aproximadamente 4 veces el volumen de la misma a presión atmosférica y temperatura ambiente para una cantidad de energía dada. Un tanque de gasolina de 56.77 litros contiene 40.82 Kg. de

gasolina. El tanque de hidrógeno correspondiente sería de 227.10 litros, pero el hidrógeno solo pesaría 15.42 Kg.

El hidrógeno no se encuentra en forma libre en cantidades útiles en la naturaleza. Este tiene que ser obtenido, usualmente por separación a partir de moléculas de H₂O. Este proceso requiere toda la energía que obtendremos nuevamente al consumir el hidrógeno y un poco más debido a la ineficiencia intrínseca de cualquier proceso termodinámico. En este sentido, el hidrógeno es considerado un medio para transferir energía y no una fuente primaria de energía.

En la actualidad, la principal forma de obtener hidrógeno es por reforma de vapor de metano y esta permanecerá probablemente como el medio más económico mientras exista metano disponible, y el hidrógeno solo se requiera en pequeñas cantidades. Cuando el precio del metano suba a más de tres veces su precio actual, el hidrógeno podría ser obtenido, por ejemplo, a partir de la separación de moléculas de agua en hidrógeno H₂ y oxígeno O₂. La reacción química involucrada es



El método más desarrollado para producir este proceso es la electrólisis. Si se emplean combustibles fósiles como el carbón, el petróleo o el gas natural para generar la electricidad involucrada, no existe ninguna ventaja sobre usar los combustibles fósiles directamente. La única forma razonable de producir el hidrógeno a gran escala es empleando electricidad generada a partir de energía solar o nuclear. Tanto para el uso de energía solar como de energía nuclear en la producción de hidrógeno existen posibles tecnologías, pero aún no desarrolladas, que no usan a la electricidad como forma intermediaria de la producción de energía. Por ejemplo, en el 2003 se propuso un proceso termodinámico para la separación del agua que prometía ser dos veces más eficiente que la electrólisis basada en el ciclo del Sulfuro-Yodinio [Mathias y Brown, 2003]. Para obtener una buena eficiencia con este proceso se requieren reactores operando a temperaturas mayores (950 °C) que la de los reactores actuales.

Para el 2008, la Comisión de Energía Atómica de Francia desarrolló un proyecto para el estudio de los problemas relacionados con la producción de hidrógeno usando este proceso. El reto era adquirir para finales de este año los elementos de decisión necesarios

para elegir el método de producción más eficiente y de menor costo usando un reactor nuclear de IV generación. Entre todos los ciclos termodinámicos existentes, el proceso de Sulfuro-Yodinio sigue siendo atractivo debido a que es un proceso muy versátil y que permite muchas variantes para ajustar la sinergia y optimizar dicho proceso [Vitart, 2008].

El uso del hidrógeno como un intermediario de energía solo es justificado cuando no se pueda usar la fuente primaria directamente. Para los vehículos de transporte este requisito se cumple perfectamente ya que aún no podemos llevar con nosotros una planta de energía solar o nuclear portátil, con la excepción de algunos barcos muy grandes como los rompehielos. En cuanto a las celdas solares, el problema es que un arreglo de paneles solares del tamaño que puede ser montado en un automóvil produce muy poca energía para producir un desempeño útil, y por supuesto, este desempeño se afecta también dependiendo de si es de noche o se encuentra muy nublado.

I.1.2 Formas de almacenamiento de hidrógeno

El método más eficiente que se empleará en el futuro para el almacenamiento de hidrógeno en un vehículo de transporte continúa siendo un problema abierto. Muchos estudios experimentales y teóricos se realizan actualmente sobre el tema e incluso se han creado asociaciones en países de primer mundo para solucionar el problema del almacenamiento y también de producción de hidrógeno. Como ejemplos podemos mencionar the Shell-GfE-Hydro-Québec joint venture, the International Hydrogen Energy Association y solar R&D programmes [Dunn, 2002].

Para que un método o material de almacenamiento se considere útil debe por lo menos cumplir con el estándar internacional de 6.5 de peso efectivo porcentual y una capacidad de 62 Kg por m³ a temperatura ambiente y 1 bar de presión. Existen muchos candidatos como métodos para almacenamiento, pero ninguno ha logrado adecuarse a estos requisitos. Sobresalen los métodos que usan hidruros metálicos, fulerenos y otras nanoestructuras de carbono, y los compositos. En la figura 1 se presenta una comparación sobre diferentes medios de almacenamiento de hidrógeno de acuerdo con un artículo

publicado por Nature en 2001 sobre el tema. [Schlapbach y Züttel, 2001]. En la gráfica se considera también a los hidrocarburos como una fuente de hidrógeno para poder comparar su capacidad de almacenamiento.

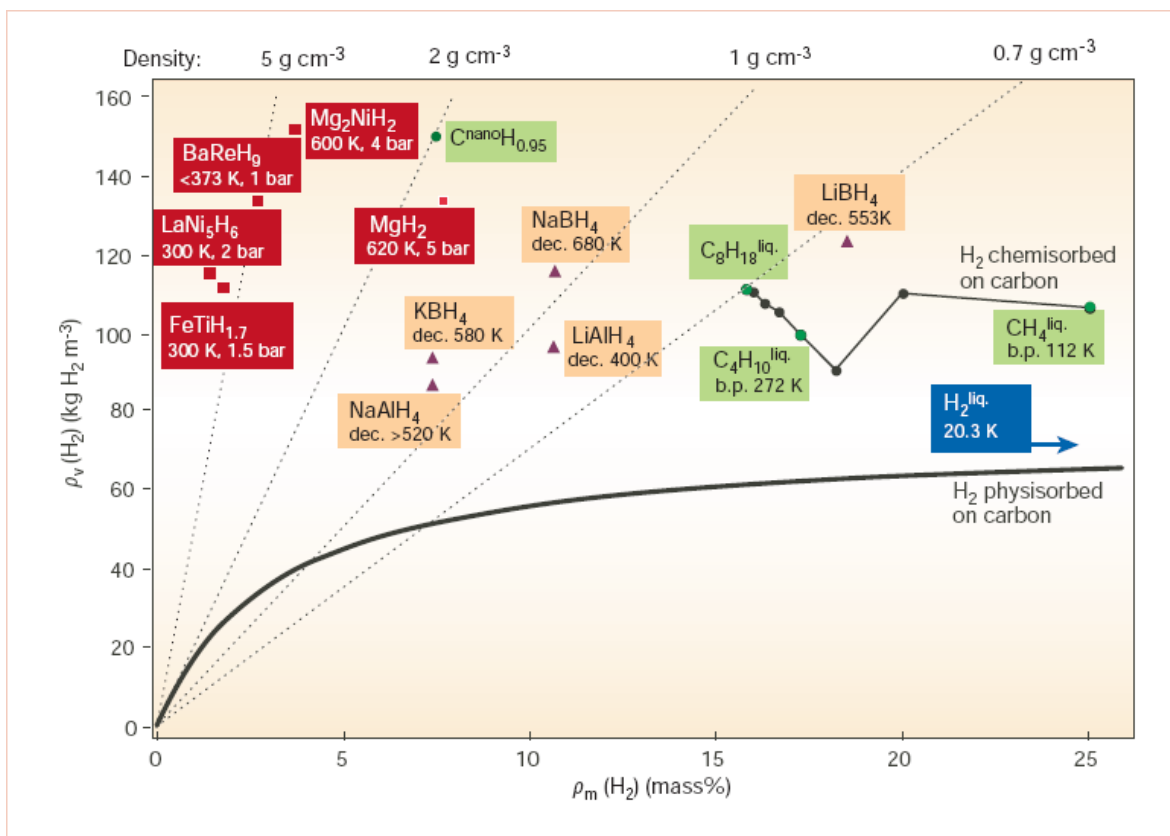


Figura 1: Comparación de la eficiencia energética para diversos materiales [Schlapbach y Züttel, 2001].

Lo que se desea hallar es un material ligero con una densidad efectiva de almacenamiento muy alta y que tenga la capacidad de adsorber en forma reversible la mayor cantidad de hidrógeno posible. Cabe señalar que se ha encontrado que el almacenamiento de hidrógeno molecular se realiza a nivel superficial en el material, lo que significa que el hidrógeno prefiere almacenarse en monocapas sobre el material receptor. Esto significa que serán más favorables los materiales que tengan una alta razón entre superficie y volumen.

Una vez que se solucione el problema de almacenamiento de hidrógeno en el vehículo se puede combinar con la tecnología de celda de combustible para incrementar la eficiencia del sistema. Ya que cuando se quema electroquímicamente el hidrógeno en la celda de combustible con el oxígeno del aire se logra una eficiencia del 50 al 60%, la cual queda muy por encima del ciclo de Carnot (25%) empleado en los sistemas termodinámicos tradicionales.

En un artículo publicado en abril del 2011 se resumen los avances obtenidos hasta la fecha en cuanto al almacenamiento de hidrógeno. Se reconocen tres métodos como los más prometedores (tanques de alta presión, hidruros metálicos y adsorción usando materiales nanométricos con alta razón superficie-volumen, como son los nanotubos de carbono y el grafeno dopados con átomos de metales de transición que favorecen la atracción de hidrógeno, por ejemplo: Sc, Ti y V) [Ding y Yakobson, 2011].

Actualmente se mantiene la controversia sobre cuál será el sistema de almacenamiento que finalmente se usará a gran escala. Es interesante observar como el uso de tanques a alta presión, que podría considerarse obsoleto en este punto, es un tema abierto, e incluso representa tecnológicamente el método empleado en la industria de manera activa [Zheng *et al*, 2011]. Los partidarios de los hidruros metálicos favorecen actualmente a los materiales basados en hidruros de magnesio donde ya se ha reportado una capacidad de almacenamiento reversible superior al 7.6 wt% [Sakintuna, Lamari-Darkrim y Hirscher, 2007], sin embargo se trabaja actualmente en reducir la temperatura de desorción, mejorar la cinética de la reacción y aumentar el ciclo de vida del material, en realidad el estado del arte para este tipo de materiales se encuentra aún lejos para poder ser considerado para aplicaciones de transporte. Finalmente, el uso de materiales con alta superficie de adsorción se realiza actualmente tanto en el nivel teórico como experimental. Muchos estudios al respecto se concentran en las propiedades de superficies de grafeno y otros nanomateriales combinados con cúmulos de nanopartículas que pudieran tener aplicaciones tanto en catálisis como en nanoelectrónica, además del uso para almacenamiento de hidrógeno [Gialampouki y Lekka, 2011]. En cualquier caso aún queda un largo camino por recorrer y este trabajo pretende aportar una modesta contribución a un tema que es a la vez complejo e interesante.

I.2 Objetivos

I.2.1 Objetivo general

Estudiar el proceso de adsorción de moléculas de hidrógeno en cúmulos pequeños de Ti_n ($n=2-13$ átomos) y proponer un sistema que sea factible para el almacenamiento de hidrógeno.

I.2.2 Objetivos particulares

1. Estudiar las propiedades energéticas, estructurales y magnéticas de cúmulos pequeños de titanio aislados.
2. Entender el proceso de adsorción de moléculas de hidrógeno en cada uno de los cúmulos en estudio.
3. Encontrar la geometría y tamaño para cúmulos de Titanio más favorable para el almacenamiento de hidrógeno como medio de almacenamiento de energía y calcular la capacidad de almacenamiento efectivo para dicho sistema.

Capítulo II

Metodología

II.1 Cálculos de primeros principios

La mecánica cuántica establece el conocimiento necesario para estudiar sistemas físicos que involucren átomos y moléculas, prestando atención a sus componentes fundamentales, como son los electrones y los núcleos atómicos. Esto nos permite comprender las propiedades de cualquier material a partir de primeros principios, es decir, basándonos únicamente en leyes físicas fundamentales. Durante el desarrollo del presente capítulo se presentan los pasos necesarios para obtener resultados en la metodología del funcional de la densidad (DFT), así como las aproximaciones involucradas en el método y que constituyeron la base para la realización del presente trabajo.

A escala atómica podemos considerar que cualquier material está formado por un conjunto de núcleos y electrones interactuantes. Debido a las dimensiones espaciales del sistema, debemos emplear la mecánica cuántica para poder resolver este problema de muchos cuerpos y de esta forma poder conocer las propiedades físicas del sistema, como son: estructurales, mecánicas, electrónicas y magnéticas.

Si estamos interesados en las propiedades de un sistema es necesario conocer su función de onda, la cual se obtiene por la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1)$$

donde \vec{r} y \vec{R} representan las posiciones de los electrones y núcleos atómicos respectivamente y $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})$ es el hamiltoniano no relativista asociado a nuestro sistema, que puede ser descompuesto en:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{\kappa} \frac{\vec{P}_{\kappa}^2}{2M_{\kappa}} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa\kappa'} \frac{Z_{\kappa}Z_{\kappa'}}{|\vec{R}_{\kappa} - \vec{R}_{\kappa'}|} + \sum_i \frac{\vec{P}_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{\kappa i} \frac{Z_{\kappa}}{|\vec{r}_{\kappa} - \vec{r}_i|} \quad (2)$$

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_i + \hat{V}_{ii} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ie}$$

donde,

\hat{T}_i es el operador de la energía cinética de los iones

\hat{V}_{ii} es el operador del potencial de interacción ión-ión

\hat{T}_e es el operador de la energía cinética de los electrones

\hat{V}_{ee} es el operador del potencial de interacción electrón-electrón

\hat{V}_{ie} es el operador del potencial de interacción ión-electrón, único término atractivo

de todo el hamiltoniano.

Los índices en caracteres griegos suman sobre todos los núcleos y los latinos sobre todos los electrones. M_{κ} es la masa de los núcleos mientras \vec{P}_{κ} y \vec{P}_i representan los operadores de momento de los iones y de los electrones. Las ecs. (1) y (2) se escribieron en unidades atómicas. De aquí en adelante todas las ecuaciones se escribirán en las mismas unidades. La aplicación de la solución del problema de muchos cuerpos a una situación realista es una tarea formidable que solo se puede resolver utilizando una serie de aproximaciones controladas que conduzcan a resultados precisos de una manera eficiente. A continuación describiremos cada una de estas aproximaciones, que juntas formaran el núcleo de nuestro método de trabajo.

II.2 Aproximación Born-Oppenheimer

La primera aproximación utilizada para resolver la ec. (1) es la denominada aproximación adiabática o de Born Oppenheimer (BO). El fundamento físico en que se basa consiste en la observación de que los núcleos son mucho más masivos que los electrones. Esto significa que las velocidades de los electrones son mayores que las de los iones de modo que estos últimos reaccionan casi instantáneamente al movimiento de los núcleos y siempre se encuentran en su estado fundamental para una configuración iónica en particular. En otras

palabras, la aproximación adiabática consiste en congelar el movimiento nuclear y asumir que los electrones se mueven en el potencial creado por los núcleos. Como resultado de esto, la energía cinética de los núcleos se anula y la interacción entre ellos se vuelve estática, lo cual convierte al término \hat{V}_{ii} del Hamiltoniano de la ec. (2) en una constante. El nuevo Hamiltoniano queda como:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{BO} &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ii} + \hat{V}_{ie}, \\ \hat{H}_{BO} &= \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext},\end{aligned}\quad (3)$$

en esta nueva nomenclatura, \hat{T} es el operador de energía cinética del gas de electrones, \hat{V} es el potencial de interacción electrón-electrón y $\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{ii} + \hat{V}_{ie}$ es un potencial "externo" que actúa sobre el movimiento de los electrones, debido a la presencia de los núcleos atómicos. La información específica del sistema viene dado de manera unívoca por el potencial externo \hat{V}_{ext} . La aproximación de Born-Oppenheimer es válida para la mayoría de los sistemas posibles en la física del estado sólido, sin embargo, no reduce de manera significativa la complejidad del problema. A partir de este momento, asumiremos la presencia de la aproximación adiabática en los cálculos y nos centraremos en resolver el problema de la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}_{BO}(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (4)$$

II.3 Teoría del funcional de la densidad

La solución a la ecuación (4) que viene dada por la función de onda $\psi(\vec{r})$ de los n_e electrones del sistema, debe estar normalizada, esto es:

$$\int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{n_e})|^2 d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_{n_e} = 1 \quad (5)$$

además, como los electrones son fermiones, la función de onda total debe ser antisimétrica bajo el intercambio de un par cualquiera de partículas (principio de exclusión de Pauli):

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{n_e}) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{n_e}). \quad (6)$$

Se han desarrollado muchos métodos para tratar de resolver o simplificar la ecuación (4). Una posibilidad consiste en emplear la metodología de Hartree-Fock, la cual consiste en resolver la ecuación de Schrödinger en el espacio de los determinantes de Slater, obteniendo como resultado una función de onda multielectrónica. Este procedimiento incluye de manera exacta la energía de intercambio, pero la energía de correlación debe ser obtenida por medio de otras técnicas. Esta metodología es comúnmente empleada dentro de la comunidad de química cuántica, debido a que se obtienen resultados muy buenos para átomos y moléculas, pero su aplicación en el estudio de materiales más complejos es limitado debido a los requerimientos computacionales que implica. Sin embargo, en los últimos 25 años, se ha venido desarrollando una revolución en los cálculos de estructura electrónica, que ha permitido estudiar a partir de primeros principios y con un alto grado de precisión las propiedades físicas de sólidos más complicados. Esto ha sido gracias al desarrollo de la Teoría del Funcional de la Densidad, mejor conocida como DFT (acrónimo del inglés Density Functional Theory), en la cual, la cantidad fundamental del problema no es la función de onda multielectrónica, sino la densidad de electrones del sistema. El número de variables espaciales del sistema se reduce drásticamente de $3n_e$, a 3. A continuación se describen los principios en los cuales está basada esta teoría.

II.3.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn

Los fundamentos de la Teoría del Funcional de la Densidad descansan en dos teoremas propuestos en 1964 por Hohenberg y Kohn [[Hohenberg y Kohn, 1964](#)].

Supongamos un sistema de n electrones interactuantes sometidos a un potencial externo $v(\vec{r})_{ext}$ que puede ser, por ejemplo, el potencial generado por los núcleos atómicos, entonces tenemos que:

- El primer teorema de Hohenberg-Kohn establece que la energía total de un sistema de electrones interactuantes bajo la influencia de un potencial externo, se puede describir como un funcional de la densidad electrónica del estado base del sistema $n(r)$ [Stöhr y Siegmann, 2006].

$$E \equiv E[n(r)] \quad (7)$$

El funcional es exacto y universal, aunque desconocido. Suele descomponerse como:

$$E[n] = T_0[n] + V_H[n] + E_{xc}[n], \quad (8)$$

donde $E_{xc}[n]$ es el denominado potencial de intercambio-correlación, que recoge todas las interacciones electrón-electrón que van más allá de las interacciones de Hartree, $V_H[n]$, así como la diferencia que existe entre la energía cinética del gas de electrones interactuantes con la de un gas de electrones no interactuantes con la misma densidad n , $T_0[n]$.

- El segundo teorema de Hohenberg-Kohn establece que cualquier función de prueba de la densidad electrónica $n_p(r)$ resultará tener una energía mayor o igual a la energía del estado base [Errol, 2003].

$$E[n_p(r)] \geq E[n(r)] \quad (9)$$

El segundo teorema sugiere un proceso iterativo donde se debe minimizar el funcional de la ecuación (8) respecto de la densidad para hallar la energía del estado base. Este funcional se encuentra sujeto a la restricción de que el número de partículas del sistema debe permanecer constante

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N_e. \quad (10)$$

La generalización del primer teorema de Hohenberg-Kohn implica que también se pueden representar otras propiedades del estado base como funcionales de $n(r)$. Esto significa que al conocer la densidad electrónica del estado base podemos obtener cualquier otra propiedad del estado base. Sin embargo, este teorema solamente prueba la existencia de los funcionales pero no describe ningún método para obtenerlos de forma exacta. Aquí entra en juego la aproximación de Kohn-Sham [Kohn y Sham, 1965], ya que ofrece una

metodología de solución exacta para resolver el problema de electrones interactuantes mapeándolo a un problema de partículas ficticias no interactuantes en un potencial efectivo.

