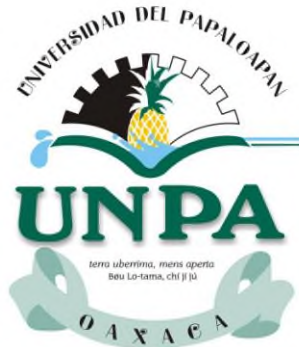


UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN
Campus Tuxtepec



División de Estudios de Posgrado

T E S I S

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA
REACTIVIDAD DE NUEVOS
NANOCÚMULOS DE AI-B CON
POTENCIAL USO COMO
ACUMULADORES DE HIDRÓGENO**

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias Químicas

Presenta:

LCQ. Aracely Del Carmen Martínez Olguín

Director:

Dr. Guillermo Ramírez Galicia

DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD

Declaro que la siguiente tesis de maestría fue elaborada totalmente por mí y revisada por mi asesor de tesis. Todos los fragmentos recabados de textos han sido referenciados como tal. Este trabajo no ha sido sometido a ningún examen de grado en ésta u otra institución académica.

Los derechos de autor de esta tesis corresponden al autor. La información derivada de ella debe ser citada.

La tesis está disponible para consulta en las bibliotecas de la Universidad del Papaloapan.

Atentamente

Aracely Del Carmen Martínez Olguín

Si no puedes explicar a todo el mundo lo que has hecho, tu trabajo ha sido en vano.
(Erwin Schrödinger)

Si alguien no queda confundido por la -física- cuántica, es que no la ha entendido bien.
(Niels Bohr)

A Hiram

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por el apoyo económico brindado con número de becario 514030/289167.

*

A mi director de tesis, el Dr. Guillermo Ramírez Galicia por todo el apoyo, sugerencias, paciencia y tiempo brindados durante el desarrollo de mi tesis. No pude haber tenido un mejor guía.

*

A mis sinodales por las correcciones, sugerencias y el tiempo brindados en la revisión de este trabajo.

Al Dr. Gregorio Cocoletzi Hernández y al Dr. Ernesto Chigo Anota por el apoyo y las facilidades dadas durante mi estancia de investigación en el Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” y en la Facultad de Ingeniería Química de la BUAP.

Al Dr. Erick A. Juárez Arellano por el software facilitado. Al M. en C. Héctor López Arjona por su motivación constante. A la Dra. Martha Emilia Poisot Vázquez, al Dr. Francisco Noé Ambrosio, a la Dra. Nelda Xanath Martínez Galero y al Dr. Fabricio González Soriano por sus excelentes clases.

*

A mi familia por brindarme su apoyo incondicional.

*

A mis amigos y compañeros de laboratorio por escucharme y animarme mientras alcanzaba la meta.

*

A Hiram, por todo; en especial por no dejarme desistir y por ser el mejor compañero de vida. Sin ti, esto no hubiera sido posible.

Gracias*

 ÍNDICE

| | |
|---|----|
| LISTA DE TABLAS | 1 |
| LISTA DE FIGURAS | 1 |
| RESUMEN | 3 |
| ABSTRACT | 4 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 5 |
| 2. ANTECEDENTES | 6 |
| 2.1 Economía del hidrógeno | 8 |
| 2.1.1 Uso y producción de hidrógeno | 8 |
| 2.1.2 Almacenamiento de hidrógeno | 11 |
| 2.1.3 Hidruros | 12 |
| 2.1.3.1 Hidruros metálicos | 12 |
| 2.1.3.2 Hidruros de magnesio | 13 |
| 2.1.3.3 Hidruros de aluminio | 14 |
| 2.1.3.4 Hidruros de boro | 15 |
| 2.1.4 Nanocúmulos | 15 |
| 2.1.4.1 Nanocúmulos de aluminio y boro | 16 |
| 3. MARCO TEÓRICO | 17 |
| 3.1 Química computacional | 17 |
| 3.1.1 Breve historia de la química computacional | 17 |
| 3.1.2 Métodos Computacionales | 19 |
| 3.2 Fundamentos derivados de la química cuántica | 21 |
| 3.2.1 La Ecuación de Schrödinger | 21 |
| 3.2.2 Aproximación de Born - Oppenheimer | 22 |
| 3.2.3 Energía del sistema | 24 |
| 3.3 Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) | 26 |
| 3.3.2 Los Teoremas de Hohenberg-Kohn | 27 |
| 3.3.2 Las Ecuaciones de Kohn-Sham | 28 |
| 3.3.3 Descriptores DFT para la reactividad química | 31 |
| 3.3.4 Ecuación fundamental y ecuación de estado | 32 |
| 3.4 Orbitales naturales de enlace (NBO) | 33 |
| 3.5 Orbitales moleculares frontera (OMF) | 34 |
| 3.6 Funciones base | 35 |
| 4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA | 36 |
| 4.1 Justificación | 36 |
| 4.2 Hipótesis | 37 |