II.3.2 Ecuaciones de Kohn-Sham

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es extensamente utilizada en cálculos de estructura electrónica, en física de la materia condensada y química cuántica [Fiolhais *et al.*, 2003]. A partir de esta teoría se puede encontrar la energía total del estado base y las densidades espinoriales $n \uparrow(r)$ y $n \downarrow(r)$ para una colección de N electrones interactuantes y bajo un potencial externo $v(\vec{r})_{ext}$ (debido principalmente al núcleo del átomo). A continuación veremos cómo se desarrollan las ecuaciones que nos permiten realizar esto.

Como consecuencia de los teoremas de Hohenberg y Kohn, la energía electrónica del estado fundamental se obtiene minimizando el funcional respecto de la densidad a un número constante de partículas

$$\delta \left(E^{ele} [n] - \mu \left[\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N_e \right] \right) = 0 \quad (11)$$

$$\left. \frac{\delta E^{ele} [n]}{\delta n(\vec{r})} \right|_{n=n_0} = \mu, \quad (12)$$

donde n_0 es el número de electrones de nuestro sistema y μ es el multiplicador de Lagrange que corresponde físicamente al potencial químico.

En 1965, Kohn y Sham [Kohn y Sham, 1965] propusieron una manera práctica para poder aprovechar los teoremas de Hohenberg y Kohn. La idea consiste en representar la densidad de carga por medio de la suma de los módulos al cuadrado de las funciones de onda de una partícula:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{ocu} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (13)$$

donde las funciones $\psi_i(\vec{r})$ son las autofunciones de la ecuación:

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \left[\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{efec}(\vec{r};n) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (14)$$

$$\hat{V}_{efec}(\vec{r};n) = \hat{V}_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc}(\vec{r};n)$$

imponiendo además que las funciones de onda de cada partícula sean ortonormales:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (15)$$

Se puede demostrar que si resolvemos las ecuaciones (13), (14) y (15) de forma autoconsistente, la densidad de carga obtenida corresponde al estado fundamental, y es exactamente la misma que obtendríamos resolviendo el problema inicial de muchos cuerpos [Kohn y Sham, 1965].

La definición formal del potencial de intercambio-correlación V_{xc} viene dada por la siguiente derivada funcional

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r};n) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (16)$$

Con este método, Kohn y Sham han reemplazado el problema multielectrónico por un conjunto equivalente de ecuaciones autoconsistente de un solo electrón que se mueve en un potencial efectivo producido por el resto de los electrones. Si conociéramos la energía de intercambio-correlación de manera exacta, entonces su derivada funcional con respecto a la densidad nos permitiría introducir un potencial que incluiría de manera exacta los efectos producidos por este término.

II.3.3 El potencial de intercambio-correlación

En la práctica el funcional de intercambio y correlación debe ser aproximado. La aproximación de la densidad local (LDA) ha sido popular durante largo tiempo en la física del estado sólido [Hohenberg y Kohn, 1964; Wang *et al*, 1985; Leung *et al*, 1991; Errol, 2003]:

$$E_{xc}^{LSDA}[n] = \int d^3r n(\vec{r}) e_{xc}(n(\vec{r})), \quad (17)$$

donde $e_{xc}(n(\vec{r}))$ es conocida como la energía de intercambio y correlación por partícula para un gas de electrones con densidad uniforme [Perdew y Zunger, 1980; Perdew y Wang, 1992]. Recientemente la aproximación del gradiente generalizado (GGA) ha llegado a ser popular en química cuántica [Langreth y Mehl, 1983; Becke, 1986; Becke 1988; Perdew *et al.*, 1996]:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r n(\vec{r}) e_{xc}(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})), \quad (18)$$

La energía de intercambio y correlación $e_{xc}(n(\vec{r}))$ en la aproximación LDA es en principio única para un posible sistema en el cual n es constante y para el cual LDA es exacto. Al menos en este sentido, no existe una única función $e_{xc}(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$ para la aproximación GGA.

Mientras que E_{xc} es a menudo una fracción relativamente pequeña de la energía total de un átomo, molécula o sólido (menos el trabajo requerido para romper el sistema y separarlo en electrones y núcleo), la contribución de E_{xc} es típicamente del 100% o más del enlace químico o energía de atomización (el trabajo necesario para romper el sistema y separarlo en átomos individuales). Puede pensarse en E_{xc} como un "pegamento", con el cual los átomos se enlazan débilmente. Por lo tanto, las aproximaciones precisas para E_{xc} son esenciales para un correcto funcionamiento de la teoría del funcional de la densidad.

En comparación con LDA, GGA tiende a mejorar la energía de ionización de los átomos y la energía de atomización en moléculas [Becke, 1992], la energía de cohesión en sólidos [Perdew *et al.*, 1992] y las barreras de energía entre diferentes estructuras [Hammer *et al.*, 1993; Hammer y Scheffler, 1995; Hamman, 1996, Quijano *et al.*, 2009]. También tiende a mejorar la predicción del volumen de equilibrio y del módulo de compresibilidad con respecto a LSDA [Perdew, 1991]; la principal razón para este comportamiento es, porque GGA incluye correcciones a la energía de intercambio y correlación, a través del gradiente de la densidad de carga ∇n .

En el presente trabajo se utilizó la aproximación GGA según la versión de LYP [Lee *et al.*, 1988] para estimar la energía de intercambio y correlación.

II.4 Funciones base

Una de las aproximaciones necesarias para la realización práctica de un cálculo de estructura electrónica es el truncamiento del espacio de Hilbert, es decir, elegir una base finita para expandir las funciones de onda. La elección de una base apropiada es crítica para obtener resultados de alta calidad y con el suficiente grado de confiabilidad. Los esquemas más habituales podrían catalogarse en tres categorías: los que utilizan bases localizadas, los que usan bases extendidas y las bases mixtas. Casi todos los métodos del primer grupo utilizan bases de orbitales atómicos, siendo desarrolladas las autofunciones como una combinación lineal de orbitales atómicos (también conocidos como LCAO, acrónimo en inglés de Linear Combination of Atomic Orbitals) [Eschrig, 1991].

Las bases extendidas más usadas son las ondas planas [Ihm et al., 1979], las cuales se combinan con el empleo de pseudopotenciales ab-initio para estudiar un gran número de sistemas demostrando ser un esquema de cálculo flexible y fiable. Sin embargo, este esquema de trabajo presenta inconvenientes que pueden llegar a convertir un cálculo en irrealizable desde un punto de vista práctico, siendo uno de los más importantes, su ineficiencia respecto al tamaño de la base. Esto se debe principalmente a dos razones: las bases de ondas planas no están adaptadas al problema, sino que son bases capaces, en principio, de representar cualquier función, pero a costa de utilizar un número grande de ondas planas; por otro lado, el número máximo de ondas planas presentes en el cálculo es proporcional al volumen de la celda usada y no al número de átomos, es decir, representar zonas vacías en el sistema es tan costoso, desde el punto de vista de la base, como de las zonas donde los átomos están presentes.

Los métodos LCAO son mucho más eficientes desde el punto de vista del tamaño de la base requerida. Esta es una ventaja fundamental para el tratamiento de sistemas grandes, habiendo demostrado además, ser muy apropiados para la formulación de los esquemas de cálculo conocidos como de orden N [Sánchez-Portal et al., 1997], en los que el tiempo de cálculo y la memoria requerida presentan una dependencia lineal con el tamaño del sistema estudiado. Sin embargo, una reducción excesiva en la base puede afectar en la precisión de

los resultados, siendo necesario escoger una base adecuada al sistema para obtener resultados confiables.

II.4.1 Método LCAO

El método LCAO consiste en expandir los orbitales moleculares de los estados electrónicos ψ_i en términos de orbitales atómicos de un electrón centrados alrededor de un núcleo R_μ . Los orbitales atómicos pueden ser descritos como:

$$\varphi_{\mu\kappa}(r) = u_{nl}(r_\mu) Y_{lm_l}(\vec{r}_\mu) \quad (19)$$

donde u_{nl} es la parte radial del orbital atómico y $Y_{lm_l}(\vec{r}_\mu)$ es la parte angular de la función armónica esférica. Aquí $r_\mu = r - R_\mu$ y $\hat{r} = (\theta, \varphi)$ son los ángulos en la representación de coordenadas esféricas de r . El subíndice κ pertenece al conjunto de números cuánticos $\{n, l, m_l\}$ del orbital.

El conjunto base mínimo se conoce como simple ζ (SZ) cuando se utiliza una sola función radial $\chi_j(r)$ por momento angular. Con ella podemos realizar cálculos rápidos en sistemas con un gran número de átomos y de esta forma lograr una visión general acerca de las tendencias cualitativas en los enlaces químicos [Fernández-Serra et al., 2000] y una buena descripción de las bandas de valencia. Si queremos mejorar la calidad de la base debemos aumentar su tamaño. En el caso de las bases LCAO existen dos formas para conseguir esto:

- Aumentar el número de orbitales con la misma simetría que los que se encuentran en la base mínima (llamadas bases de múltiple- ζ).
- Polarizar la base, es decir, agregar orbitales que posean un momento angular mayor al estrictamente necesario para describir el estado atómico fundamental.

II.5 Pseudopotenciales

Los electrones de las capas internas, denominados comúnmente como electrones de capa cerrada (electrones de core), suelen estar fuertemente ligados a los núcleos atómicos, espacialmente muy localizados a su alrededor y por ello son poco sensibles al entorno químico. Por otra parte, sus niveles de energía muy profundos no suelen participar en los enlaces con otros átomos, de hecho la mayoría de las propiedades físicas y químicas de un sistema condensado son fundamentalmente dependientes de los electrones de valencia. Es de esperar que la configuración de los electrones de core en el sólido no cambie mucho respecto a la de los átomos aislados. Su principal efecto es el apantallamiento del potencial nuclear que ven los electrones de valencia. Además, el requerimiento de que los autoestados de valencia sean ortonormales a las autofunciones que describen a los electrones de capa cerrada, obliga a que los orbitales de valencia oscilen fuertemente en las regiones internas y que sea necesario recurrir a grandes energías de corte cuando se está empleando una base ondas planas para describirlos, o a mallas finísimos en el caso de las técnicas de mallas en el espacio real, lo que incrementa considerablemente el costo computacional de las simulaciones.

Por todo lo antes planteado, se hace conveniente una transformación que elimine los efectos indeseados de las capas cerradas. Estos electrones y los potenciales profundos que actúan en las zonas próximas a los núcleos se sustituyen por potenciales ficticios más suaves que incluyen el apantallamiento del potencial nuclear y por un conjunto de pseudo-orbitales de valencia carentes de nodos radiales. Fuera de la región de las capas cerradas, en la práctica, delimitada por un determinado radio de corte, tanto el pseudopotencial como las pseudofunciones de onda coinciden con las reales (conservación de la norma). Estas dos regiones están delimitadas por un radio de corte r_c .

Durante el desarrollo de este trabajo se usarán pseudopotenciales generados a partir de cálculos atómicos considerando todos los electrones y dentro del esquema de los pseudopotenciales que conservan la norma [Troullier y Martins, 1991]. Dichos pseudopotenciales poseen las siguientes propiedades:

- El pseudopotencial debe reproducir los eigenvalores correspondientes a un cálculo empleando todos los electrones.
- La pseudofunción de onda debe de ser idéntica a la función de onda verdadera de valencia fuera del radio r_c del ión elegido después de la normalización.
- El valor de la integral desde 0 hasta r de la densidad de carga real y la pseudodensidad de carga concuerda para $r > r_c$ para cada estado de valencia, es decir, conservar la norma.
- Las derivadas logarítmicas de la función de onda real y la pseudofunción de onda y sus primeras derivadas de la energía concuerdan para $r > r_c$.

II.6 El código SIESTA

SIESTA (es el acrónimo de Spanish Initiative for the Electronic Simulations of Thousand of Atoms) [Ordejón et al., 1996; Sánchez-Portal et al., 1997; Artacho et al., 1999; Ordejón, 2000] es un código totalmente autoconsistente basado en el Funcional de la Densidad, que utiliza una base flexible de orbitales atómicos para el desarrollo de las autofunciones del hamiltoniano.

Los cálculos realizados durante este trabajo de tesis se obtuvieron con el código SIESTA. Estos cálculos constan básicamente de dos partes:

1. Construcción de las matrices del hamiltoniano y traslape.
2. Resolución del hamiltoniano.

A continuación se explica brevemente en qué consisten estas partes.

II.6.1 Construcción de las matrices del hamiltoniano y traslape.

Partiremos del operador de Khon-Sham de acuerdo a lo expuesto anteriormente,

$$\hat{H}_{KS} = \left[\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc}(\vec{r}; n) \right] \quad (20)$$

que bajo la aproximación de los pseudopotenciales no locales que utiliza el código, se transforma en:

$$T + \sum_{at} \left(\hat{V}_{at}^{local}(\vec{r}) + \hat{V}_{at}^{nl}(\vec{r}) \right) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}; n) \quad (21)$$

donde el potencial iónico $V_{ion}(\vec{r})$ se ha sustituido por la suma de los pseudopotenciales de todos los átomos. La parte local del pseudopotencial es un operador de largo alcance que mas allá del radio de corte del pseudopotencial toma la forma Z/r , donde Z es la carga del pseudoión (carga atómica menos carga del “core”). Para poder calcularlo de manera eficiente es necesario apantallararlo. En el código SIESTA la carga electrónica se divide en dos contribuciones: la suma de la carga de los átomos neutros y aislados $\rho_0(\vec{r})$ y una carga de deformación, $\delta\rho(\vec{r})$ que tiene información de la redistribución de carga debida a los enlaces. ρ_0 se forma poblando los orbitales de valencia con las cargas $q_{l,m,at}$ apropiadas.

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}) \quad (22)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{at} \rho_{at}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + \delta\rho(\vec{r}) \quad (23)$$

$$\sum_{at} \sum_{lm} q_{l,m,at} \left| \phi_{l,at}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) \right|^2 + \delta\rho(\vec{r}) \quad (24)$$

debido a la linealidad de la ecuación de Poisson, esta descomposición se transmite al potencial de Hartree,

$$V_H(\vec{r}; \rho) = V_H(\rho_0 + \delta\rho) = V_H(\rho_0) + V_H(\delta\rho) = V_H(\rho_0) + \delta V_H \quad (25)$$

se define entonces el potencial del átomo neutro como la suma de la parte local del pseudopotencial más el potencial de Hartree generado por esta densidad de carga ρ_0 .

$$V_{at}^{na}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) = V_{at}^{local}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + V_{at}^H(\rho_0) \quad (26)$$

La parte no local del pseudopotencial, de corto alcance, dependiente del momento angular [Kleinman y Bylander, 1982] se expresa como:

$$V_{at}^{nl} = \sum_{lm} |\phi_{atlm}^{KB}\rangle \mathcal{E}_{at}^{KB} \langle \phi_{atlm}^{KB}| \quad (27)$$

en donde $|\phi_{atlm}^{KB}\rangle$ se conocen con el nombre de proyectores Kleinman-Bylander.

El operador hamiltoniano, se puede escribir como,

$$\hat{H}_{KS} = T + \sum_{at} V_{at}^{nl}(\vec{r}) + \sum_{at} V_{at}^{na}(\vec{r}) + \delta V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}; n) \quad (28)$$

los dos primeros términos sólo involucran integrales a dos centros de los orbitales atómicos de base, ya que al cerrar la parte no local del pseudopotencial con dos orbitales para calcular los correspondientes elementos de matriz, esta contribución queda reducida al cálculo de dos integrales, siendo el cálculo de cada una de ellas el producto de dos funciones. Ya que los primeros dos términos no dependen de la densidad de carga, no es necesario calcularlos en cada ciclo de autoconsistencia. Estos elementos se calculan fácilmente en el espacio recíproco y se almacenan en función de la distancia interatómica. Del mismo modo se procede con la matriz de traslape. Los tres últimos términos se aproximan mediante sumas discretas en una malla del espacio real. El tercer término, es la suma de potenciales apantallados que son locales y esféricos. Estos potenciales se tabulan en función de la distancia al núcleo y su valor en cada punto del mallado se calcula por interpolación. Los dos últimos dependen de la densidad de carga en el espacio real, que se calcula en cada punto de la malla y se escribe en la matriz de densidad electrónica, $\rho_{\mu\nu}$,

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_i^{ocu} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{R}_{\mu\nu}} c_{\mu i}^*(\vec{k}) c_{\nu i}(\vec{k}) \quad (29)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu}) \phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_{\nu}) \quad (30)$$

donde n y \vec{k} representan los números cuánticos de cada uno de los autoestados y $\phi_{\mu}(\vec{k}, \vec{r})$ son los orbitales de Bloch que provienen de los orbitales atómicos ϕ_{μ} , centrados en las posiciones iónicas \vec{R}_{μ} . Conocida la densidad de carga, se utilizan transformadas de Fourier rápidas para evaluar el potencial de Hartree. El potencial de correlación e intercambio se obtiene evaluando en cada punto r_i de la malla, [Balbás et al., 2001].

Finalmente, la energía total de Khon-Sham utilizada en el código SIESTA tiene la forma:

$$E_{total} = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} (T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nl}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int V_i^{na}(\vec{r}) \rho_j^{na}(\vec{r}) d\vec{r} - \sum_i U_i^{local} + \int V^{na}(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \delta V_H(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int \varepsilon_{xc}(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (31)$$

$$E_{total} = T + V_{NL} + E_{NA} - E_{ion} + \int V^{na}(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \delta V_H(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int \varepsilon_{xc}(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (32)$$

donde, $\rho^{na}(\vec{r}) = \rho_{local} + \rho_0$, siendo ρ_{local} la densidad de carga ficticia y extendida que genera al pseudopotencial local. E_{NA} y E_{ion} corresponden a la interacción ión-ión. En la figura siguiente se resume el ciclo de auto-consistencia.

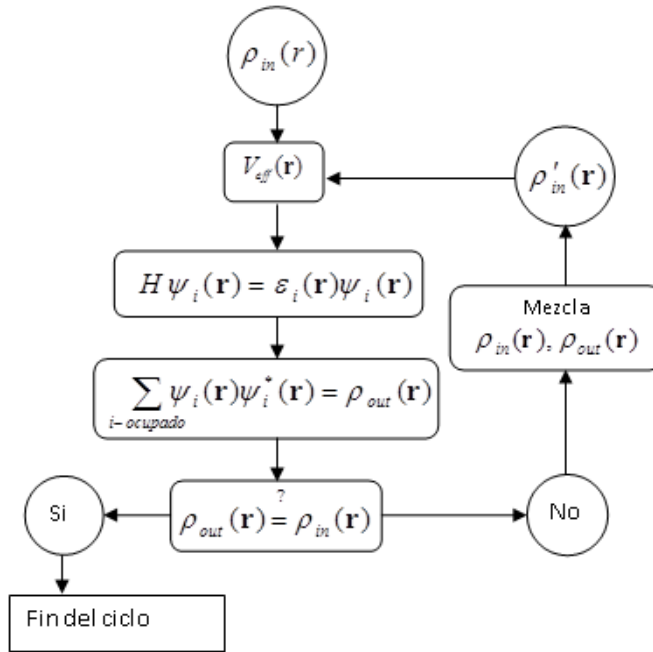


Figura 2: Diagrama esquemático del ciclo de autoconsistencia.

II.6.2 Resolución del Hamiltoniano

Dentro del código SIESTA existen dos formas para resolver el Hamiltoniano ya descrito, por diagonalización y por orden N . Durante el desarrollo de este trabajo se empleó el método de diagonalización que consiste en obtener las energías de los autoestados diagonalizando una ecuación secular. Para ello utilizamos algoritmos típicos de diagonalización. Esta técnica escala como $O(N^3)$ debido a que se requiere la ortonormalización explícita de las funciones de onda.