| | |
|--|-----|
| 4.3 Objetivos | 37 |
| 4.3.1 General | 37 |
| 4.3.2 Específicos | 37 |
| 5. MÉTODO COMPUTACIONAL | 38 |
| 5.1 Infraestructura y programas utilizados | 38 |
| 5.2 Selección de funcional y funciones base | 38 |
| 5.3 Controladores | 39 |
| 5.4 Metodología | 42 |
| 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 44 |
| 6.1 Nanocúmulos de Al_x y B_y | 44 |
| 6.1.1 Nanocúmulos de Al _x | 44 |
| 6.1.2 Nanocúmulos de B _y | 57 |
| 6.1.3 Nanocúmulos Bielementales | 68 |
| 6.1.4 Adsorción de Hidrógeno | 86 |
| 7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS | 100 |
| 8. REFERENCIAS | 101 |
| 9. APÉNDICE | 110 |
| Ecuaciones de la sección 3.1.1 | 123 |
| Sección 5.4 | 124 |

LISTA DE TABLAS

| | | |
|------------|---|-----|
| Tabla 1.1 | Comparación entre las opciones de almacenamiento | 13 |
| Tabla 1.2 | Contenido energético de varios hidruros metálicos | 14 |
| Tabla 6.1 | Valores energéticos de los nanocúmulos de Al_x | 45 |
| Tabla 6.2 | Distancias de enlace para los nanocúmulos Al_2 a Al_8 en Å | 49 |
| Tabla 6.3 | Multiplicidades estables de los nanocúmulos Al_x | 50 |
| Tabla 6.4 | Diferencias de energía de los OMF para Al_x | 55 |
| Tabla 6.5 | Valores energéticos de los nanocúmulos de B_y | 58 |
| Tabla 6.6 | Distancias de enlace para los nanocúmulos B_2 a B_8 en Å | 61 |
| Tabla 6.7 | Multiplicidades estables de los nanocúmulos B_y | 62 |
| Tabla 6.8 | Diferencias de energía de los OMF para B_y | 66 |
| Tabla 6.9 | Porcentajes de B y Al en los nanocúmulos | 69 |
| Tabla 6.10 | Distancias de enlace para los nanocúmulos Al_xB_y | 73 |
| Tabla 6.11 | Distancias de enlace para los nanocúmulos para $Al_xB_y + H_2$ | 90 |
| Tabla 6.12 | Datos generales de la adsorción de hidrógeno en Al_xB_y | 92 |
| Tabla 6.13 | Cambios por adsorción de hidrógeno en Al_2B_4 | 95 |
| Tabla 9.1 | Distancias de enlace para los nanocúmulos Al_{13} y Al_{20} en Å | 110 |
| Tabla 9.2 | Distancias de enlace para los nanocúmulos B_{11} , B_{13} y B_{17} en Å | 111 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------|---|----|
| Figura 2.1 | Consumo energético mundial anual. Millones de toneladas de petróleo equivalente (datos del 2012) | 7 |
| Figura 2.2 | Principales fuentes energéticas | 8 |
| Figura 2.3 | Esquema de una celda de combustible | 9 |
| Figura 2.4 | Técnicas para la producción de hidrógeno | 10 |
| Figura 2.5 | Comparación de los volúmenes necesarios para el almacenamiento de 4kg de H_2 en diferentes formas | 12 |
| Figura 2.6 | Ejemplo de patrón de DRX para la adsorción de hidrógeno en mezclas de polvos de Mg | 14 |
| Figura 3.1 | Interdependencia de las variables básicas en el Teorema de Hohenberg-Kohn | 28 |
| Figura 3.2 | Esquema de derivadas de energía y funciones de respuesta | 33 |
| Figura 3.3 | Representación de OM y de los OMF (HOMO/SOMO-LUMO) | 34 |
| Figura 4.1 | Funcional híbrido de Perdew-Burke-Ernzerhof | 39 |
| Figura 4.2 | Ejemplo de un archivo de entrada para el programa Gaussian 09 | 41 |
| Figura 6.1 | Gráfica de la energía de los nanocúmulos (Al) en función $1/X^{1/3}$ | 47 |
| Figura 6.2 | Nanocúmulos de Aluminio, Al a Al_8 | 47 |
| Figura 6.3 | OM, Al_2 a Al_8 | 51 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 6.4 | Energías de los orbitales moleculares para Al_x | 54 |
| Figura 6.5 | Cargas de Mulliken para Al_4 a Al_8 | 56 |
| Figura 6.6 | Gráfica de la energía de los nanocúmulos (B) en función $1/X^{1/3}$ | 59 |
| Figura 6.7 | Nanocúmulos de Boro, B a B_8 | 60 |
| Figura 6.8 | OM, B a B_8 | 62 |
| Figura 6.9 | Energías de los orbitales moleculares para B_y | 65 |
| Figura 6.10 | Cargas de Mulliken para B_4 a B_8 | 67 |
| Figura 6.11 | Energías de formación de nanocúmulos de Al_xB_y y B_xAl_y | 69 |
| Figura 6.12 | Nanocúmulos estables Al_xB_y | 70 |
| Figura 6.13 | OM, Al_xB_y | 75 |
| Figura 6.14 | Cargas de Al_xB_y | 83 |
| Figura 6.15 | Nanocúmulos estables $Al_xB_yH_2$ | 85 |
| Figura 6.16 | Energías de adsorción de los nanocúmulos de Al_xB_y | 93 |
| Figura 6.17 | a) Nanocúmulos Al_2B_4 , b) Cargas c) HOMO d)LUMO | 94 |
| Figura 6.18 | Vista de la geometría de los nanocúmulos a) Al_2B_4 y b) $H_2@Al_2B_4$ sobre el plano XZ. c) Vector del momento dipolar en $H_2@Al_2B_4$ | 96 |
| Figura 6.19 | MEP para Al_2B_4 y $H_2@Al_2B_4$ | 97 |
| Figura 6.20 | Secuencia de vibraciones del estiramiento asimétrico del hidrógeno en $H_2@Al_2B_4$ | 97 |
| Figura 6.21 | IR de Al_2B_4 y $H_2@Al_2B_4$ | 98 |
| Figura 6.22 | Donadores y aceptores de los OM para Al_2B_4 | 99 |
| Figura 9.1 | Nanocúmulos de Al_9 a Al_{20} | 112 |
| Figura 9.2 | Nanocúmulos de Al_{18} | 115 |
| Figura 9.3 | Nanocúmulos de Al_{19} | 116 |
| Figura 9.4 | Nanocúmulos de Al_{20} | 117 |
| Figura 9.5 | Nanocúmulos de B_9 a B_{17} | 118 |
| Figura 9.6 | Nanocúmulos de B_9 | 120 |
| Figura 9.7 | Nanocúmulos de B_{10} | 121 |
| Figura 9.8 | Nanocúmulos de B_{12} | 121 |
| Figura 9.9 | Nanocúmulos de B_{14} | 121 |
| Figura 9.10 | Nanocúmulos de B_{15} | 122 |
| Figura 9.11 | Nanocúmulos de B_{16} | 122 |
| Figura 9.12 | Matriz Z y matriz de coordenadas cartesianas de B_4 | 125 |