Capítulo III

Estudio de primeros principios para cúmulos de Titanio aislados

III.1 Introducción

Estudios experimentales y teóricos sobre cúmulos han cobrado importancia durante las últimas décadas [Baletto y Ferrando, 2005]. Los cúmulos de metales de transición, incluyendo los cúmulos de Titanio, son particularmente interesantes debido a sus propiedades intrínsecas y posibles aplicaciones tecnológicas [Berkowitz, 1992; Bogdanovic et al., 2003; Yildirim y Ciraci, 2005; Yildirim, Íñiguez y Ciraci, 2005]. Además, los metales de transición poseen una estructura electrónica complicada a la cuál contribuyen principalmente las capas d abiertas. Estas características hacen que la determinación y entendimiento de las propiedades estructurales y electrónicas de los cúmulos de titanio sea un gran reto. Experimentalmente, las técnicas más avanzadas como la espectroscopía foto-electrónica [Liu et al., 2003] y espectroscopía de tiempo de vuelo de masa [Sakurai et al., 1999; Lian, 1992] proveen información acerca de la estabilidad del cúmulo y el número de átomos que lo conforma, pero no logran describir el arreglo geométrico preciso de los átomos. Por otra parte, a pesar de la existencia de varios trabajos teóricos que tratan sobre las propiedades de cúmulos pequeños de titanio ($n < 15$) [Wei et al., 2000; Castro et al., 2003; Salazar-Villanueva et al., 2006] algunos puntos requieren explicación adicional, especialmente cuando hablamos de las propiedades estructurales, energéticas y magnéticas. Estos trabajos muestran que la existencia de múltiples estados energéticos de baja energía, múltiples isómeros, así como el efecto de una alta interacción entre orbitales s y d conducen a desacuerdos sobre la predicción de la estructura de estado base para cúmulos de titanio. Por mencionar un ejemplo, para el cúmulo Ti_8 se han reportado diferentes geometrías para el estado base por diferentes grupos de trabajo. Así, Wei et al. sugieren una estructura romboidal 3D como la estructura más estable [Wei et al., 2000], mientras Castro et al. sugieren un octaedro con dos tapas [Castro et al., 2003], y Salazar-Villanueva et al.

presentan un rombo 3D como estructura del estado base [Salazar-Villanueva, 2006]. Al mismo tiempo, se encuentra desacuerdo sobre las propiedades magnéticas para pequeños cúmulos de titanio. Por ejemplo, es generalmente aceptado que solo los cúmulos de titanio menores a 9 átomos podrían presentar un momento magnético neto [Wei et al., 2000; Castro et al., 2003; Salazar-Villanueva et al., 2006]. Sin embargo, Wang, [Wang et al., 2002] ha encontrado un momento magnético en el cúmulo de titanio de 13 átomos (Ti_{13}) con una estructura de icosaedro distorsionado, aunque no presenta una explicación para dicho comportamiento. Recientemente, ha sido reportado un estudio teórico sobre las propiedades estructurales y magnéticas de cúmulos de titanio y níquel [Lee y Lee, 2007]. En dicho trabajo se encuentra también un momento magnético para el cúmulo Ti_{13} y una posible explicación para este comportamiento es sugerida. Finalmente, los cálculos reportados en algunos de los trabajos ya mencionados, el cálculo de las energías de enlace de cúmulos pequeños de titanio han conducido a diferentes comportamientos y conclusiones sobre las propiedades estructurales. Hemos encontrado que la principal diferencia entre los estudios previos está relacionada con la aproximación para el funcional de intercambio-correlación (XC) empleada en los cálculos, el cuál es relevante debido a la alta sensibilidad de las energías de enlace a pequeñas variaciones en el valor de la energía del estado base para cúmulos de titanio aislados.

Para determinar las propiedades magnéticas de los cúmulos de titanio estudiados aquí, se incluye la polarización de espín en todos los casos. La relación estructural y magnética ha sido analizada para los cúmulos de titanio Ti_n , con $n = 2$ a 13 átomos. Se discute de manera especial el efecto de la distorsión estructural para el cúmulo Ti_{13} . Encontramos que, mientras la distorsión contribuye a un decremento en la energía del estado base, tiene poco efecto en el momento magnético de la configuración final.

III.2 Detalles del cálculo numérico

Utilizamos la teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [Kohn y Sham, 1965], tal como se encuentra implementada en el código SIESTA [Sánchez-Portal et al., 1997; Soler et al., 2002]. Nuestros pseudopotenciales fueron generados de acuerdo al procedimiento de Troullier-Martins [Troullier y Martins, 1991], usando configuraciones atómicas de átomos

excitados para el titanio, $[\text{Ar}]4s^13d^3$, debido a que esta configuración es la que adopta el titanio cuando interactúa con otros átomos y forma moléculas. El radio de core fue de 1.25 u.a. La base numérica seleccionada para representar las funciones de onda de los electrones de valencia fue una base doble- ζ optimizada mediante un algoritmo downhill-simplex, de acuerdo con lo descrito en el Numerical Recipes C++ [Press *et al.*, 1992] y empleando el método de la entalpía sugerido por Anglada [Anglada *et al.*, 2002] con una presión de 0.2 GPa para mejorar la base numérica sin obtener orbitales demasiado largos. Es necesario hacer notar, que la inclusión de electrones de semicore fue crucial para obtener buenos resultados, sobre todo en lo referente a la energía de enlace.

En todos los casos se utilizó la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para el potencial de intercambio-correlación según lo descrito por los autores Lee, Yang y Parr [Lee *et al.*, 1988], conocida como aproximación LYP, debido a que su aproximación presenta buenos resultados para la simulación de moléculas.

El estado base para cada configuración fue obtenido a partir de geometrías iniciales cercanas al estado base reportadas por autores anteriores [Wei *et al.*, 2000; Castro *et al.*, 2003; Salazar-Villanueva *et al.*, 2006], seguidas por un proceso de relajación usando el método de Gradiente Conjugado con 0.1 Å como máximo paso permitido. Se utilizó un estricto criterio de relajación para asegurar la validez de las configuraciones obtenidas. El criterio incluyó una diferencia en la matriz densidad de menos de 0.0001 y un criterio de fuerzas de menos de 0.001 eV/Å.

III.3 Resultados estructurales para cúmulos de Ti aislados

En la fig. 3 se muestran las geometrías finales para el estado base de los cúmulos de Ti_n ($n = 2-13$) estudiados. Para todos los cúmulos hemos encontrado variaciones en la longitud de enlace para átomos del mismo cúmulo como se puede ver en la tabla 1, donde se presenta además una comparación de resultados con lo reportado en la literatura [Wei *et al.*, 2000; Castro *et al.*, 2003; Salazar-Villanueva *et al.*, 2006]. A partir de esta tabla se puede observar un incremento en la longitud de enlace promedio conforme crece el número de átomos. Así, la longitud de enlace varía desde 1.98 Å hasta 2.79 Å para Ti_{13} usando BLYP y de 1.95 Å a 2.71 Å con PBE. Sin embargo, estos valores quedan aún lejos del

valor experimental de 2.95 Å para el Ti-hcp en volumen [Kittel, 1986], sugiriendo que las propiedades de estos cúmulos son significativamente diferentes de las propiedades del titanio en volumen. Esta conclusión es reforzada con los resultados para la energía de enlace como se muestra en la figura 4.

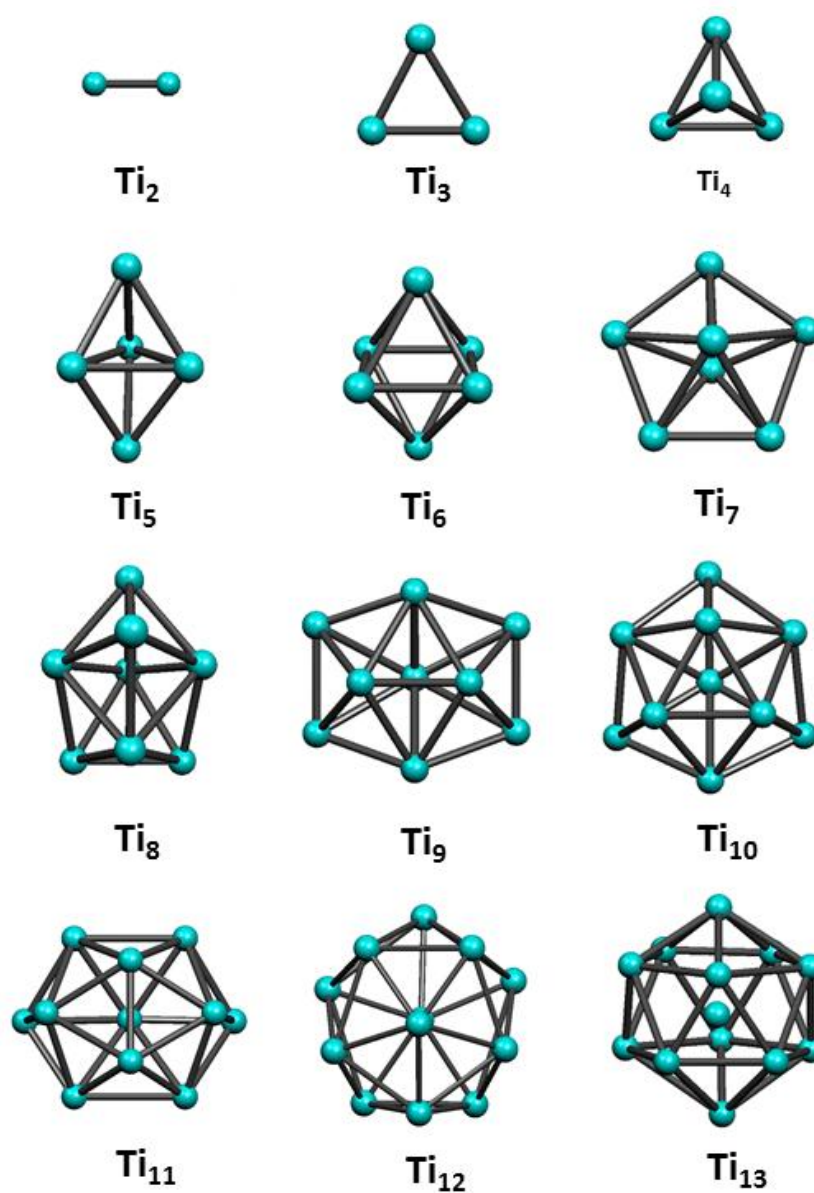


Figura 3: Configuraciones finales obtenidas para los cúmulos Ti_n ($n=2 - 13$ átomos) después de un proceso de relajación empleando el método de gradiente conjugado (CG).

Los resultados para el cúmulo de titanio más pequeño estudiado aquí, (Ti_2) presenta buen acuerdo con otros resultados publicados [Salazar-Villanueva, 2006; Kumar et al., 2007]. La longitud de enlace obtenida usando BLYP es 2% más grande que el valor experimental de 1.95 Å, mientras que el resultado obtenido con PBE es muy cercano al valor experimental. Con respecto a la energía de enlace, cabe mencionar que nuestros cálculos utilizando BLYP están subestimados respecto a otros resultados teóricos, mientras nuestros cálculos via PBE están en buen acuerdo. Este comportamiento será discutido con más detalle en la sección de propiedades energéticas. El cúmulo Ti_3 tiene un comportamiento similar al cluster Ti_2 , mostrando un buen resultado para la longitud de enlace con un mejor acuerdo en la energía de enlace. Cabe señalar que estos cúmulos tan pequeños sirven generalmente para calibrar un método de estudio debido a su simplicidad y reducido número de grados de libertad. El estado base del Ti_4 resultó ser un tetraedro distorsionado con un rango en la longitud de enlace desde 2.50 hasta 2.64 Å. El enlace más corto quedando fuera de la base del tetraedro, según la orientación presentada en la figura 3, mientras que el enlace más largo queda sobre la base, en el lado opuesto al enlace más corto. Todos los demás enlaces presentan una longitud de 2.52 Å. Para el cúmulo Ti_5 , se encuentra una estructura bipiramidal triangular distorsionada para el estado base. En este caso, la longitud de enlace varía de 2.43 a 2.60 Å. Para el cúmulo Ti_6 encontramos una geometría bipiramidal tetragonal distorsionada. La longitud de enlace del cúmulo Ti_6 muestra variaciones que van desde 2.44 hasta 2.66 Å donde todos los enlaces cortos quedan contenidos en el anillo ecuatorial del cúmulo. El estado base calculado para el cúmulo Ti_7 es una estructura bipiramidal pentagonal con una longitud de enlace que va desde 2.51 hasta 2.71 Å. Para los cúmulos con número de átomos superior a $n=5$, encontramos un persistente número de coordinación de 5 en alguna parte de la geometría de los cúmulos con una tendencia a completar una estructura icosaédrica. Esto es más claro para cúmulos con 10 a 13 átomos. Es importante mencionar que para el cúmulo Ti_{13} , se obtiene un icosaedro distorsionado con un átomo en el centro para el estado base. La relación entre las propiedades magnéticas y la desviación de una estructura simétrica de icosaedro perfecto para el cúmulo Ti_{13} se analiza en las siguientes secciones.

TABLA I Resultados estructurales para cúmulos de Ti_n aislados

Tamaño del cúmulo	LDA [Wei., 2000]	PW86 [Castro, 2003]	PBE (este trabajo)	BLYP [Salazar,2006]	BLYP (este trabajo)
Ti_2	1.93	—	1.95	1.97	1.98
Ti_3	2.35	(2.35, 2.44)	2.37 (2.26, 2.53)	2.42	2.44 (2.43, 2.44)
Ti_4	2.52	(2.48, 2.57)	2.53 (2.39, 2.59)	2.49	2.54 (2.50, 2.64)
Ti_5	2.51	(2.45, 2.59)	2.50 (2.43, 2.53)	2.57	2.53 (2.43, 2.60)
Ti_6	2.56	(2.57, 2.68)	2.60 (2.45, 2.88)	2.64	2.58 (2.44, 2.66)
Ti_7	2.63	(2.55, 2.62)	2.58 (2.52, 2.88)	2.63	2.62 (2.51, 2.71)
Ti_8	2.70	(2.57, 2.71)	2.59 (2.58, 2.61)	2.63	2.61 (2.56, 2.71)
Ti_9	2.59	—	2.65 (2.44, 3.15)	2.68	2.64 (2.50, 2.89)
Ti_{10}	2.64	—	2.65 (2.44, 2.89)	2.67	2.62 (2.59, 2.66)
Ti_{11}	—	—	2.67 (2.49, 2.93)	2.67	2.69 (2.54, 2.96)
Ti_{12}	—	—	2.70 (2.56, 3.01)	2.71	2.70 (2.52, 3.02)
Ti_{13}	—	(2.52, 2.98)	2.71 (2.46, 2.98)	2.70	2.79 (2.61, 2.97)

III.4 Propiedades energéticas en cúmulos de Ti aislados

Para el análisis energético de los cúmulos se ha evaluado tres cantidades diferentes. La energía de enlace (E_B), la diferencia en la energía de enlace (ΔE_B) de los cúmulos de

Titanio Ti_n respecto al cúmulo Ti_{n-1} , y la energía de disociación (E_D). De esta forma, la energía de enlace por átomo, para cada cúmulo se calcula usando la expresión siguiente:

$$E_B = -[E(Ti_n) - nE(Ti)]/n, \quad n = 2-13$$

donde $E(Ti_n)$ representa la energía total del cúmulo de titanio Ti_n y $E(Ti)$ es la energía total para el átomo de Titanio aislado.

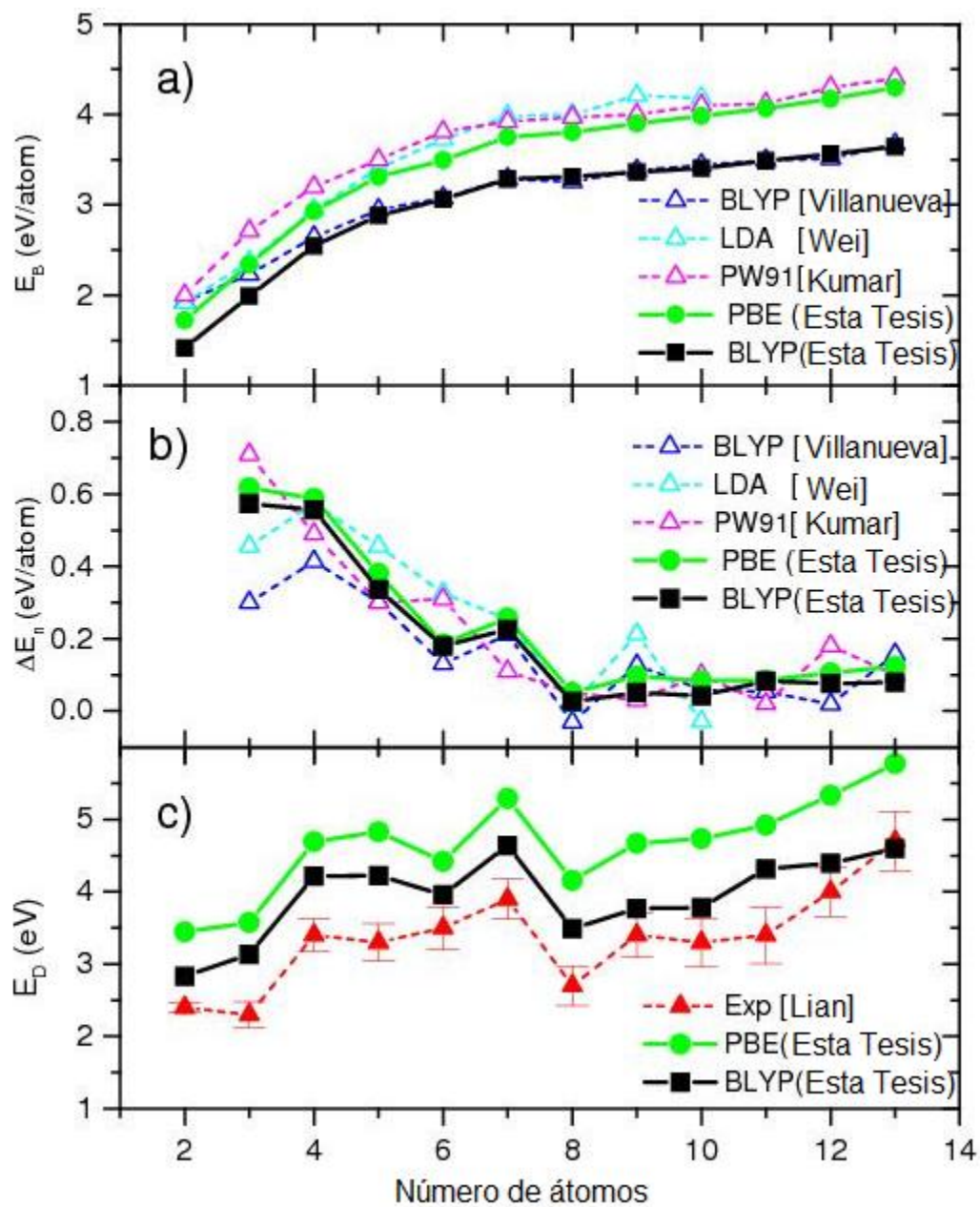


Figura 4: Energía de los cúmulos Ti_n ($n = 2 - 13$ átomos) como una función del número de átomos de Ti. (a) Comparación de la energía de enlace (EB). (b) Diferencia en energía de enlace entre cúmulos consecutivos (ΔE_B). (c) Energía de disociación (ED).