RESUMEN

Se calcularon la energía y geometría de nanocúmulos monoelementales y bielementales de aluminio y boro mediante la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), para encontrar un potencial candidato a almacenador de hidrógeno. Los nanocúmulos monoelementales calculados fueron Al-Al₂₀ y B-B₁₇. Los nanocúmulos bielementales fueron construidos a partir de los nanocúmulos monoelementales más estables, donde Al_xB_y con $x+y \leq 2-8$. La serie de nanocúmulos utilizada para la adsorción de hidrógeno fue la de aluminio por ser energéticamente más estable que la de boro. Para los nanocúmulos de Al_xB_y se consideraron diferentes porcentajes de aluminio y boro: Al₇B, Al₆B, Al₄B, Al₃B, Al₅B₂, Al₂B, Al₅B₃, Al₃B₂, Al₄B₃, AlB, Al₃B₄, Al₂B₃, Al₃B₅, Al₂B₄, Al₂B₅, Al₂B₆, AlB₄ y AlB₇.

El nanocúmulo que presentó la mejor adsorción de hidrógeno fue el Al₂B₄, con una adición nucleofílica.

ABSTRACT

The energy and geometry of monoelemental and bielemental nanoclusters of aluminium and boron were calculated in this work. The molecules were calculated in order to find a new potential hydrogen accumulator with the Density Funcional Theory (DFT). The monoelemental nanoclusters calculated were Al-Al₂₀ and B-B₁₇. The bielemental nanoclusters were built from the most stable monolemental nanoclusters where Al_xB_y with x+y ≤ 2-8. The nanoclusters of aluminium were more stable than boron; therefore adsorption of hydrogen was calculated with the aluminium series. The nanoclusters were calculated with different percentages of aluminium: Al₇B, Al₆B, Al₄B, Al₃B, Al₅B₂, Al₂B, Al₅B₃, Al₃B₂, Al₄B₃, AlB, Al₃B₄, Al₂B₃, Al₃B₅, Al₂B₄, Al₂B₅, Al₂B₆, AlB₄ and AlB₇.

The best adsorption of hydrogen corresponded to Al₂B₄ with a nucleophilic addition.

Capítulo 1.

INTRODUCCIÓN

La química verde es el área de la química que permite explorar nuevas vías de conocimiento para el uso de recursos con menor impacto ambiental. El uso de las fuentes de energía limpias ha cobrado interés en la actualidad, siendo el hidrógeno una opción viable al no generar gases de efecto invernadero durante su oxidación. Sin embargo, el campo de estudio es amplio y aún no se han estudiado todas las opciones de energía limpia. En la presente tesis, de la mano de la química teórica y utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), se busca estudiar teóricamente un tipo de almacenamiento de hidrógeno empleando nanocúmulos de aluminio y boro.

En el capítulo 2, se presentan los antecedentes de los trabajos realizados sobre el hidrógeno y su almacenamiento. En el capítulo 3, se realiza una revisión de la historia y conceptos fundamentales de la química cuántica y computacional. Además se describe la teoría DFT y los métodos de cálculo usados en esta tesis.