La figura 4a muestra las energías de enlace por átomo calculadas usando aproximaciones PBE y BLYP para el funcional de intercambio y correlación, que son comparadas con cálculos anteriores reportados en la literatura [Wei et al., 2000; Salazar-Villanueva et al., 2006; Kumar et al., 2007]. Hemos encontrado que los funcionales LDA y PW91 predicen una energía de enlace más alta comparada con PBE y BLYP, y que BLYP predice las energías más bajas. Este comportamiento es consistente con otros resultados reportados para cúmulos de Ag y Pd [Alonso, 2000]. En el caso de nuestros cálculos PBE para la energía de enlace E_B , encontramos un buen acuerdo con los valores calculados reportados en las referencias [Wei et al., 2000, Kumar, 2007], incluyendo los valores para los cúmulos más pequeños. Es interesante resaltar que nuestros cálculos BLYP están en perfecto acuerdo con los cálculos BLYP reportados en la referencia [Salazar-Villanueva, 2006] para cúmulos con $n > 3$, pero muestran cierta desviación para los cúmulos con $n=2$ y 3. La razón para esta desviación es la siguiente: el conjunto base utilizado en nuestros cálculos fue optimizado para el titanio en volumen, por lo tanto, esta base no es óptima para describir un ambiente con pocos átomos, pero mejora su comportamiento mientras aumenta el número de átomos del cúmulo. Los resultados obtenidos empleando PBE refuerzan esta explicación, debido a que la base usada en este caso es más larga que para los cálculos BLYP, obteniendo una base similar a la de un átomo aislado. Así, tenemos menos desviación para los cúmulos pequeños. Sin embargo, el uso de bases más largas requiere más tiempo y recursos de cálculo.

Una extrapolación de la energía de enlace considerando el comportamiento de los cúmulos estudiados muestra que este rango en tamaño de cúmulo no es suficiente para reproducir la energía de cohesión experimental de 4.88 ± 0.17 eV para titanio en volumen, conduciendo a una energía de cohesión de 3.61 y 4.19 eV. Usando BLYP y PBE, respectivamente. Estos resultados son consistentes con el trabajo de Alonso [Alonso, 2000] y Wang et al. [Wang et al., 2004], los cuales muestran que la convergencia con las propiedades electrónicas con el número de átomos requiere del orden de cientos de átomos.

La diferencia en la energía de enlace (ΔE_B) entre cúmulos consecutivos, fue calculada a partir de:

$$\Delta E_B = E_B(Ti_n) - E_B(Ti_{n-1}).$$

Esta cantidad describe el comportamiento en el cambio de la energía de enlace según se incrementa el número de átomos del cúmulo. En la figura 4b, vemos que los cálculos para ΔE_B , usando las diferentes aproximaciones para el potencial de intercambio y correlación XC, presenta comportamientos similares al incrementarse el número de átomos. Vemos que la dispersión dependiente de los diferentes métodos de cálculo disminuye mientras incrementamos el número de átomos del cúmulo y se incrementa cuando disminuimos el número de átomos. Este comportamiento para ΔE_B al variar el número de átomos se explica porque la diferencia $E_B(Ti_n) - E_B(Ti_{n-1})$ involucra la cancelación exacta de la energía total correspondiente al átomo de titanio aislado que está presente en los cálculos de la energía de enlace, contribuyendo cada vez menos y produciendo una mejor descripción de la densidad de carga cuando crece el tamaño del cúmulo. Por lo tanto, la mayor desviación se presenta para el dímero de titanio Ti_2 , donde el valor más bajo es reportado en [Salazar-Villanueva et al., 2006] y el más alto en la referencia [Kumar et al., 2007].

La energía de disociación es una propiedad física que puede ser medida de manera precisa, y por lo tanto nos provee de una buena oportunidad para comparar resultados teóricos con datos experimentales. Hasta donde sabemos, la comparación de la energía de disociación para el caso de cúmulos de Ti no ha sido reportada antes. La energía de disociación (E_D) fue calculada usando,

$$E_D = -[E(Ti_n) - E(Ti_{n-1}) - E(Ti_1)].$$

La comparación entre la energía de disociación calculada con los valores experimentales de la referencia [Lian et al., 1992], se muestran en la Figura 4c. Se puede ver que ambos cálculos, PBE y BLYP, resultan en valores más altos que los datos experimentales. Este último resultado es de esperarse, debido a que los resultados son para cúmulos neutros

mientras los resultados experimentales corresponden a iones, ver referencia [Lian et al., 1992]. Sin embargo, es importante notar que nuestros cálculos siguen el comportamiento experimental observado para E_D según se incrementa el número de átomos en el cúmulo. También observamos que los cálculos BLYP para E_D están en mejor correspondencia respecto a los valores experimentales comparado con los cálculos PBE. En conclusión, las propiedades energéticas que dependen de la energía total del cúmulo y el átomo aislado de titanio se vuelven más exactas cuando aumentamos el número de átomos en el cúmulo. En particular, encontramos que ambas aproximaciones, PBE y BLYP son igualmente apropiadas para describir las propiedades energéticas del cúmulo Ti_n .

III.5 Magnetismo en cúmulos de Ti aislados

La configuración electrónica para el estado base del átomo de titanio es $4s^2 3d^2$. Por lo tanto, el átomo aislado de titanio posee un momento magnético de $2 \mu_B$ que corresponde a los dos electrones d no apareados. En cúmulos de titanio pequeños, nuestros resultados en el análisis de población de Mulliken revela la promoción de un electrón $4s^1$ en la capa electrónica $3d$, resultando en una configuración $4s^1 3d^3$, donde todos los electrones de valencia aparecen no apareados y disponibles para formar

TABLA II Momento magnético por átomo para cúmulos de Ti_n aislados

Tamaño del cúmulo	LDA [Wei., 2000]	PW86 ^a [10] [Castro, 2003]	PBE (Este trabajo)	BLYP [Salazar,2006]	BLYP (Este trabajo)
Ti ₂	1.00	—	1.00	—	1.00
Ti ₃	0.67	2.00	0.67	1.33	0.67
Ti ₄	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ti ₅	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
Ti ₆	0.33	0.33	0.70	0.00	0.00
Ti ₇	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti ₈	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Ti ₉	0.00	—	0.00	*	0.22
Ti ₁₀	0.40	—	0.40	*	0.40
Ti ₁₁	—	—	0.54	*	0.18
Ti ₁₂	—	—	0.50	*	0.17
Ti ₁₃	—	0.00	0.46	*	0.46 (0.50 ^b , 0.46 ^c)

* Se asume como cero, no se calculó.

^a Valores obtenidos en comparación con la afinidad electrónica experimental.

^b Wang et al. [Wang, 2002]

^c Lee y Lee [Lee y Lee, 2007]

enlaces químicos. Castro [Castro et al., 2003], sugiere un modelo simple para predecir el momento magnético de pequeños cúmulos de titanio usando el concepto de número de coordinación y los tipos de enlace formados durante una interacción metal-metal. De

acuerdo a la geometría del sistema, el número de coordinación de cada átomo determina el número de electrones que servirán para formar enlaces químicos y los electrones no apareados restantes contribuirán al momento magnético del cúmulo. Por ejemplo, para el cúmulo Ti_4 , el número de coordinación es tres, debido a la geometría tetraédrica del cúmulo, ver Figura 3, por lo cual tres electrones de valencia se utilizan por átomo para enlazarse a sus vecinos, dejando un electrón no apareado que contribuirá al momento magnético, de esta manera, el momento magnético del sistema será de $1 \mu_B/\text{átomo}$. Con un análisis similar, se puede decir para el cúmulo Ti_5 , que los átomos ecuatoriales del cúmulo forman 4 enlaces con sus vecinos por cada átomo y por lo tanto no contribuirán al momento magnético del sistema, pero los átomos superior e inferior del cúmulo poseen un electrón sin aparear, lo cual conduciría a un momento promedio de $0.4 \mu_B/\text{átomo}$. Como un último ejemplo, el cúmulo Ti_6 , que posee forma de octaedro ligeramente deformado, no tendrá electrones de valencia no apareados restantes y por lo tanto el sistema debe poseer un momento magnético de cero. Este modelo simple funciona bien para cúmulos inferiores a 7 átomos, pero para cúmulos más grandes deja de tener validez. El principal problema radica en que las estructuras de cúmulos superiores presentan una tendencia a formar enlaces en los que un átomo se encuentra ligado a 5 de sus vecinos, para ejemplo ver la estructura del cúmulo Ti_7 o del Ti_{13} . Este alto número de coordinación podría conducir a una hibridación adicional en la configuración electrónica. Adicionalmente, un análisis de las poblaciones de Mulliken revela que los electrones contribuyendo al enlace poseen principalmente simetría s y d . En la Tabla 2 se presenta una comparación entre los valores promedio del momento magnético obtenidos por nuestros cálculos de primeros principios y los valores sugeridos por otros autores. Nuestros cálculos se pueden comparar directamente con resultados obtenidos en las referencias [Wei et al., 2000; Castro et al., 2003; Salazar-Villanueva et al., 2006]. Para el cúmulo Ti_6 , [Wei et al., 2000] y [Castro et al., 2003] reportan comportamiento magnético mientras cálculos BLYP en [Salazar-Villanueva et al., 2006] reportan un momento magnético nulo. No existen resultados disponibles en la literatura para comparar los resultados que obtuvimos para los cúmulos entre 9 a 12 átomos. En particular resaltamos la discrepancia existente para el cúmulo Ti_{13} reportado como

paramagnético en algunos trabajos [Salazar-Villanueva et al., 2006; Kumar et al., 2007] y magnético en otros [Wang et al., 2002; Lee y Lee, 2007].

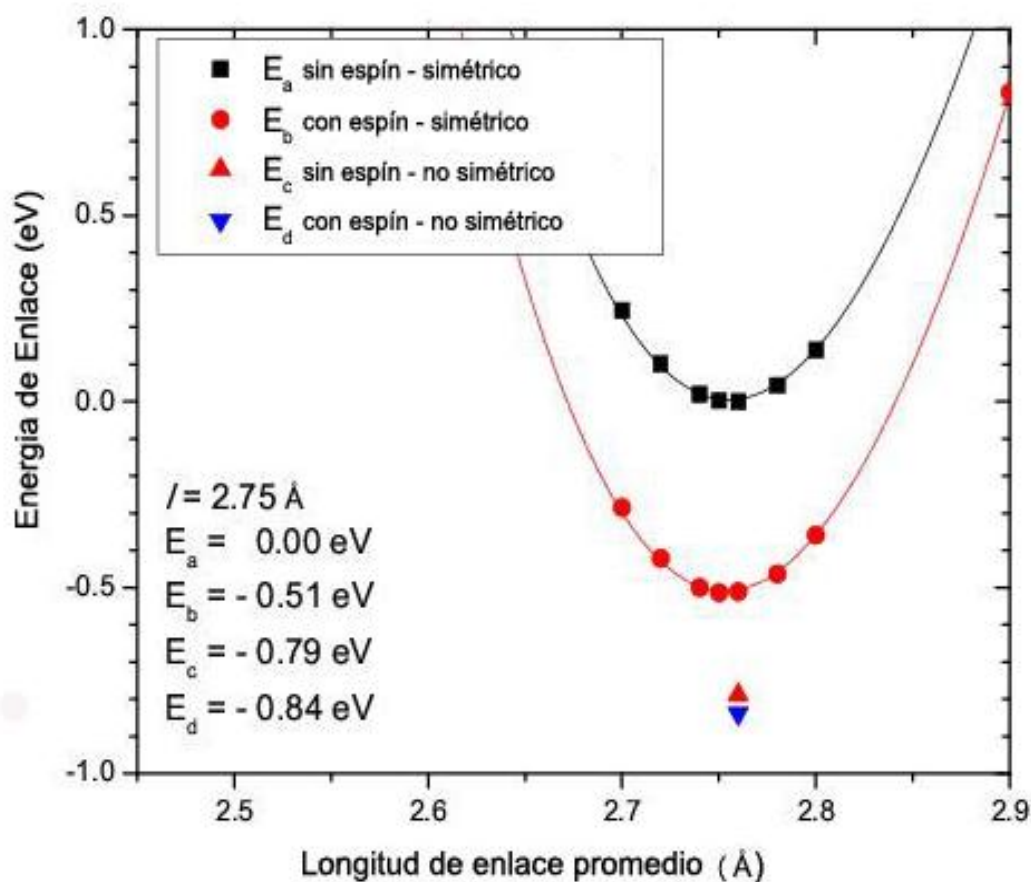


Figura 5: Energía total como una función de la longitud de enlace para el cúmulo Ti_{13} , correspondientes a una estructura de icosaedro regular sin polarización de espín (cuadros negros), icosaedro regular con polarización de espín (círculos), icosaedro no simétrico sin polarización de espín (triángulo apuntando hacia arriba) y sistema con polarización de espín después de la relajación estructural (triángulo hacia abajo).

Para el cúmulo Ti_{13} hemos encontrado un momento magnético total de $6 \mu_B$ correspondiente a un momento magnético promedio de $0.46 \mu_B/\text{átomo}$ en acuerdo con los resultados de Wang et al. [Wang et al., 2002] y Lee and Lee [Lee y Lee, 2007]. Debido al protagonismo de este cúmulo en nuestro estudio y en la segunda parte del trabajo relacionado con almacenamiento de moléculas de H_2 , hemos conducido un estudio energético comparativo para: (i) Un cúmulo simétrico sin polarización de espín, (ii) un

cúmulo simétrico con polarización de espín, (iii) y el sistema distorsionado con polarización de espín. Adicionalmente, para completar todos los casos posibles, se ha incluido el estudio de un cúmulo distorsionado sin polarización de espín. De esta manera se puede deducir la contribución de la distorsión al magnetismo. En el presente trabajo, el sistema distorsionado con momento magnético de $0.46 \mu_B/\text{átomo}$ fue obtenido como el estado base. Las energías relativas al cúmulo simétrico no-magnético son presentadas en la Figura 5. El sistema simétrico con polarización de espín presenta un valor de 0.51 eV más profundo, mientras que la configuración simétrica sin polarización de espín muestra una energía aún más alta de 0.84 eV comparada con el estado base. Por lo tanto, la polarización de espín tiene el efecto de reducir la energía del cúmulo, mientras su geometría se mantiene casi sin cambio, respecto al sistema que ya estaba deformado.

La diferencia en energía entre las configuraciones para Ti_{13} mencionadas arriba pueden ser entendidas al analizar la densidad de estados (DOS) de esos sistemas, como se muestra en la Figura 6. El icosaedro perfecto de 13 átomos de titanio favorece la distorsión estructural debido a que puede reducir la energía total disponible a través de una redistribución de espín de la región HOMO altamente poblada (ver la Figura 6a). La polarización de espín reduce la energía y extiende el espectro de eigenvalores, como se muestra en la Figura 6. Esto también se representa por un incremento en el ancho de los picos de la DOS. Una disminución adicional de la energía e incremento en la hibridación de la DOS es obtenida al permitir la distorsión en el sistema, sin embargo, este hecho no produce ningún incremento adicional en la polarización magnética del sistema.

Comparando la densidad de estados local sobre un átomo central y uno superficial del cúmulo Ti_{13} se revela un incremento en la hibridación cuando se permite la polarización de espín. Este comportamiento se incrementa cuando el sistema se distorsiona posteriormente. Existe también una reducción en la población de la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi. Además, se puede observar una clara diferencia en el comportamiento del átomo central (Figs. 6c y 6d), y los átomos en la superficie del cúmulo (Figs. 6e y 6f).

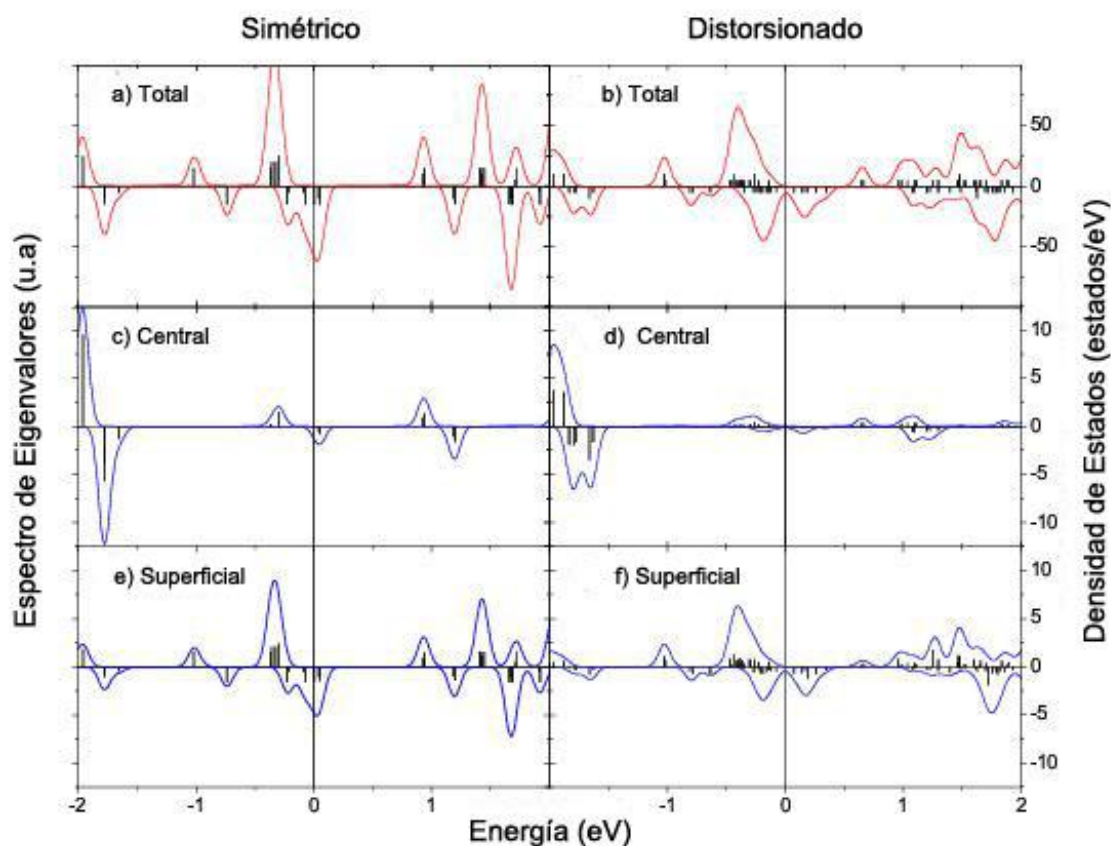


Figura 6: Densidad de estados (DOS) y espectro de eigenvalores para cúmulos de Ti_{13} . El cero del eje de energía se ha fijado al nivel de Fermi. (a) DOS para un icosaedro no distorsionado con polarización de espín. (b) DOS después de permitir la deformación. (c) y (d) corresponden al átomo central en el icosaedro antes y después de la deformación, respectivamente; (e) y (f) representan un átomo en la superficie bajo las mismas condiciones.

La población alrededor del nivel HOMO es baja en el átomo central y mucho más alta para los átomos en la superficie en ambos casos, simétrico y distorsionado. La diferencia en comportamiento en el espectro de eigenvalores para un átomo central y los átomos en la superficie para el cúmulo Ti_{13} es confirmada por el análisis en la distribución de carga. En la Figura 7 se presenta la diferencia en la densidad de carga ($\Delta\rho$) entre la densidad de carga relajada obtenida al final del proceso de auto-consistencia (ρ_{sc}) y la superposición de la densidad de carga atómica (ρ_{at}). Por lo tanto $\Delta\rho$ revela la distribución de la transferencia de carga resultante de la interacción en los cúmulos de átomos. Podemos

ver que la densidad de carga se dispersa a partir del átomo central hacia la superficie del cúmulo. Más interesante aún, es que la densidad de carga de los átomos en la superficie presentan una distribución no-simétrica, con una densidad mayor hacia afuera del cúmulo, indicando que se espera una alta reactividad para el cúmulo Ti_{13} como una consecuencia de los enlaces en la superficie del cúmulo.