En el capítulo 4, se muestra la justificación y objetivos del trabajo realizado. En el capítulo 5, se explica el método computacional utilizado y la metodología.

Los resultados de los nanocúmulos monoelementales y bielementales son presentados en el capítulo 6, así como el análisis y discusión de ellos. Finalmente en el capítulo 7, se muestran las conclusiones y perspectivas del trabajo generado. En el anexo se incluye la información complementaria sobre los nanocúmulos estudiados.

Capítulo 2.

ANTECEDENTES

Es de conocimiento público que los combustibles fósiles han dejado de ser una opción viable como fuente de energía para el futuro. La premisa vigente es “*Sí a las energías alternas, No a los combustibles fósiles*”. En términos de producción-consumo de energía a nivel mundial ([Figura 2.1](#)) el petróleo representa el 33.1%, seguido del carbón con el 29.9% y en tercer lugar se encuentra el gas natural 23.9% [1]. El uso de estos combustibles implica consecuencias desfavorables como la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), por ejemplo SO_x , NO_x , CO o CO_2 , al medio ambiente. La Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OECD) proyecta que al no seguirse las políticas pertinentes para combatir el cambio climático, las emisiones de GEI podrían crecer hasta en un 52% para el año 2050 [2]. La innegable contaminación actual del aire y las estadísticas proporcionadas por organizaciones internacionales, han aumentado la preocupación mundial por el medio ambiente a tal grado que se está impulsando el uso de fuentes de energía alternas.

Existen diversas fuentes de energía renovables, como las energías hidroeléctrica, geotérmica, eólica y el hidrógeno ([Figura 2.2](#)). Sin embargo, catalogar a todas estas fuentes de energía como cien por ciento amigables con el medio ambiente es una clasificación errónea. La energía hidroeléctrica posee la desventaja de requerir grandes espacios para la construcción de centrales hidroeléctricas que perjudican la flora y fauna originales de las regiones destinadas para dichas construcciones. Además las posibles rupturas de las represas fabricadas representan un peligro latente para la población y naturaleza circundantes de las centrales. Mientras que durante la obtención de la energía geotérmica existe el riesgo de contaminación de

fuentes de agua cercanas por liberación accidental de arsénico y amoniaco. La energía eólica presenta las desventajas de requerir grandes extensiones de terreno para la colocación de los molinos de viento; la cantidad de viento suministrado es intermitente así como la energía generada y finalmente los molinos representan un peligro en el tránsito de las aves. Debido a las desventajas que presentan estas energías renovables; el hidrógeno ha alcanzado una posición prometedora como nueva fuente de energía alternativa.

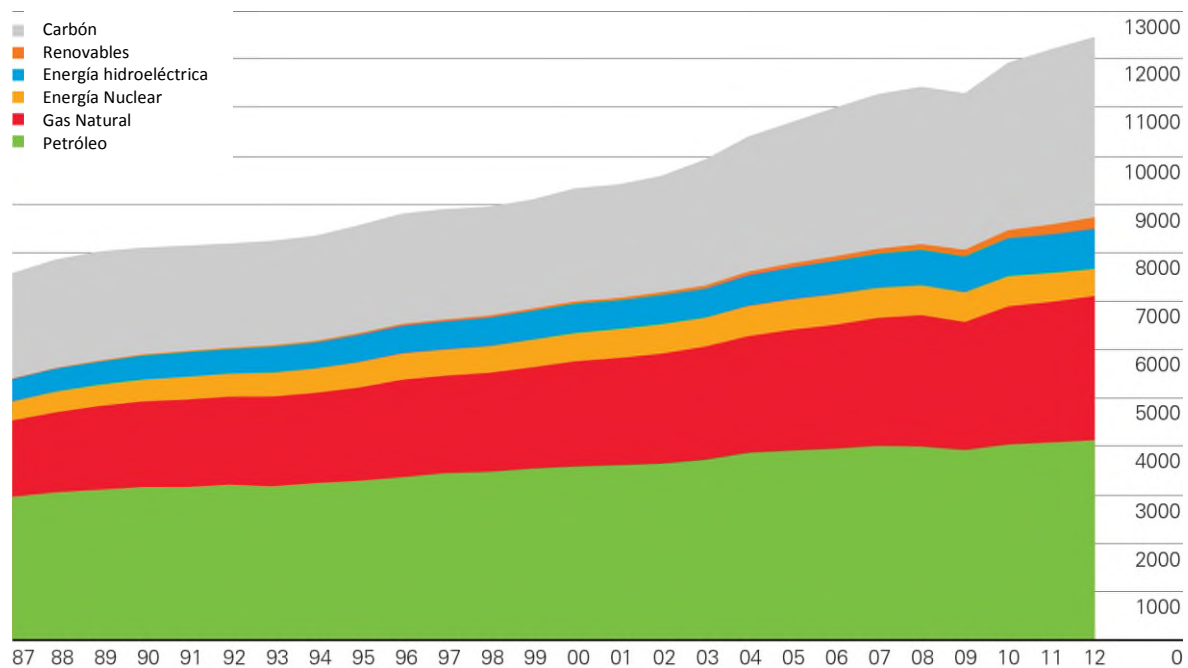


Figura 2.1 - Consumo energético mundial anual. Millones de toneladas de petróleo equivalente (datos del 2012) [1]. El consumo energético ha aumentado de forma constante, siendo el gas natural y el carbón quienes los más utilizados.

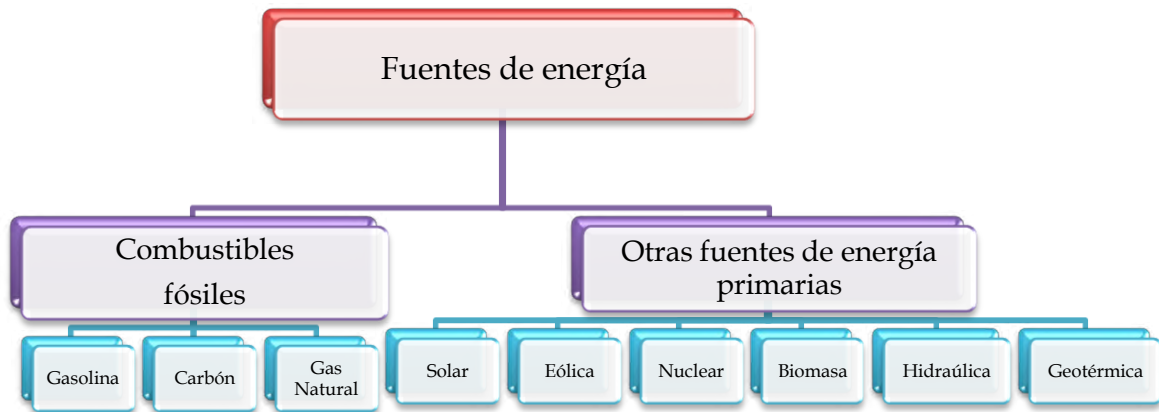


Figura 2.2 - Principales fuentes energéticas [4], catalogadas en combustibles fósiles y otro tipo de energía.

2.1 Economía del hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más abundante, no sólo en la Tierra sino en el Universo, es ligero y posee una energía química por masa (39.4 kWh/kg) mayor a la de otras fuentes de combustible, como por ejemplo la de los hidrocarburos (13.1 kWh/kg). El contenido energético de 0.33 kg de hidrógeno corresponde a la energía de 1 kg de petróleo, haciéndolo tres veces más eficiente [3], además es una fuente de energía renovable, limpia y no tóxica pues sólo se produce H₂O como producto de reacción. Es altamente inflamable en un amplio intervalo de temperatura y concentración, su eficiencia en la combustión lo convierte en una perfecta opción como fuente de combustible.

2.1.1 Uso y producción de hidrógeno

En celdas de combustible o en motores de combustión, la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno libera energía y produce únicamente agua como subproducto de reacción. En las celdas de combustible se convierte la energía química del hidrógeno directamente en energía eléctrica o térmica. Estas celdas

cuentan con dos electrodos: el cátodo (positivo) y el ánodo (negativo), conectados por un electrolito. El hidrógeno fluye al ánodo, perdiendo sus electrones y formando iones hidronio. Estos electrones viajan a través de un circuito (voltaje de 0.7 V) que produce electricidad. Finalmente los iones hidronio y los electrones se unen con moléculas de oxígeno para formar dos moléculas de agua (Figura 2.3). Las reacciones electroquímicas producidas son:

Ánodo:



Cátodo:



REACCIÓN GLOBAL

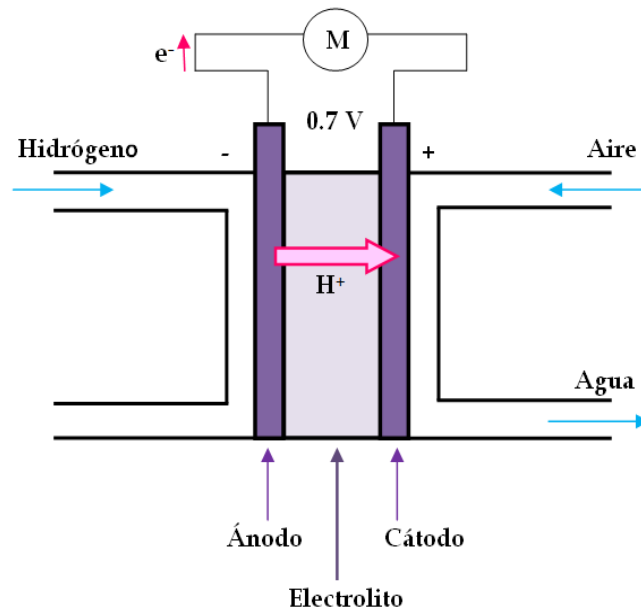
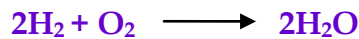


Figura 2.3 - Esquema de una celda de combustible.