La DOS para todos los sistemas bajo estudio de presentan en las Figuras 8 y 9. En todos los casos, la contribución alrededor del nivel de Fermi es predominantemente de simetría *d*, mientras que las contribuciones *s* y *p* son menos apreciables. Se desea resaltar que los cúmulos Ti_6 y Ti_7 poseen la brecha HOMO-LUMO más grande. El estado base se obtiene únicamente cuando se introduce la distorsión, el cuál produce un ensanchamiento en los picos de la DOS. Sin embargo, estas pequeñas distorsiones no tienen efecto en el momento magnético de los cúmulos de Titanio Ti_n estudiados en este trabajo.

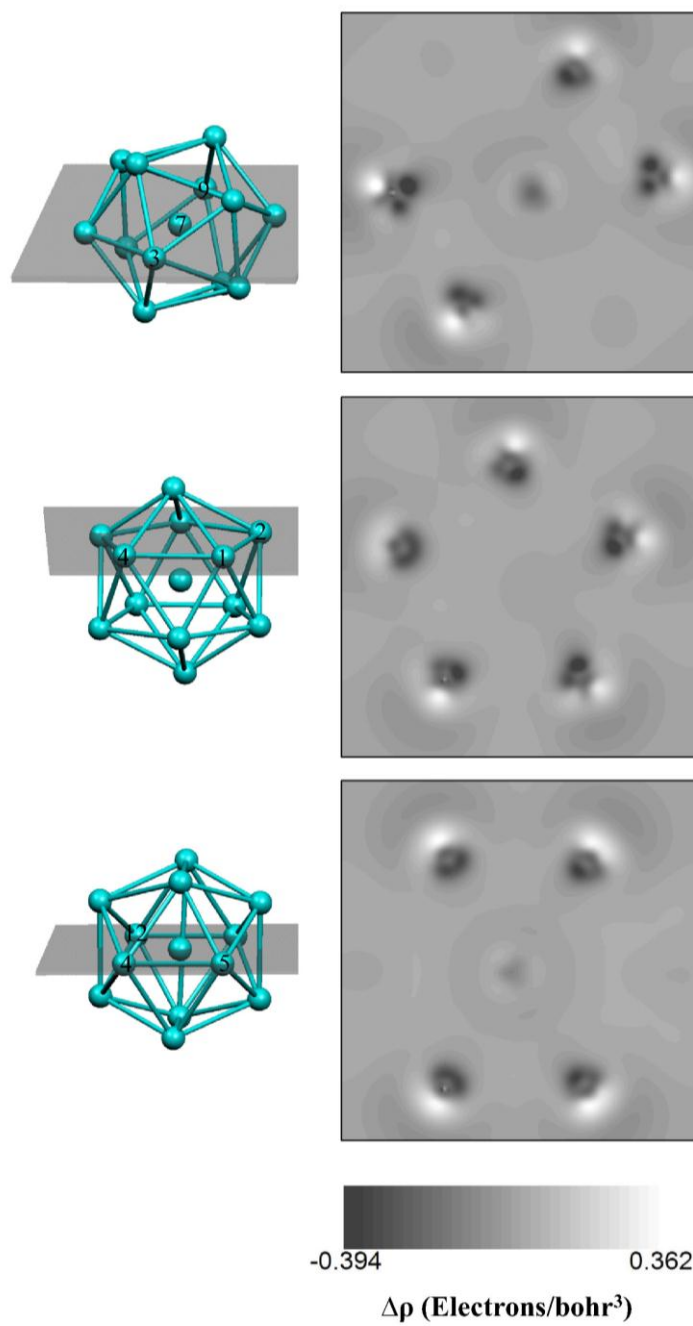


Figura 7: Proyecciones de la diferencia de densidad de carga para cortes en distintos planos para el cúmulo Ti_{13} .

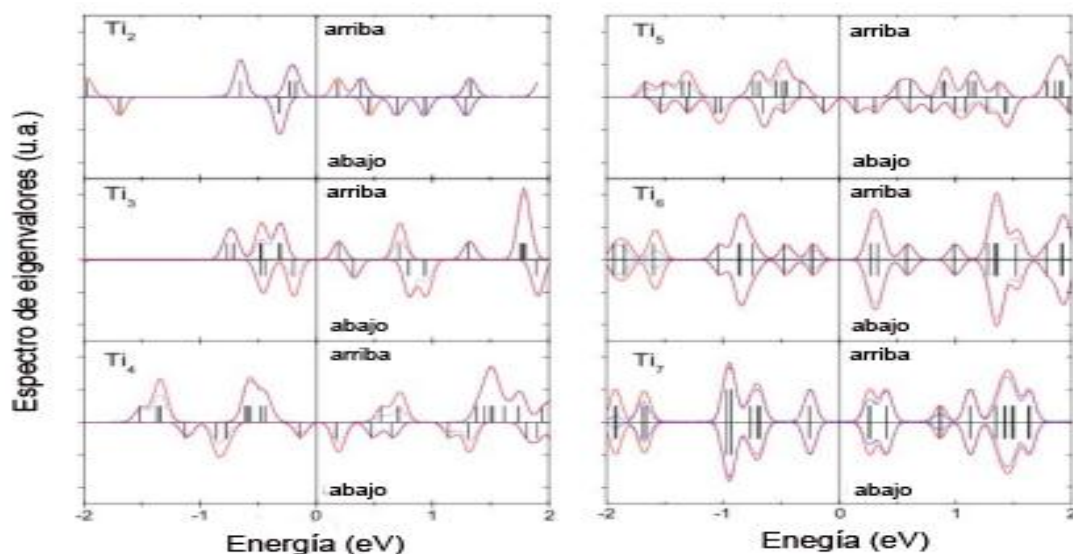


Figura 8: Densidad de estados (DOS) para cúmulos Ti_n , ($n = 2$ a 7) en el estado base. La contribución predominante de los orbitales d a la población se muestra con la línea punteada. El cero en el eje de la energía se encuentra en el nivel de Fermi.

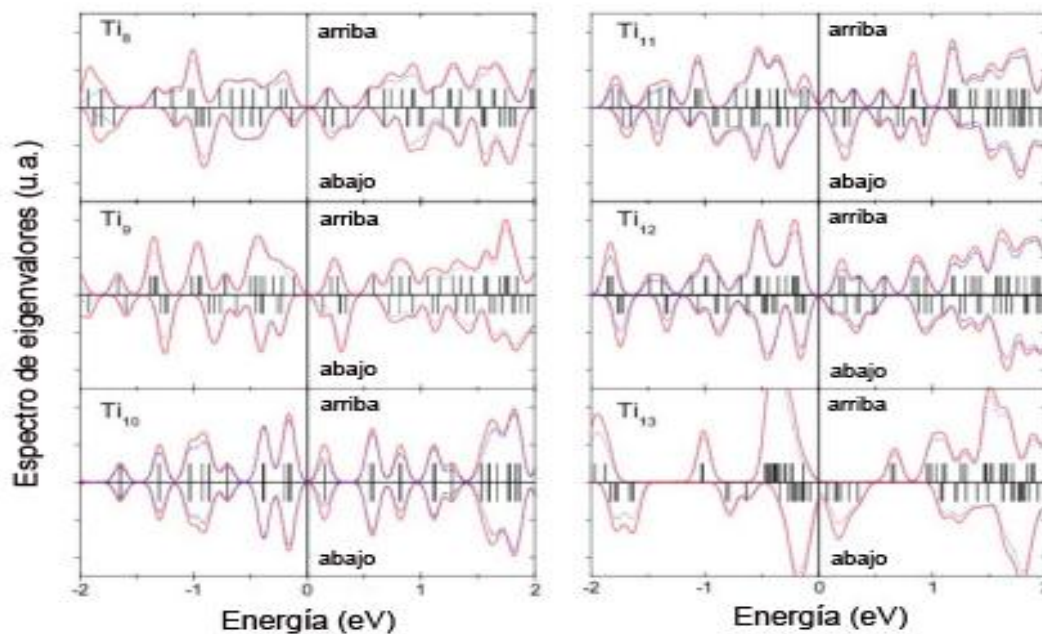


Figura 9: Densidad de estados (DOS) para cúmulos Ti_n , ($n = 8$ a 13) en el estado base. La contribución predominante de los orbitales d a la población se muestra con la línea punteada. El cero en el eje de la energía se encuentra en el nivel de Fermi.

III.6 Conclusiones

Hemos realizado un estudio DFT de las propiedades estructurales y magnéticas para cúmulos pequeños de titanio usando las aproximaciones PBE y BLYP para el potencial de intercambio y correlación. Se ha encontrado que las estructuras de los cúmulos para el estado base corresponden a configuraciones distorsionadas. Una comparación entre PBE y BLYP muestra que ambas son buenas aproximaciones para describir los cambios en las propiedades energéticas de los cúmulos, especialmente cuando se incrementa el número de átomos que los constituyen. Sin embargo, los resultados dependen del tamaño y el número de funciones empleadas en el conjunto base para la aproximación de orbitales atómicos LCAO. En consecuencia, cambios extremos en el ambiente de los átomos en los cúmulos pequeños son mejor descritos con una base suficientemente larga. El comportamiento experimental observado en la energía de disociación de Ti_n como una función del tamaño del cúmulo es reproducido muy bien tanto por los cálculos PBE como los BLYP. Para Ti_{13} , una estructura icosaédrica simétrica muestra una DOS con una alta población alrededor del nivel de Fermi, con un desplazamiento hacia configuraciones de energía más bajas usando polarización de espín y distorsión estructural. Además encontramos, un momento magnético total de $6 \mu_B$ que corresponde a un momento promedio de $0.46 \mu_B/\text{átomo}$ para el cúmulo de Ti_{13} distorsionado. Debido a que un icosaedro no-distorsionado de Ti_{13} posee el mismo momento magnético que el sistema distorsionado obtenido después de una relajación estructural total, se puede concluir que la distorsión no tiene efecto sobre el magnetismo para el cúmulo Ti_{13} .

Capítulo IV

Estudio de la interacción de moléculas de H₂ con cúmulos de Ti_n

IV.1 Introducción

El desarrollo de sistemas de almacenamiento de hidrógeno que sean seguros, prácticos y económicamente accesibles es crucial para el avance de las tecnologías basadas en hidrógeno y celdas de combustible [Schlapbach y Züttel, 2001]. Grandes esfuerzos se realizan actualmente a escala global para resolver el problema del almacenamiento de hidrógeno según establece el U. S. Department of Energy y la European Commition desde el año 2000, y no existe aún una solución definitiva. Un material será útil para propósitos de almacenamiento, si posee una capacidad mayor al 6 wt% (de peso relativo) y podría ser considerado para aplicaciones prácticas [Chan et al., 2001; Gulseren et al., 2002; Lu et al., 2003]. Entre los diferentes métodos propuestos para el almacenamiento de hidrógeno, el uso de nanomateriales que presenten una gran superficie podría ser una buena elección [Züttel, 2001]. Por ejemplo, estudios teóricos han arrojado una capacidad de almacenamiento de 5 wt% empleando nanoestructuras de carbono decoradas con átomos de titanio [Yildirim y Ciraci, 2005; Yildirim et al., 2005]. Estos estudios teóricos sugieren que la adición de Titanio al sistema puede mejorar la adsorción de moléculas de H₂ en estos materiales.

Experimentalmente, se ha encontrado que la inclusión de cúmulos de titanio en algunos sistemas como son, nanocompositos basados en tetrahidrofurano (THF), puede mejorar el intercambio cinético para el almacenamiento de hidrógeno [Fichtner et al., 2003]. Como se menciona al final del apartado I.1.2 los estudios sobre hidruros metálicos y nanomateriales con una alta razón superficie-volumen es un tema muy activo actualmente, y se puede encontrar una amplia información sobre el estado del arte de estos sistemas en

las referencias [Sakintuna, Lamari-Darkrim y Hirscher, 2007], donde se presenta información sobre el trabajo actual realizado en los hidruros metálicos, centrado principalmente en reducir la temperatura de desorción de los materiales, mejorar la cinética e incrementar el ciclo de vida y [Ding y Yakobson, 2011] donde se discute los retos involucrados en mejorar el proceso de fisorción y quimisorción principalmente en estructuras de grafeno, nanotubos de carbono y otros metales orgánicos que representan actualmente los sistemas más prometedores.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la configuración electrónica del titanio, con un orbital d incompleto ha atraído la atención en varias investigaciones [Alonso, 2000; Wang, 2002], especialmente el estudio de su configuración de energía mínima con sus correspondientes propiedades electrónicas, y la forma en la que estas propiedades evolucionan desde propiedades moleculares, hasta las propiedades del sólido cristalino. Si combinamos las propiedades de los átomos de titanio con las propiedades físicas de los cúmulos, en particular la alta razón área-volumen que los caracteriza, podríamos mejorar la capacidad de adsorción de hidrógeno de otros materiales.

En el capítulo anterior se habló sobre las propiedades de los cúmulos aislados, de los cuales existen algunos trabajos, aunque el entendimiento de todas sus propiedades aún no está concluido. Para darnos una idea de la complejidad del estudio de los cúmulos, baste decir que para un entendimiento completo de estos sistemas habría que estudiar sus propiedades energéticas estructurales, su termodinámica y los efectos cinéticos. Sin embargo, cada uno de estos campos es tan amplio, que casi siempre se estudia solo una parte del problema [Baletto y Ferrando, 2005]. El efecto de la interacción de moléculas de H_2 con cúmulos de titanio era algo totalmente nuevo al comienzo de esta tesis.

Por lo expuesto anteriormente en el presente capítulo nos dedicaremos al estudio de la interacción de moléculas de hidrógeno con cúmulos de titanio empleando métodos basados en primeros principios y la teoría DFT. Como antes, estamos particularmente interesados en las propiedades del cluster Ti_{13} debido a su alta estabilidad y por haber sido obtenido experimentalmente [Fichtner et al., 2003].

IV.2 Detalles del cálculo numérico

Como en el capítulo anterior, hemos realizado cálculos energéticos de primeros principios empleando el código SIESTA [Soler et al., 2002; Ordejón et al., 1996]. Los pseudopotenciales fueron generados de acuerdo con el procedimiento de Troullier-Martins [Troullier y Martins, 1991], usando las configuraciones atómicas [Ar] 3d³4s¹ para titanio y 1s¹ para hidrógeno. Los radios de core para Ti e H fueron 1.25 a.u en ambos casos. Se empleó la base obtenida mediante el algoritmo Downhill-Simplex para cúmulos aislados de titanio para el caso de sistemas interactuantes con moléculas de hidrógeno. Se empleó en todos los casos la aproximación GGA para el potencial de intercambio correlación empleando la parametrización de Lee, Yang y Parr [Lee et al., 1988].

Todos los sistemas se sometieron a relajación estructural, tanto aislados como interactuantes sin emplear ninguna restricción geométrica con excepción del cluster Ti₁₃: la posición del átomo central fue fijada para evitar movimiento de traslación del sistema y facilitar la convergencia. En todos los casos las fuerzas interatómicas permitidas fueron menores a 0.005 eV/Å y se empleó el método de gradiente conjugado (CG) para la dinámica molecular.

Se estudiaron estructuras de cúmulos de titanio interactuando con moléculas de hidrógeno e incluyendo polarización de espín para cúmulos pequeños ($n \leq 8$) y sin polarización de espín para cálculos sobre Ti₁₃, incluyendo la saturación del sistema. La razón para no incluir el espín en el último sistema fue mejorar la eficiencia computacional basándonos en la premisa de que el espín reduce la energía del sistema pero no modifica considerablemente la geometría del sistema ya deformado, como se mostró en el capítulo anterior.

IV.3 Discusiones y resultados

El estudio de la adsorción de moléculas de H₂ en cúmulos de titanio fue dividido en dos etapas: el estudio de la adsorción de una sola molécula de H₂ sobre los cúmulos de titanio y el estudio de la saturación máxima posible aceptada por el cluster Ti₁₃ que resultó ser el más probable para obtener experimentalmente y de aplicación tecnológica. En las siguientes secciones se presentan los resultados más significativos sobre estos temas.

IV.3.1 Adsorción de moléculas de hidrógeno sobre cúmulos de Ti_n cúmulos ($n=3-8$ y 13 átomos).

El objetivo de este trabajo de Tesis es proponer un material útil para el almacenamiento de hidrógeno molecular debido a sus propiedades de absorción. El sistema elegido está basado en cúmulos de titanio, debido a la alta relación área superficial-volumen que se presenta en ellos [Castro et al., 2003], la cual favorece una alta capacidad de almacenamiento, así como a las propiedades catalizadoras del titanio en la absorción de moléculas de H_2 reportados en otros trabajos [Yildirim y Ciraci, 2005 y Yildirim et al., 2005].

El primer paso del trabajo lo constituyó el estudio de cúmulos de titanio aislado como se describió en el capítulo anterior. Las configuraciones del estado base obtenidas para cada cúmulo Ti_n se emplearon en esta etapa del trabajo para estudiar el comportamiento de las moléculas de hidrógeno ante la presencia de los cúmulos.

La estrategia de trabajo para esta etapa consistió en emplear tres configuraciones geométricas probables para cada sistema Ti_n-H_2 para la configuración inicial de la molécula de hidrógeno. Estas configuraciones corresponden a los posibles caminos empleados por una molécula de hidrógeno para aproximarse al cúmulo de titanio y son los siguientes: i) Que la molécula se aproxime al cúmulo cerca de un vértice (vértice), ii) que se aproxime cerca del enlace entre dos átomos cercanos de titanio (puente) y, iii) finalmente, que se aproxime cerca de una de las caras formadas por el cluster (intersticio). En cada caso se dejó evolucionar el sistema, utilizando el método de Gradiente Conjugado (GC) y utilizando polarización de espín hasta obtener el sistema de menor energía.

La molécula de hidrógeno aislada fue optimizada antes de calcular su interacción con los cúmulos de titanio. Se obtuvo una longitud de enlace de 0.76 Å para la molécula, lo cual concuerda bien con el valor experimental de 0.78 Å [Kittel, 1986]. En la figura 10a y

10b se presentan las configuraciones finales para cada cúmulo en estudio junto con sus energías de cohesión.

La energía de cohesión, la cuál es la energía necesaria para formar las especies Ti_n-H_2 a partir del cúmulo Ti_n y la molécula de hidrógeno H_2 , fue calculada a través de:

$$\Delta E = E(Ti_n + H_2) - [E(Ti_n) + E(H_2)], \quad (33)$$

donde $E(Ti_n+H_2)$ es la energía total del cluster Ti_n+H_2 , $E(Ti_n)$ es la energía total del cluster aislado Ti_n y $E(H_2)$ es la energía total de la molécula de hidrógeno.