Debido a que el hidrógeno no está disponible con la facilidad relativa con la que se encuentran los hidrocarburos, se debe de obtener a partir de otros compuestos. Su producción se lleva a cabo principalmente por medio de celdas fotovoltaicas y electrólisis del agua o por medio de la reacción entre cadenas de hidrocarburos y agua a altas temperaturas. Actualmente la producción de hidrógeno es de 50 millones de toneladas por año, equivalente a sólo el 2% de la demanda de energía mundial, la cual se puede elevar si se utilizaran otros tipos de procesos para la producción de hidrógeno como los mostrados en la [Figura 2.4](#). La principal dificultad en el uso de hidrógeno no radica en su producción, sino en superar los problemas de almacenamiento y transporte [4].

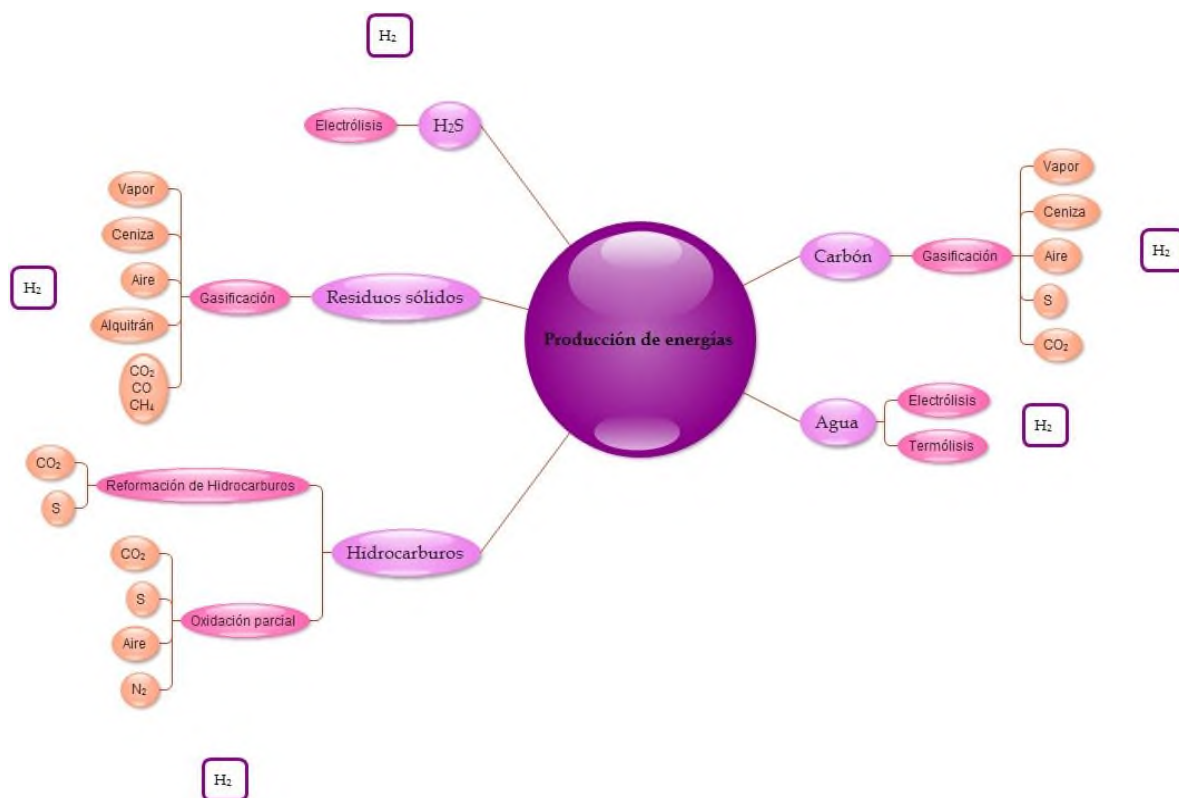


Figura 2.4 - Algunas técnicas para la producción de hidrógeno [4].

2.1.2 Almacenamiento de hidrógeno

Para convertir al hidrógeno en un remplazo perfecto de los combustibles fósiles es necesario resolver el problema del almacenamiento. Actualmente puede ser almacenado como gas comprimido, líquido criogénico o en estado sólido como hidruros metálicos. La elección del tipo de almacenamiento está determinada por los requerimientos tanto de volumen como costo (Figura 2.5), además de algunos inconvenientes adicionales. Por ejemplo, el problema de almacenar el hidrógeno como gas comprimido recae en las elevadas presiones a las que debe ser sometido (>800 bar); sumado al hecho de que el hidrógeno es altamente flamable. Mientras que el almacenamiento líquido involucra altos consumos energéticos al requerir muy bajas temperaturas (21 K) para lograr el cambio de fase.

En el caso de utilizar al hidrógeno como una fuente de combustible para un vehículo, el almacenamiento práctico debe de ocupar el mismo volumen y peso que ocupa un tanque de gasolina, es decir, el contenedor debe poseer un volumen que pueda ser fácilmente acomodado dentro del vehículo y su peso no debe limitar el funcionamiento del mismo, además es necesario que la recarga se realice en el mismo tiempo y bajo las mismas condiciones de seguridad que la gasolina, todo a un bajo costo económico [3], es decir, el tiempo promedio que el consumidor tarda en recargar alrededor de 30-40 litros de gasolina es de 2-5 min, tiempo necesario para cargar un sistema con 5 kg de H₂ o menos [4].

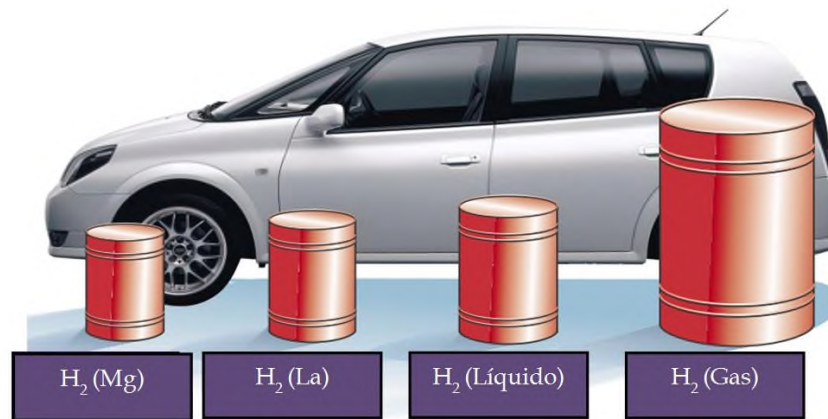


Figura 2.5 - Comparación de los volúmenes necesarios para el almacenamiento de 4kg de H_2 en diferentes formas [3].

2.1.3 Hidruros

2.1.3.1 Hidruros metálicos

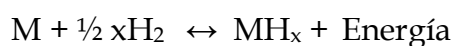
Entre las opciones para el almacenamiento de hidrógeno, los hidruros metálicos son una elección viable por sus condiciones de operación (Tabla 1). Algunos hidruros formados a partir de aleaciones metálicas (cúmulos), o metales puros, pueden almacenar volúmenes de hidrógeno del doble que lo alcanzado con el hidrógeno líquido. Se desea que estos hidruros posean la habilidad de adsorber hidrógeno y liberarlo después a temperatura ambiente o por calentamiento. La cantidad total de hidrógeno adsorbido es generalmente de 1-2% en peso del total del peso del tanque. Sin embargo algunos hidruros metálicos son capaces de almacenar 5-7% en peso [5].

La vida del tanque de almacenamiento de un hidruro metálico está directamente relacionada con la pureza del hidrógeno que es almacenado. Las aleaciones actúan como una esponja que adsorbe hidrógeno y cualquier impureza. La vida del tanque se reduce a medida que las impurezas se depositan en sus poros [6].

Tabla 1.1 Comparación entre las opciones de almacenamiento [6].

| | Hidrógeno gaseoso | Hidrógeno líquido | Hidruro metálico |
|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| <i>Energía requerida MJ/kg</i> | 36 | 50 | 15 |
| <i>Condiciones</i> | Presiones muy altas | Temperaturas muy altas | Presión y temperaturas moderadas |

De forma general, los hidruros metálicos formados presentan la siguiente reacción:



Los requisitos que debe de cumplir un hidruro metálico para funcionar como un sólido transportador de hidrógeno son [4]:

- Alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno por unidad de masa y volumen de la unidad.
- Temperatura baja de disociación del hidruro.
- Presión moderada de disociación del hidruro.
- Calor de formación bajo para reducir al mínimo la energía necesaria para la liberación de hidrógeno.
- Una cinética rápida.
- Estabilidad alta frente a O₂ y humedad para un ciclo de vida largo.
- Costo bajo de reciclado.
- Seguridad alta.

2.1.3.2 Hidruros de magnesio

El grupo de hidruros basados en Mg es uno de los candidatos fuertes en el almacenamiento de hidrógeno con un porcentaje de almacenamiento de alrededor de 7.7% en peso [7], además poseen una presión de equilibrio estable en las reacciones de adsorción y desorción de hidrógeno [8]. El MgH₂ es el hidruro

metálico con el mayor porcentaje de capacidad de almacenamiento de hidrógeno (Tabla 1.2). En la Figura 2.6 se muestra patrón de DRX para mezclas de polvos de magnesio, donde se estudia la adsorción de hidrógeno en γ -Mg₁₇Al₁₂ utilizando Nb₂O₅ como catalizador. Se reportó que esta fase no es estable y presenta una reestructuración después de la adsorción de hidrógeno [8].

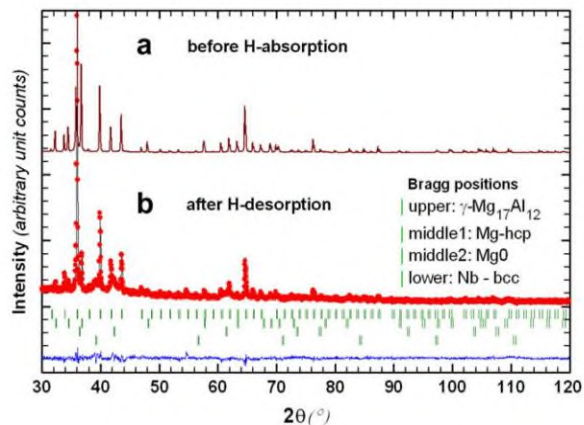


Figura 2.6 - Ejemplo de patrón de DRX para la adsorción de hidrógeno en mezclas de polvos de Mg [8].