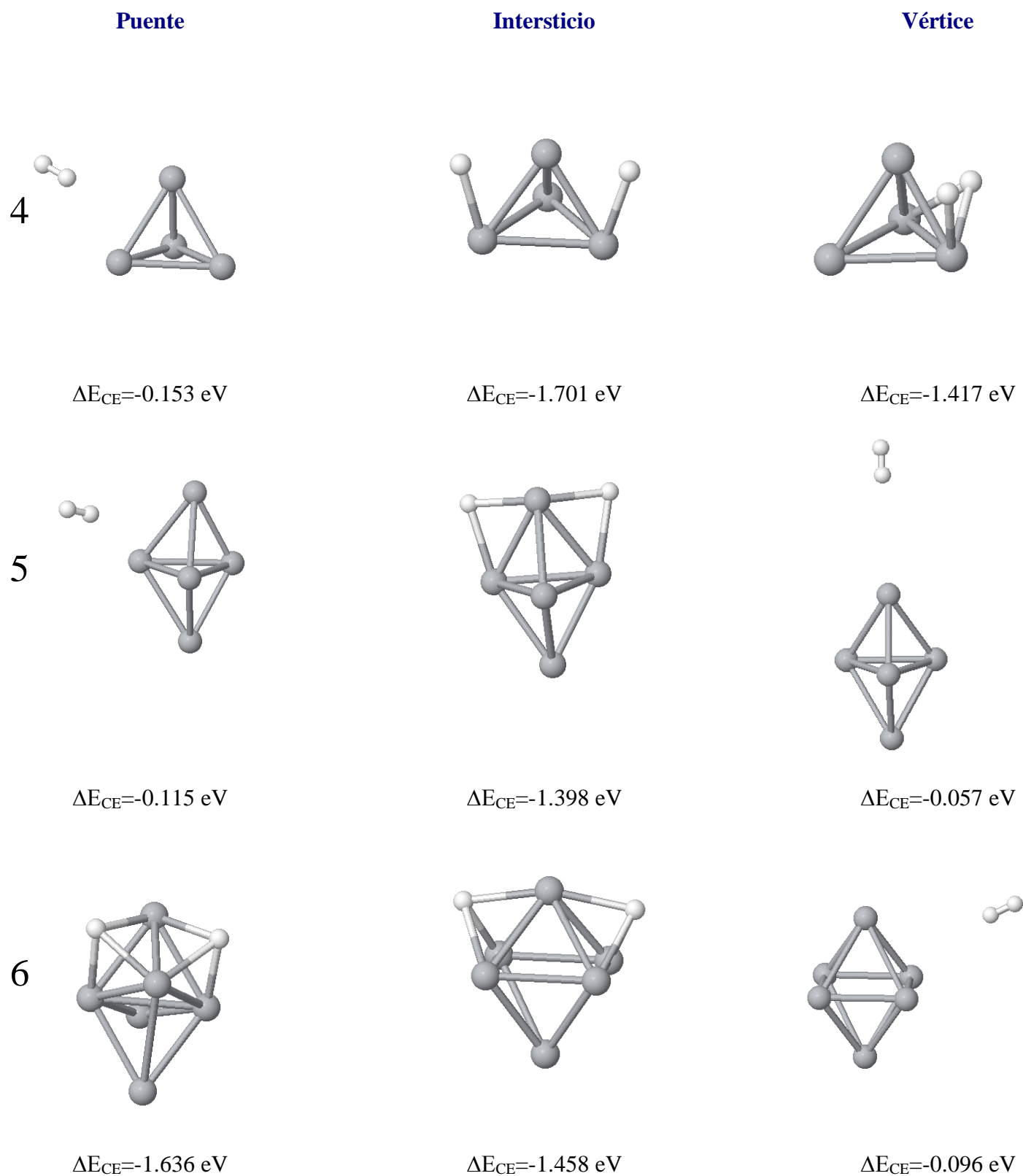


Figura 10a Estructuras obtenidas para cúmulos de titanio ($n=4-6$ átomos) interactuando con una molécula de hidrógeno con sus correspondientes energías de

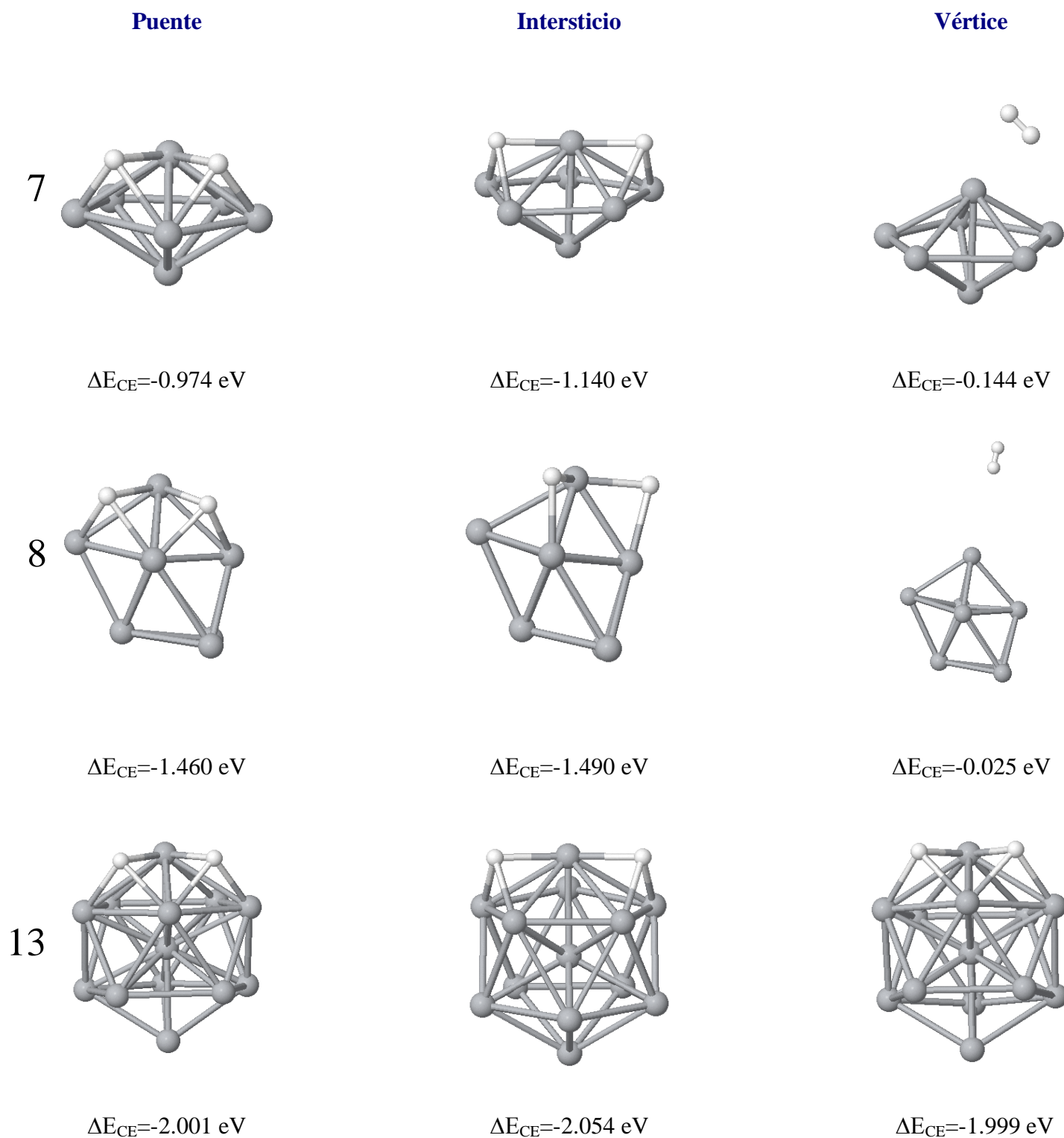


Figura 10b Estructuras obtenidas para cúmulos de titanio (n=7, 8, 13 átomos) interactuando con una molécula de hidrógeno con sus correspondientes energías de cohesión.

Para comprender el comportamiento de la energía de cohesión según aumenta el tamaño de los cúmulos, hemos condensado la información acerca de la energía de la figura anterior y la hemos graficado en la figura 11, donde se indica también la geometría de acercamiento que tenía inicialmente la molécula de H_2 respecto al cúmulo.

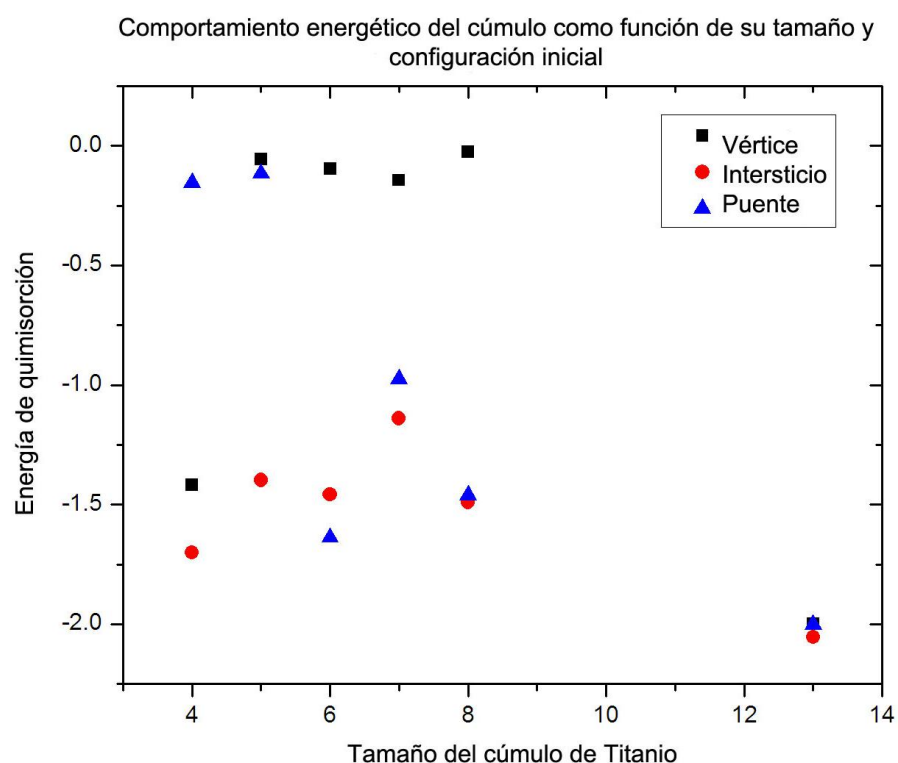


Figure 11 Energías de cohesión por átomo para cúmulos de titanio interactuando con una molécula de H_2 . Se distinguen dos regiones energéticas correspondientes a un proceso de adsorción no disociativa (alrededor de -0.2 eV) y una adsorción con disociación de átomos a energía más profunda de -1.5 eV.

Algunas conclusiones importantes se pueden obtener de esta gráfica:

- 1) En la mayoría de los casos, la configuración final del sistema depende de la configuración inicial. Esto significa que si colocamos inicialmente una molécula de H_2 cerca de un vértice obtendremos una adsorción de diferente tipo que cuando la molécula esta se encuentra cerca de un intersticio.

- 2) Se establecen dos regiones energéticas bien definidas, una alrededor de -0.25 eV y otra alrededor de -1.6 eV. Lo que es notable, es que cada región energética corresponde a un comportamiento bien definido. En el primer caso tenemos adsorción de la molécula de H_2 sin disociación de los átomos de hidrógeno constituyentes de la molécula. Se aprecia un pequeño incremento en la distancia de enlace en la molécula. En el segundo caso, la molécula de H_2 es adsorbida por el cúmulo rompiendo el enlace molecular y posicionando los átomos de hidrógeno en sitios de adsorción cercanos a regiones intersticiales. Para apreciar mejor estos fenómenos, se han ejemplificado en las figuras 12a y 12b respectivamente.
- 3) El cúmulo Ti_{13} presenta una alta estabilidad respecto a las otras geometrías, porque en este caso, no existe respuesta a diferentes geometrías iniciales respecto a la molécula de H_2 . Sin importar la configuración inicial, el sistema conduce a una adsorción con disociación de la molécula de hidrógeno y una energía de cohesión de alrededor de -2.0 eV. Este último resultado es importante para nosotros, porque debido a la alta estabilidad e isotropía del sistema Ti_{13} , representa un buen candidato para estudiar el proceso de saturación con moléculas de hidrógeno como veremos en el siguiente apartado.

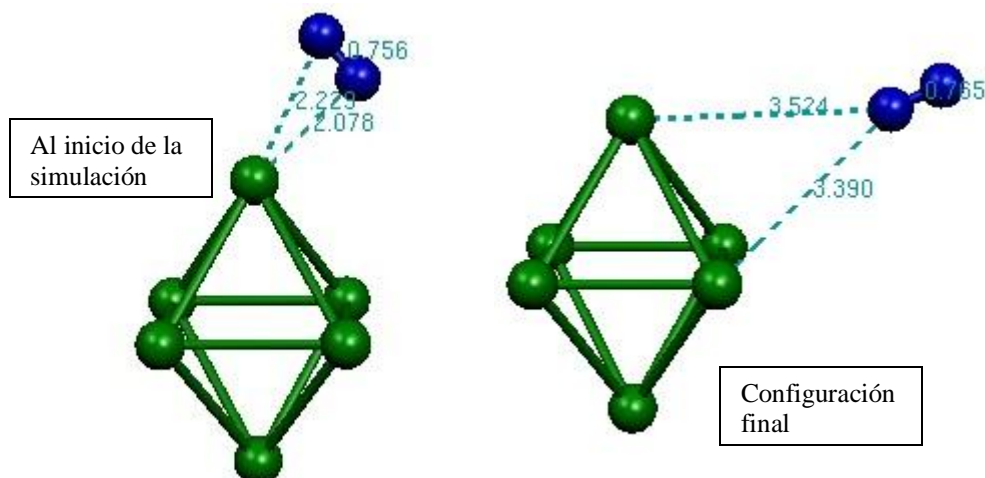


Figura 12a.- Adsorción de la molécula de H_2 sin disociación de la misma.

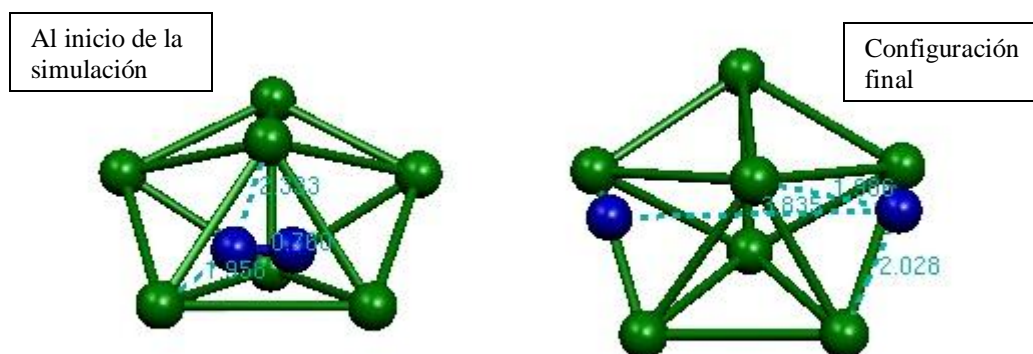


Figura 12b.- Caso donde se observa absorción de la molécula de H_2 con disociación de la misma.

IV.3.2 Análisis de la saturación del cúmulo Ti_{13} con moléculas de Hidrógeno.

Una vez elegido el cúmulo Ti_{13} como sistema más probable para el almacenamiento de hidrógeno, el siguiente paso del estudio consiste en analizar el proceso de saturación del sistema y calcular la máxima capacidad de almacenamiento del mismo. Hemos aprovechado las conclusiones de la sección anterior, acerca de la estabilidad del cluster Ti_{13} , así como de los posibles procesos de adsorción de moléculas de H_2 para realizar la saturación del sistema. Sistemáticamente se construyeron estructuras de $Ti_{13}+nH_2$ agregando cada vez más moléculas al sistema y calculando en cada caso la energía de cohesión. En cada caso se permitió la relajación del sistema hasta conseguir el sistema de mínima energía.

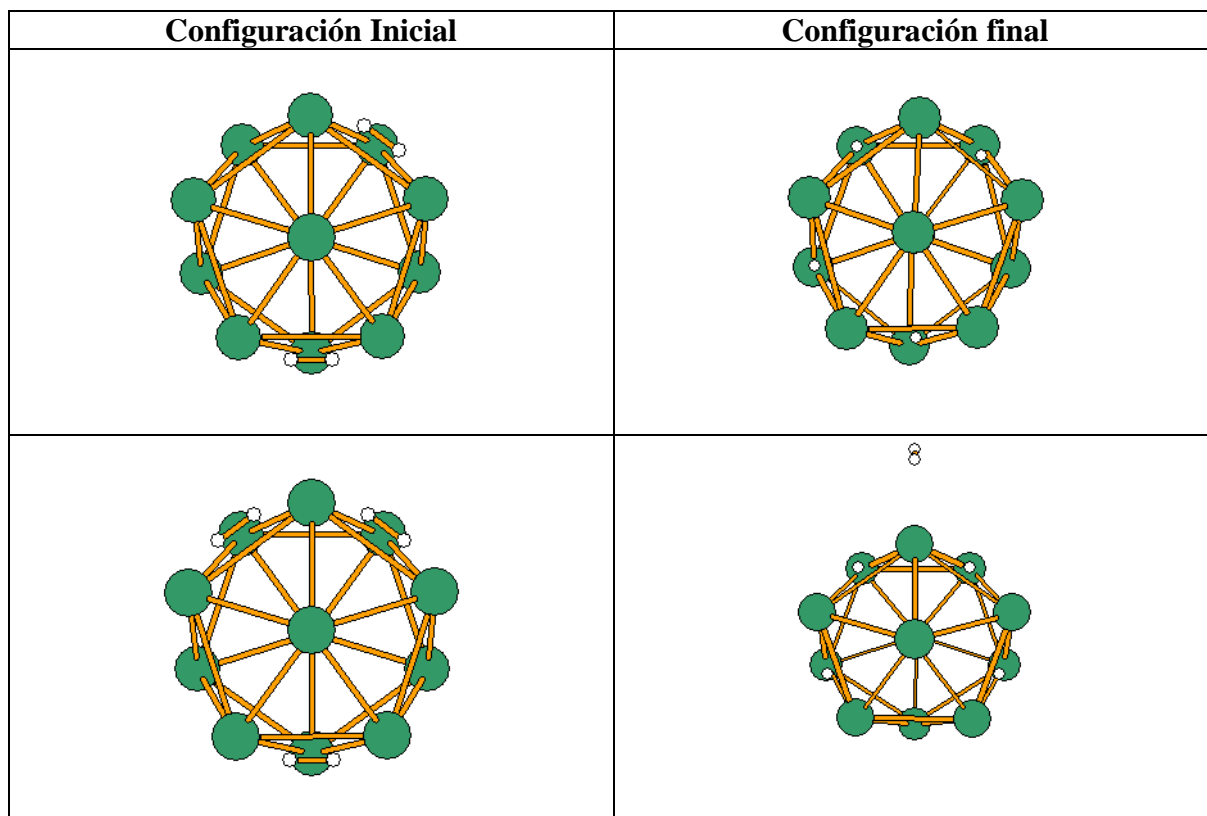


Figura 13 Comparación en el proceso de adsorción para dos y tres H_2 moléculas para el cúmulo Ti_{13} cuando las moléculas de H_2 se sitúan en el mismo plano. Se presentan en cada caso las configuraciones iniciales antes de comenzar la simulación y las estructuras finales de energía mínima.

En la figura 13 se presenta la evolución de una especie adsorbiendo 2 H_2 moléculas y 3 H_2 moléculas, respectivamente. Para el sistema con 2 moléculas de H_2 se observa una adsorción disociativa, en contraste, para un sistema de tres moléculas de H_2 en el mismo plano, donde no queda un sitio intersticial disponible, la tercera molécula es expulsada de la región y obligada a localizarse cerca de un vértice sin disociarse. Este resultado fortalece la idea de que energéticamente la adsorción disociativa es más probable y es seguida por una adsorción no disociativa cerca de un vértice. Las energías de cohesión calculadas fueron de -4.156 eV para $Ti_{13}+2H_2$ y -4.340 eV para $Ti_{13}+3H_2$.

Prosiguiendo con el proceso de saturación, se probó una configuración que llamamos full-shell (de capa completa), en la cual cada región intersticial fue poblada con un átomo de hidrógeno proveniente de un proceso de adsorción disociativa, lo cuál condujo

a un sistema estable capaz de almacenar 10 moléculas de H_2 . La energía de chemisorción asociada a este sistema es de -18.038 eV, y la estructura final es presentada en la figura 14.

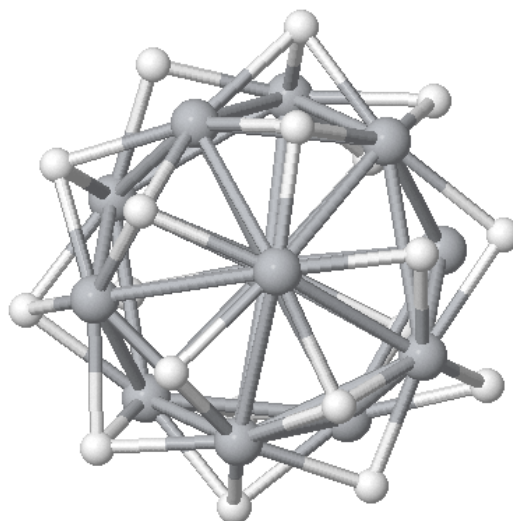


Figure 14 Cúmulo Ti_{13} después de adsorber 10 moléculas de hidrógeno mediante un proceso disociativo con redistribución de átomos hacia regiones intersticiales.

La segunda región energética fue probada mediante la adición de dos nuevas moléculas de hidrógeno al sistema full-shell para lograr una mayor saturación en el sistema. La posición de prueba en este caso correspondió a regiones cercanas a los vértices y en todos los casos se obtuvo como ya se esperaba una adsorción de la molécula sin disociación de la misma. Dos posibles configuraciones fueron tratadas para calcular el efecto energético que una molécula de H_2 produciría con una molécula vecina, y la diferencia de colocar esta segunda molécula a una distancia considerable.

Finalmente se procedió a intentar colocar una segunda capa de moléculas al sistema. Al tratar con dos nuevas moléculas se consideraron 2 posibilidades, para cuantificar el efecto de que la segunda molécula agregada sea vecina de la primera o no. La diferencia energética entre ambas configuraciones fue de apenas 0.005 eV, por lo que concluimos que las moléculas de hidrógeno no se ven afectadas sustancialmente por la presencia de otras moléculas vecinas, y nos permite proceder a la saturación con una segunda capa de átomos

en estas regiones energéticas. Las estructuras de estado base en comparación se presentan en la figura 15.

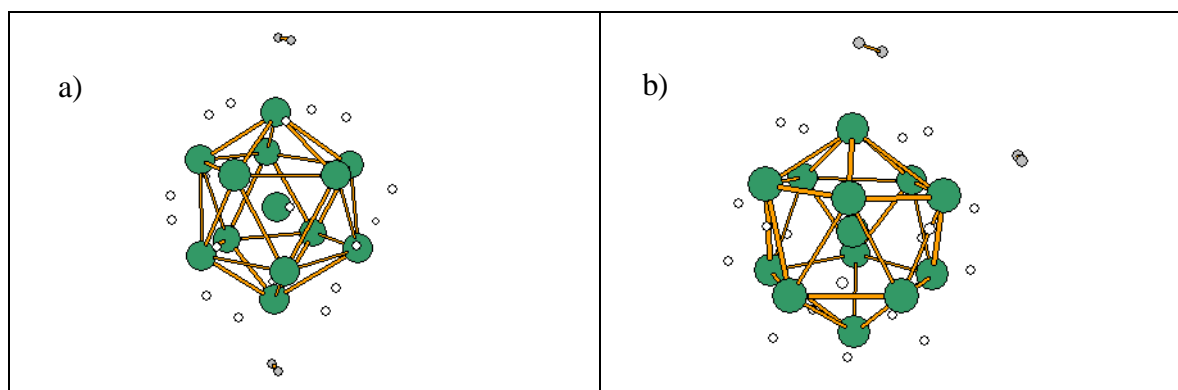


Figure 15 a) Estructura de capa completa (fullshell) con la adición de dos moléculas de hidrógeno en vértices opuestos respecto al centro del cúmulo. b) Moléculas cercanas a vértices contiguos. La primera especie presenta una energía de cohesión de -0.240 eV mientras que la segunda tiene -0.245 eV. Con estos resultados comprobamos que la elección del vértice para saturación no es relevante.

Finalmente encontramos que el cúmulo Ti₁₃ puede almacenar una segunda capa de H₂ moléculas para un total de almacenamiento de 22 H₂ con una energía de cohesión media de 4 eV/molécula en la capa interna y de 0.25 eV/molécula en la capa externa. Además, una molécula de H₂ en la capa interna será adsorbida con disociación de sus átomos constituyentes mientras que las moléculas adsorbidas en la superficie externa mantendrán su estructura molecular con un incremento en la longitud de enlace (alrededor de 0.79 Å) comparada con los 0.76 Å de la molécula de hidrógeno aislada. Una imagen del sistema propuesto se presenta en la figura 16. La capacidad porcentual de almacenamiento para este sistema es de 6.65 wt%, lo cuál lo convierte en una buena elección para estudios futuros en la carrera por encontrar el material definitivo para almacenamiento de hidrógeno.

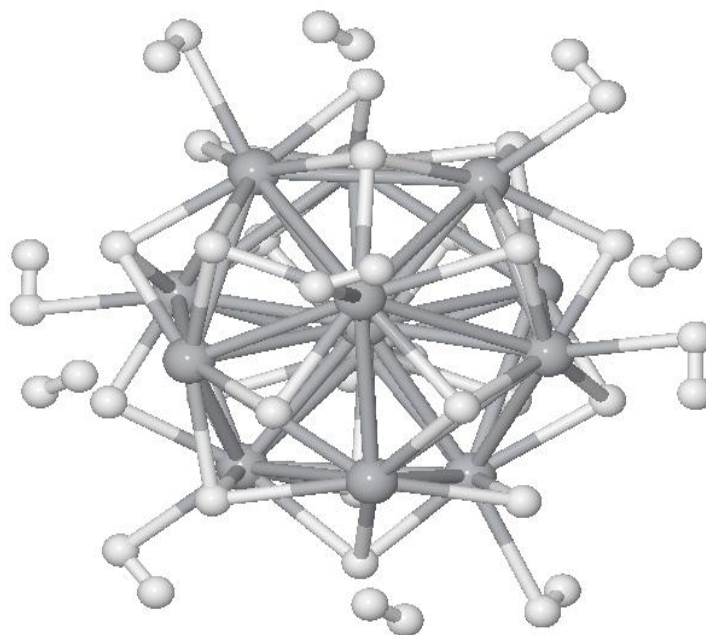


Figura 16 Configuración final para cluster Ti_{13} con un total de 22 moléculas de H_2 absorbidas equivalente a una capacidad de almacenamiento de 6.65 wt%.

IV.4 Conclusiones

Mediante cálculos DFT se determinaron las configuraciones más estables, así como las energías de cohesión para cúmulos de Ti_n interactuando con una molécula de H_2 . Nuestros cálculos revelaron que la configuración más estable para la adsorción de una molécula de hidrógeno es la adsorción con separación de los átomos de hidrógeno y una redistribución hacia sitios intersticiales.

El Ti_{13} mostró una estabilidad sobresaliente ya que cada condición inicial condujo al mismo resultado de adsorción. Estos últimos resultados se emplearon para decorar la superficie del cúmulo Ti_{13} con moléculas de H_2 . Se obtuvo una capacidad porcentual de almacenamiento para este sistema de 6.65 wt% distribuidos en dos capas caracterizadas por energías bien definidas, lo cuál convierte a este material en atractivo para estudios posteriores y posibles aplicaciones prácticas en el futuro.

Capítulo V

Conclusiones

En este trabajo de investigación realicé cálculos de primeros principios para estudiar las geometrías más probables para cúmulos de Titanio pequeños ($n = 2$ a 13 átomos) y su interacción con moléculas de hidrógeno.

Se ha encontrado que las estructuras de los cúmulos para el estado base corresponden a configuraciones distorsionadas. Una comparación entre PBE y BLYP muestra que ambas son buenas aproximaciones para describir los cambios en las propiedades energéticas de los cúmulos, especialmente cuando se incrementa el número de átomos que los constituyen. Sin embargo, los resultados dependen del tamaño y el número de funciones empleadas en el conjunto base para la aproximación de orbitales atómicos LCAO.

El comportamiento experimental observado en la energía de disociación de Ti_n como una función del tamaño del cúmulo es reproducido muy bien tanto por los cálculos PBE como los BLYP. Para Ti_{13} , una estructura icosaédrica simétrica muestra una DOS con una alta población alrededor del nivel de Fermi, con un desplazamiento hacia configuraciones de energía más bajas usando polarización de espín y distorsión estructural. De tal forma, un momento magnético de $0.46 \mu B/\text{átomo}$ se ha encontrado para el cúmulo de Ti_{13} distorsionado. Debido a que un icosaedro no-distorsionado de Ti_{13} posee el mismo momento magnético que el sistema distorsionado obtenido después de una relajación estructural total, se puede concluir que la distorsión no tiene efecto sobre el magnetismo para el cúmulo Ti_{13} .

El Ti_{13} mostró una estabilidad sobresaliente ya que cada condición inicial condujo al mismo resultado de adsorción. Estos últimos resultados se emplearon para decorar la superficie del cúmulo Ti_{13} con moléculas de H_2 . Se obtuvo una capacidad porcentual de almacenamiento para este sistema de 6.65 wt% distribuidos en dos capas caracterizadas por

energías bien definidas, lo cuál convierte a este material en atractivo para estudios posteriores y posibles aplicaciones prácticas en el futuro.

Apéndice

Manual de usuario para el programa simplex10.c

IV.1 Introducción

Simplex10.c es un programa de optimización para minimizar un sistema de n variables basado en el algoritmo DownHill-Simplex publicado en el capítulo 10 del Numerical Recipes versión en C.

Para su correcto uso es necesario conocer lo básico sobre programación en C y estar familiarizado con el uso del programa SIESTA, así como con el formato del archivo con extensión fdf asociado al mismo.

El programa se encuentra diseñado actualmente para minimizar una función no analítica, que debe ser definida en el archivo *.fdf que se usa para alimentar el SIESTA y el proceso de optimización se basa en minimizar la energía calculada con el siesta como resultado de un cálculo estático. Como ejemplos de cantidades que se pueden optimizar con el programa se pueden mencionar los parámetros que definen la base de nuestro sistema, por ejemplo, radio de corte, primera y segunda zeta, así como potenciales de confinamiento. Para el empleo del programa simplex10.c se requieren 3 archivos:

- Un archivo tipo fdf de referencia
- El archivo shell llamado mishell o su equivalente
- El archivo simplex10.c

A continuación se explica la función de cada archivo.

Archivo fdf de referencia

Por su naturaleza, el programa simplex10.c copia un archivo fdf de referencia nombrado por defecto como R.fdf y modifica exclusivamente las líneas donde se encuentran definidas las variables que interesa optimizar.

Archivo mishell

Este archivo es un shell para linux que contiene las siguientes líneas:

```
#!/bin/csh -f
siesta < R.fdf > R.out
grep Etot R.out > sal.dat
grep 'timer: IterSCF' R.out >> CONVERGENCIA.dat
set ana=`cat sal.dat`
echo $ana[8] > enetot.dat
exit 0
```

Es requerido internamente por el programa simplex10.c y como se puede deducir de su estructura, su función es hacer llamadas al programa SIESTA, extraer la energía resultante en cada caso y devolverla al programa principal para realizar el criterio de optimización.

Archivo simplex10.c

Este es el archivo principal para realizar la optimización basado en el algoritmo downhill-simplex como se menciona anteriormente. La razón por la que se menciona su uso es porque debido a la forma en que la codificación se lleva a cabo es necesario modificar ciertas líneas para adaptarse a cada problema en particular y luego recompilar el programa con la opción de inclusión de librerías matemáticas, es decir:

```
gcc -lm simplex10.c -o nombre_del_ejecutable
```

Para aclarar más el uso del simplex10.c explicaré las modificaciones necesarias para un ejemplo específico. Supongamos que deseamos optimizar una base para un sistema basado en la molécula de Hidrógeno. Debido a la simplicidad de la molécula, es suficiente definir una base SZP. De acuerdo al formato del archivo.fdf tenemos el siguiente bloque de entrada:

```
%block PAO.Basis                                # Define Basis set
  H_LYP  2                                     -0.43027
  0      2  E                                 16.24628           3.89911
                                     5.19881           3.24926
      1.000           1.000
  1      1  E                                 16.24628           1.29970
                                     2.59941
      1.000
%endblock PAO.Basis
```

Como información adicional explico lo que significan estos valores para el usuario no familiarizado. La configuración electrónica del Hidrógeno es 1s, por lo que el cero que aparece en la primera columna de la tabla representa el orbital s, y el uno que aparece debajo es un orbital p adicional que le damos como grado de libertad a la base, llamado orbital de polarización.

H_LYP es el tipo de sistema, en este caso uno definido con un pseudopotencial tipo LYP y 2 es el número de orbitales que manejaremos.

El -0.43027 es una carga eléctrica asociada al sistema únicamente para definir la base.

Los valores 16.24628 y 3.89911 definen el potencial de confinamiento para el primer orbital.

5.19881 y 3.24926 son el primero y segundo radio de core para el orbital s.

Los ultimos 3 numeros definen el potencial de confinamiento y el unico radio de core para el orbital p.

Una vez definida la base en el archive R.fdf procedemos a las modificaciones en el programa simplex10.c suponiendo que queremos optimizar todas las variables en color rojo.

Paso 1:

En total tenemos 8 variables asi que debemos definir dentro del código simplex10.c

```
#define MP 9
#define NP 8
```

NP es el número de variables que queremos y MP es el número de vértices que tendrá el simplex, siempre es N variables + 1, en este caso 9.

Estas líneas se encuentran poco antes de la rutina double func(double x[])

Paso 2:

En la rutina main definimos valores iniciales de las variables. Estas variables quedaran almacenadas en el arreglo *xini*.

```
xini[1]= -0.43027;
xini[2]= 16.24628;
xini[3]= 3.89911;
xini[4]= 5.19881;
xini[5]= 3.24926;
xini[6]= 16.24628;
xini[7]= 1.29970;
xini[8]= 2.59941;
```

Paso 3:

En la rutina *cfile* se debe especificar dentro del condicional switch() en que numero de linea se encuentran las variables que queremos modificar, en este caso:

```
switch(i) {
    case 26:fprintf(fout, "   H_LYP   2   %18.51f\n", x[a]);
                break;
    case 27:fprintf(fout, "   0       2   E   %18.51f   %18.51f\n",
x[a+1], x[a+2]);
```

```

        break;
    case 28:fprintf(fout, "    %18.5lf    %18.5lf\n", x[a+3],
x[a+4]);
        break;
    case 30:fprintf(fout, "  1    1    E    %18.5lf    %18.5lf\n",
x[a+5], x[a+6]);
        break;
    case 31:fprintf(fout, "    %18.5lf\n", x[a+7]);
        break;
    default:fputs(frase, fout);
}

```

Notar que todas las variables estan indexadas dentro de la variable x de acuerdo a la variable a de forma que la primera variable queda en $x[a]$, la segunda en $x[a+1]$ y asi sucesivamente.

Tambien cabe resaltar que el programa sustituye toda la linea y no solo la variable de interes, por lo tanto a cada linea se le debe dar el formado adecuado. Por ejemplo:

```
case 26:fprintf(fout, "    H_LYP    2    %18.5lf\n", x[a]);
```

sustituye a la linea de R.fdf

```
H_LYP    2                -0.43027
```

Paso 4:

Recordar que en el caso de las bases optimizadas se debe cumplir que el primer radio de core sea mayor que el radio de corte interior. Esto se verifica en la seccion de codigo que sigue al condicional switch()

```

/*****
/*      Checa restricciones      */
/*****
banderr=0;
for (i=1; i<8; i++) {
    if(x[a+i]<=0) banderr=1;
}
if (x[a+2]>=x[a+3]) banderr=1;
if (x[a+4]>=x[a+3]) banderr=1;
if (x[a+6]>=x[a+7]) banderr=1;
return banderr;

```

lo que hay que cuidar en esta sección es que el indexado del arreglo corresponda a la variable correcta. En este caso el primer radio de core del orbital s corresponde a la variable $x[a+3]$, asi que comparamos que en realidad tenga un valor mayor que $x[a+2]$ y $x[a+4]$, y lo mismo ocurre con el radio de core del orbital p, $x[a+7]$.

Finalmente cabe mencionar que un refinamiento al programa fue modificar el criterio de optimización. En vez de la energía del sistema, se calcula una entalpia ficticia definida como:

$$H = E_{tot} + P \frac{4\pi}{3} \sum_{n=1}^M (r^n)^3$$

Donde E_{tot} es la energía total del sistema calculada por el SIESTA, P es una presión ficticia sugerida alrededor de 0.2 GPa según [Anglada *et al.*, 2002] y $\frac{4\pi}{3} \sum_{n=1}^{\infty} (r^n)^3$ define un volumen para cada radio de core que nosotros definamos.

La función de esta entalpia es estrictamente computacional, ya que el aumentar la presión nos produce bases con radios de core mas pequeños que reducirán el tiempo de computo. Cabe notar que si utilizamos una presión de cero, regresamos al caso de utilizar la energía como criterio de optimización.

Si se desea modificar el valor de la presión dentro del programa, que por defecto tiene el valor de 0.05 GPa, se debe modificar su valor al principio de la rutina `double func(double x[])`

```
Presion=0.05E+9;
```

Y asegurarse de que en el condicional `if` se sumen realmente las variables que sean radios de core:

```
for (num=1; num<=NP; num++)
{
    if ((num==4) || (num==5) || (num==8) || (num==9) || (num==12))
        Vol = Vol + pow(((0.5291772E-10)*x[num]), 3);
}
Entalpia = ETOT + Presion*Vol*(4/3)*3.141516*(1/(1.602E-19));
```

Código fuente

```
/* Downhill Simplex for C */

#include <math.h>
#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>

#define NR_END 1
#define FREE_ARG char*
#define TINY 1.0E-10
#define NMAX 5000
#define GET_PSUM \
    for (j=1; j<=ndim; j++) {\
        for (sum=0.0, i=1; i<=mpts; i++) sum +=
p[i][j];\
        psum[j]=sum;}
#define SWAP(a,b) {swap=(a); (a)=(b); (b)=swap;}
```

```

void nrerror(char error_text[])
/* Numerical Recipes standard error handler */
{
    fprintf(stderr,"Numerical Recipes run-time error...\n");
    fprintf(stderr,"%s\n",error_text);
    fprintf(stderr,"...now exiting to system...\n");
    exit(1);
}

double *dvector(long nl, long nh)
/* allocate a double vector with subscript range v[nl..nh] */
{
    double *v;

    v=(double *)malloc((size_t)((nh-
nl+1+NR_END)*sizeof(double)));
    if (!v) nrerror("allocation failure in dvector()");
    return v-nl+NR_END;
}

double **dmatrix(long nrl, long nrh, long ncl, long nch)
/* allocate a double matrix with subscript range
m[nrl..nrh][ncl..nch]*/
{
    long i, nrow=nrh-nrl+1, ncol=nch-ncl+1;
    double **m;

    /* allocate pointers to rows */
    m=(double **)
malloc((size_t)((nrow+NR_END)*sizeof(double*)));
    if (!m) nrerror("allocation failure 1 in dmatrix()");
    m += NR_END;
    m -= nrl;

    /* allocate rows and set pointers to them */
    m[nrl]=(double *)
malloc((size_t)((nrow*ncol+NR_END)*sizeof(double)));
    if (!m[nrl]) nrerror("allocation failure 2 in matrix()");
    m[nrl] += NR_END;
    m[nrl] -= ncl;

    for(i=nrl+1; i<=nrh; i++) m[i]=m[i-1]+ncol;

    /* return pointer to array of pointers to rows */
    return m;
}

void free_dvector(double *v, long nl, long nh)
{

```

```

        free((FREE_ARG) (v+n1-NR_END));
    }

void free_dmatrix(double **m, long nrl, long nrh, long ncl, long
nch)
{
    free((FREE_ARG) (m[nrl]+ncl-NR_END));
    free((FREE_ARG) (m+nrl-NR_END));
}

double a, b;
int nciclos;

int cfile(double x[])
{
    FILE *fin, *fout;
    int i, a = 1, banderr;
    double ba;
    char frase[80];

    fout=fopen("R.fdf","w");
    if((fin=fopen("H.fdf.bak","rt"))==0)
        printf("No se encontro el archivo de entrada
Titanium.fdf.bak\n");
    else {
        for(i=0; i<77; i++) {
            fgets(frase, 80, fin);
            switch(i) {
                case 26:fprintf(fout, "   H_LYP   2   %18.51f\n",
x[a]);
                    break;
                case 27:fprintf(fout, "   0   2   E   %18.51f
%18.51f\n", x[a+1], x[a+2]);
                    break;
                case 28:fprintf(fout, "   %18.51f   %18.51f\n", x[a+3],
x[a+4]);
                    break;
                case 30:fprintf(fout, "   1   1   E   %18.51f
%18.51f\n", x[a+5], x[a+6]);
                    break;
                case 31:fprintf(fout, "   %18.51f\n", x[a+7]);
                    break;
                default:fputs(frase, fout);
            }
        }
        fclose(fin);
        fclose(fout);
    }
}
/*****/

```

```

/*          Checa restricciones          */
/*****
banderr=0;
for (i=1; i<8; i++) {
    if(x[a+i]<=0) banderr=1;
}
if (x[a+2]>=x[a+3]) banderr=1;
if (x[a+4]>=x[a+3]) banderr=1;
if (x[a+6]>=x[a+7]) banderr=1;
return banderr;
}

double amotry(double **p, double y[], double psum[], int ndim,
double (*funkt)(double []), int ihi, double fac)
{
    int j;
    double fac1,fac2,ytry,*ptry;

    ptry=dvector(1,ndim);
    fac1=(1.0-fac)/ndim;
    fac2=fac1-fac;
    for (j=1;j<=ndim;j++) ptry[j]=psum[j]*fac1-p[ihi][j]*fac2;
    ytry=(*funkt)(ptry);
    if (ytry < y[ihi]) {
        y[ihi]=ytry;
        for (j=1;j<=ndim;j++) {
            psum[j] += ptry[j]-p[ihi][j];
            p[ihi][j]=ptry[j];
        }
    }
    free_dvector(ptry,1,ndim);
    return ytry;
}

void amoeba(double **p, double y[], int ndim, double ftol,
double (*funkt)(double []), int *nfunkt)
{
    double amotry(double **p, double y[], double psum[], int
ndim,
        double (*funkt)(double []), int ihi, double fac);
    int i,ihi,ilo,inhi,j,mpts=ndim+1;
    double rtol,sum,swap,ysave,ytry,*psum;

    psum=dvector(1,ndim);
    *nfunkt=0;
    GET_PSUM
    for (;;) {
        ilo=1;
        ihi = y[1]>y[2] ? (inhi=2,1) : (inhi=1,2);

```

```

        for (i=1;i<=mpts;i++) {
            if (y[i] <= y[ilo]) ilo=i;
            if (y[i] > y[ihi]) {
                inhi=ihi;
                ihi=i;
            } else if (y[i] > y[inhi] && i != ihi) inhi=i;
        }
        rtol=2.0*fabs(y[ihi]-
y[ilo])/(fabs(y[ihi])+fabs(y[ilo])+TINY);
        if (rtol < ftol) {
            SWAP(y[1],y[ilo])
            for (i=1;i<=ndim;i++) SWAP(p[1][i],p[ilo][i])
            break;
        }
        if (*nfunk >= NMAX) nrerror("NMAX exceeded");
        *nfunk += 2;
        ytry=amotry(p,y,psum,ndim,funk,ihi,-1.0);
        if (ytry <= y[ilo])
            ytry=amotry(p,y,psum,ndim,funk,ihi,2.0);
        else if (ytry >= y[inhi]) {
            ysave=y[ihi];
            ytry=amotry(p,y,psum,ndim,funk,ihi,0.5);
            if (ytry >= ysave) {
                for (i=1;i<=mpts;i++) {
                    if (i != ilo) {
                        for (j=1;j<=ndim;j++)

p[i][j]=psum[j]=0.5*(p[i][j]+p[ilo][j]);
                            y[i]=(*funk)(psum);
                    }
                }
                *nfunk += ndim;
                GET_PSUM
            }
        } else --(*nfunk);
    }
    free_dvector(psum,1,ndim);
}

#define MP 9
#define NP 8
#define FTOL 1.0E-8

FILE *fsal;

double func(double x[])
{
    FILE *Fenergy;
    double ETOT, Entalpia=0.0, Vol=0.0, Presion;

```

```

int num, val;
Presion=0.05E+9;
nciclos+=1;
val=cfile(x);
if(val==0) {
    fsal=fopen("resultados.dat","a");
    printf("\nLlamado a SIESTA No.%d\n", nciclos);
    fprintf(fsal, "\nLlamado a SIESTA No. %d\n", nciclos);
    system("./mishell");
    Fenergy=fopen("enetot.dat","rb");
    fscanf(Fenergy, "%lf", &ETOT);
    fclose(Fenergy);
    for (num=1; num<=NP; num++)
    {
        if((num==4) || (num==5) || (num==8) || (num==9) ||
(num==12))
            Vol = Vol + pow(((0.5291772E-10)*x[num]), 3);
    }
    Entalpia = ETOT + Presion*Vol*(4/3)*3.141516*(1/(1.602E-19));

    printf("Valores con los que se evaluo el SIESTA\n");
    printf("A=%f  B=%f  C=%f  D=%f E=%f F=%F\n", x[1], x[2],
x[3], x[4], x[5], x[6]);
    printf("G=%f  H=%f\n", x[7], x[8]);
    printf("Energia obtenida por SIESTA: %lf\n", ETOT);
    printf("Entalpia obtenida: %lf\n", Entalpia);
    fprintf(fsal, "Valores con los que se evaluo el SIESTA\n");
    fprintf(fsal, "A=%f  B=%f  C=%f  D=%f E=%f F=%F\n", x[1],
x[2], x[3], x[4], x[5], x[6]);
    fprintf(fsal, "G=%f  H=%f\n", x[7], x[8]);
    fprintf(fsal, "Energia obtenida por SIESTA: %lf\n", ETOT);
    fprintf(fsal, "Entalpia obtenida: %lf\n", Entalpia);
    fclose(fsal);
} else {
    ETOT = 0; Entalpia = 0;
    fsal=fopen("resultados.dat","a");
    printf("No se evaluo el SIESTA !!!!!\n");
    printf("A=%f  B=%f  C=%f  D=%f E=%f F=%F\n", x[1], x[2],
x[3], x[4], x[5], x[6]);
    printf("G=%f  H=%f\n", x[7], x[8]);
    printf("Energia sugerida: %lf\n", ETOT);
    printf("Entalpia sugerida: %lf\n", Entalpia);
    fprintf(fsal, "No se evaluo el SIESTA !!!!!\n");
    fprintf(fsal, "A=%f  B=%f  C=%f  D=%f E=%f F=%F\n",
x[1], x[2], x[3], x[4], x[5], x[6]);
    fprintf(fsal, "G=%f  H=%f\n", x[7], x[8]);
    fprintf(fsal, "Energia sugerida: %lf\n", ETOT);
    fprintf(fsal, "Entalpia sugerida: %lf\n", Entalpia);
    fclose(fsal);
}

```

```

    }
    return Entalpia;
}

int main(int argc, char * argv[])
{
    int i,nfunc,j,ndim=NP;
    double *x,*y,**p;
    double xini[15];
    fsal=fopen("resultados.dat","w");
    xini[1]=0.2;
    xini[2]=25;
    xini[3]=6.0;
    xini[4]=8.0;
    xini[5]=5.0;
    xini[6]=25;
    xini[7]=2.0;
    xini[8]=4.0;

    printf("Amoeba 1.0 Jorge Medina Sep 06\n");
    fprintf(fsal, "Amoeba 1.0 Jorge Medina");
    printf("Funcion evaluada SIESTA H2_molecule OPTIMI_BASE\n ");
    x=dvector(1, NP);
    y=dvector(1, MP);
    p=dmatrix(1, MP, 1, NP);
    for (i=1;i<=MP;i++) {
        for (j=1;j<=NP;j++) {
            if(j==1)
                x[j]=p[i][j]=xini[j]*(1-(i-1)*0.18);
            else
                x[j]=p[i][j]=xini[j]*(1-(i-1)*0.02);
            printf("%lf ", x[j]);
        }
        y[i]=func(x);
    }
    printf("Inicia prueba amoeba\n");
    fprintf(fsal, "Inicia prueba amoeba\n");
    /*    fclose(fsal);    */
    amoeba(p, y, ndim, FTOL, func, &nfunc);

    printf("\nNumber of function evaluations: %3d\n",nfunc);
    printf("Vertices of final N-d simplex and\n");
    printf("function values at the vertices:\n\n");
    printf("%3s %10s %14s %14s\n\n",
        "i","x1[i]","x2[i]","x3[i]","function");
    for (i=1;i<=MP;i++) {
        printf("%3d ",i);
        for (j=1;j<=NP;j++) printf("%14.8lf ",p[i][j]);
        printf("%20.15lf\n",y[i]);
    }
}

```

```

    }
    fsal=fopen("resultados.dat","a");
    fprintf(fsal, "\nNumber of function evaluations:
%3d\n",nfunc);
    fprintf(fsal, "Vertices of final N-d simplex and\n");
    fprintf(fsal, "function values at the vertices:\n\n");
    fprintf(fsal, "%3s %10s %14s %14s\n\n",
        "i", "x[i]", "y[i]", "function");
        for (i=1;i<=MP;i++) {
            fprintf(fsal, "%3d ",i);
            for (j=1;j<=NP;j++) fprintf(fsal, "%14.8lf
",p[i][j]);
            fprintf(fsal, "%20.15lf\n",y[i]);
        }
    fclose(fsal);
    free_dmatrix(p,1,MP,1,NP);
    free_dvector(y,1,MP);
    free_dvector(x,1,NP);
    return 0;
}

```


Literatura citada

- **Alonso**, J. A. 2000. Electronic and Atomic Structure and Magnetism of Transition-Metal Clusters. *Chem. Rev.* 100: 637-677p
- **Anglada**, E., Soler, J., Junquera, J. y Artacho, E. 2002. Systematic generation of finite-range atomic basis sets for linear-scaling calculations. *Phys. Rev B* 66: 205101p.
- **Artacho**, E., D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García y J. M. Soler, 1999. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Phys. Stat. Sol.* 215: 809-817p.
- **Baletto**, F. y Ferrando, R. 2005. Structural properties of nanocúmulos: Energetic, thermodynamic and kinetic effects. *Rev. of Modern Phys.* 77: 371-423p.
- **Balbás**, L. C., J. L. Martins y J. M. Soler. 2001. Evaluation of exchange-correlation energy, potential and stress. *Phys. Rev. B.* 64: 165110-165116p.
- **Becke**, A. 1986. Density functional calculations of molecular bond energies. *J. Chem. Phys.* 84: 4524p.
- **Becke**, A. 1988. Density functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A.* 38: 3098p.
- **Becke**, A. 1992. Density-functional thermochemistry. The effect of the exchange-only gradient correction. *J. Chem. Phys.* 96: 2155p.
- **Bogdanovic**, B., Felderhoff, M., Kaskel, S. y Schüth, F. 2003. Improved Hydrogen Storage Properties of Ti-Doped Sodium Alanate using Titanium Nanoparticles as Doping Agents. *Adv. Mater.* 15: 1012p.
- **Castro**, M., Liu, S. R., Zhai, H. J., Wang, L. S., 2003. Structural and electronic properties of small titanium cúmulos: A density functional theory

and anion photoelectron spectroscopy study. *J. Chem. Phys.* 118: 2116-2123p

- **Ding**, F. y Yakobson I., 2011. Challenges in hydrogen adsorptions: from physisorption to chemisorption. *Front. Phys.* 6: 142-150p.
- **Dunn**, S., 2002. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 235-264p.
- **Errol**, G. 2003. *Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics.* Kluwer Academic Publisher. Cuarta edición. Boston. 388 pp.
- **Eschrig** H., 1987. *Optimized LCAO method.* Springer-Verlag. Berlin.
- **Fernández-Serra**, M. V., Junquera, J., Jelsch, C., Lecomte, C., y Artacho, E. 2000. Electron density in the peptide bonds of crambin. *Solid State Communications* 116: 395p.
- **Fiolhais**, C., Nogueira, F. y Marques M. 2003. *A primer in density functional theory.* Springer. Primera edición. Berlin Heidelberg New York. Capítulo 1 de *Lecture Notes in Physics.*
- **Fichtner**, M., Fuhr, O., Kircher, O. y Rothe, J. 2003. Small Ti cúmulos for catalysis of hydrogen exchange in NaAlH₄. *Nanotechnology* 14: 778-785p
- **Gialampouki**, M. y Lekka Ch. 2011. Ti_N Decoration of Single-Wall Carbon Nanotubes and Graphene by Density Functional Theory Computations. *J. Phys. Chem. C* 115:15172-15181p.
- **Hamann**, D. R., Schluter M. y Chiang C. 1979. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* 43: 20p.
- **Hamann**, D. R. 1996. Generalized Gradient Theory for Silica Phase Transitions. *Phys. Rev. Lett.* 76: 660p.

- **Hammer**, B., Jacobsen K. y Norskov J. 1993. Role of nonlocal exchange correlation in activated adsorption. Phys. Rev. Lett. 70: 3971p
- **Hammer**, B. y Scheffler, M. 1995. Local Chemical Reactivity of a Metal Alloy Surface. Phys. Rev. Lett. 74: 3487p.
- **Hohenberg**, P. y W. Khon.1964. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev. B. 136 (3B): B864-B871p.
- **Ihm**, J., Zunger A. y Cohen M. L. 1979. Momentum-space formalism for the total energy of solids. J. of Phys. C: Solid State Physics 12 : 4409p.
- **Khon**, W. y L. J. Sham. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlations effects. Phys. Rev. A. 140:1133-1138p.
- **Kittel**, C. 1986. Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons, Inc. Sexta Edición. 23p.
- **Kleinman**, L. y D. M. Bylander. 1982. Efficacious form for model pseudopotentials. Phys.Rev. Lett. 48 (20):1425-1428p.
- **Kumar**, D., Weck, F. y Balakrishnan, N. 2007. Evolution of Small Ti Clusters and the Dissociative Chemisorption of H₂ on Ti. J. Phys. Chem. C. 111: 7494p.
- **Langreth**, D. y Mehl M. 1983. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. Phys. Rev. B. 28:1809p
- **Lee**, B. y Lee, G. 2007. Comparative study of Ti and Ni clusters from first principles. J. Chem. Phys. 127: 164316p

- **Lee**, C., Yang, W., y Parr, R. 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 37: 785p.
- **Leung**, T., Chan, C., y Harmon, B. 1991. Ground-State properties of Fe, Co, Ni, and their monoxides. Results of the generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B.* 44: 2923p.
- **Lian**, L., Su, C. y Armentrout, P. 1992. Collision induced dissociation of Ti_n^+ ($n=2-22$). *J. Chem. Phys.* 97: 4084p.
- **Liu**, S., Zhai, H., Castro, M. y Wang, L. 2003. Photoelectron spectroscopy of Ti_n^- clusters ($n=1-130$). *J. Chem. Phys.* 118: 2108p.
- **Mathias**, M., y Brown, C. 2003. Thermodynamics of the Sulfur-Iodine Cycle. Society of Chemical Engineers. Japan, 23 March.
- **Ordejón**, P. 2000. Linear scaling ab'initio calculations in nanoscale materials with SIESTA. *Phys. Stat. Sol. (B)* 217: 335p.
- **Ordejón**, P., E. Artacho, J. M. Soler. 1996. Self-consistent order- N density-functional calculations for very large systems. *Phys. Rev. B.* 53 (16): R10441–R10444p.
- **Perdew**, J. P. y Zunger, A. 1980. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B.* 23 (10): 5048–5079p.
- **Perdew**, J., Chevary, J., Vosko, S., Jackson, K., Pederson, M., Singh, D. y Fiolhais, C. 1992. Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange-correlation. *Phys. Rev. B.* 46: 6671.
- **Perdew**, J. P. y Wang, Y. 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B.* 45, 13244p.

- **Perdew**, J. P., K. Burke y M. Ernzerhof. 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77 (18): 3865–3868p.
- **Perdew**, J. P., 1991. *Electronic Structure of Solids*. Akademie Verlag, Berlin. 11.
- **Press**, W., Teukolsky, S., Vetterling W. y Flannery B. 1992. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press. Séptima Edición. Capítulo 10.4.
- **Sakintuna**, B., Lamari-Darkrim F. y Hirscher M. 2007. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Inter. J. of Hydrogen Energy* 32:1121-1140p.
- **Sakurai**, M., Watanabe, K., Sumiyama, K. y Suzuki, K. 1999. Magic numbers in transition metal (Fe, Ti, Zr, Nb, and Ta) clusters observed by time-of-flight mass spectrometry. *J. Chem. Phys.* 111: 235p.
- **Salazar-Villanueva**, M., Hernández-Tejeda, P., Umapada, P., Rivas-Silva, J., Rodríguez-Mora, J. y Ascencio, J. 2006. Stable Ti_n ($n=2-15$) Cúmulos and Their Geometries: DFT Calculations. *J. Phys. Chem. A.* 110: 10274-10278p.
- **Sánchez-Portal**, D., P. Ordejón, E. Artacho y J. M. Soler. 1997. Density functional method for very large systems with LCAO basis sets. *Int. J. Quant. Chem.* 65: 453p.
- **Schlapbach**, L., y Züttel A. 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* 414: 353-358p.
- **Shan-Ying**, W., Wenhui, D., Dong-Liang, Z., y Chong-Yu, W. 2002. First-principles study of the stability of the icosahedral Ti_{13} , Ti_{13-1} , and Ti_{13+1} cúmulos. *Phys. Rev. B*, 65: 165424-1-165424-6p.
- **Soler**, J., Artacho, E., Gale, J., García A., Junquera, J., Ordejón P. y Sanchez-Portal, D. 2002. *J. Phys. Condens. Matter*, 14: 2745p.

- **Stöhr**, J. y **Siegmann**, H. 2003. *Magnetism. From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*. Springer. Primera edición. Berlin. 243 pp.
- **Troullier**, N. y **J. L. Martins**. 1991. Efficient pseudopotentials for plane wave functions. *Phys. Rev. B.* 43 (3): 1993-2006p.
- **Vitart**, X., **Carles**, P y **Anzieu** P. 2008. A general survey of the potential and the main issues associated with the sulfur-ionide thermochemical cycle for hydrogen production using nuclear heat. *Progress in Nuclear Energy* 50: 402-410p.
- **Wang**, C., **Klein**, B. y **Krakauer** H. 1985. Theory of Magnetic and Structural Ordering in Iron. *Phys. Rev. Lett.* 54: 1852p.
- **Wang**, S., **Duan**, W., **Zhao**, D. y **Wang** C. 2002. First-principles study of the stability of the icosahedral Ti_{13} , Ti_{13}^- , and Ti_{13}^+ clusters. *Phys. Rev. B.* 65: 165424p.
- **Wang**, S., **Yu**, J., **Mizuseki**, H., **Yan**, J., **Kawazoe**, Y. y **Wang**, C. 2004. First-principles study of the electronic structures of icosahedral Ti_N ($N=13, 19, 43, 55$) clusters. *J. Chem. Phys.* 120: 8463p.
- **Wei**, S. H., **Zeng**, Z., **You**, J. Q., **Yan**, X. H., **Gong**, X. G. 2000. A density-functional study of small titanium cúmulos. *J. Chem. Phys.* 113: 11127-11133p.
- **Yildirim**, T. y **Ciraci** S. 2005. Titanium Decorated Carbon Nanotubes as a Potential High-Capacity Hydrogen Storage Medium. *Phys. Rev. Lett.* 94: 175501-1-175501-4p.
- **Yildirim**, T., **Íñiguez**, J. y **Ciraci**, S. 2005. Molecular and dissociative adsorption of multiple hydrogen molecules on transition metal decorated C_{60} . *Phys. Rev. B.* 72: 153403-1-153403-4p.

- **Zheng**, J., Liu X., Xu P., Liu P., Zhao, Y. and Yang J. 2011. Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies. J. Hydrogen Energy: 1-10p.