Tabla 1.2 Contenido energético de varios hidruros metálicos [6].

| Tipo | Material | Hidruro formado | Capacidad de almacenamiento de H ₂ (% en peso) | Densidad de energía (kJ/kg de hidruro) | Entalpía de hidrogenación (kJ/mol de H ₂) |
|------------------|--------------------|----------------------------------|---|--|---|
| AB ₅ | LaNi ₅ | LaNi ₅ H ₆ | 1.3 | 1850 | 30.1 |
| AB | TiFe | TiFeH _{1.95} | 1.7 | 2560 | 28.1 |
| AB ₂ | ZrMn ₂ | ZrMn ₂ H ₄ | 1.7 | 2419 | 53.2 |
| A ₂ B | Mg ₂ Ni | Mg ₂ NiH ₄ | 7.0 | 1000 | 64.5 |
| Metal | Mg | MgH ₂ | 7.7 | 11000 | 74.2 |

2.1.3.3 Hidruros de aluminio

El estudio de nanocúmulos de aluminio como almacenadores de hidrógeno también ha sido abordado, aunque en menor escala que los de boro. Estos sistemas

se han estudiado debido a que presentan similitud con los boranos, además los nanocúmulos de aluminio presentan alta simetría lo que sugiere una alta estabilidad. Y aunque el boro y el aluminio se encuentran en el mismo grupo se han observado grandes diferencias en la química de sus hidruros, empezando con que uno es no metal y el otro es metal. El estudio de los hidruros de aluminio se limita a unos pocos sistemas, tales como el AlH_3 , su dímero Al_2H_6 , su forma polimérica $(\text{AlH}_3)_n$ y algunos alanatos alcalinos, LiAlH_4 . Estudios teóricos han predicho que los alanatos podrían almacenar hasta un 10% de hidrógeno [9,10].

2.1.3.4 Hidruros de boro

Recientemente los borohidruros metálicos, $\text{M}[\text{BH}_4]$, han recibido gran atención debido a su alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno. El hidruro no metálico con la mayor capacidad de almacenamiento conocido es el LiBH_4 con 18.3% en peso, pero tiene una entalpía de descomposición muy alta (67 kJ/mol) y por lo tanto una temperatura de descomposición alta. Así, se han probado sistemas con $2\text{LiBH}_4/\text{MgH}_2$ donde se disminuye la entalpía a 42 kJ/mol, con una capacidad de almacenamiento de 11.5% en peso y una disminución en la temperatura de deshidruración de 700 a 630 K [11]. Por lo tanto, el estudio de hidruros basados en boro brinda fuertes posibilidades de un buen almacenamiento de hidrógeno, ya que forman hidruros con estructuras poliméricas de cadenas de boro sobre un plano.

2.1.4 Nanocúmulos

Los nanocúmulos son aglomeraciones de átomos en escalas nanométricas, actualmente su comportamiento y propiedades han sido estudiados experimental y teóricamente de manera complementaria. Por ejemplo, existen trabajos sobre el análisis de la geometría de nanocúmulos de sulfuros de arsénico empleando

espectrometría de masas y cálculos *ab initio* y DFT [12]. Otro ejemplo es el estudio de la síntesis de nanocúmulos de óxidos de selenio y sus aniones por espectrometría de masas, donde se utilizaron cálculos *ab initio* para justificar las geometrías obtenidas de los aniones de los nanocúmulos, así como sus posibles rutas de formación [13].

2.1.4.1 Nanocúmulos de aluminio y boro

El estudio de nanocúmulos de aluminio y boro ha sido reportado previamente. Por ejemplo, existen trabajos de cálculos teóricos de nanocúmulos de B_n y AlB_n ($n=2-12$) utilizando DFT para estudiar su geometría, estabilidad y propiedades electrónicas [14]. También se ha empleado la espectroscopía de fotoelectrones y cálculos *ab initio* para el estudio de las estructuras de nanocúmulos de boro dopados con aluminio, AlB_9^- y AlB_{10}^- [15]. Otro ejemplo es el estudio de la reactividad de nanocúmulos de aluminio y boro con O_2 , partiendo de Al_{13} mediante DFT [16]. No se han reportado trabajos sobre nanocúmulos de aluminio y boro y su reactividad con hidrógeno.

Capítulo 3.

MARCO TEÓRICO

3.1 Química computacional

La química computacional es una disciplina que utiliza una computadora como herramienta para resolver algún problema químico mediante el modelado molecular en tres dimensiones. Este campo de estudio surgió a finales de los 70's, permitiendo abrir el panorama de que en la química es necesario realizar experimentos para generar conocimiento. De hecho la química experimental y la computacional, a pesar de ser independientes son complementarias. Actualmente la química computacional permite calcular propiedades termodinámicas, físicas y químicas de las moléculas; reactividad química; geometría (distancias de enlace, ángulos y diedros); espectros de UV, IR y RMN; orbitales moleculares (OM); estados de transición y energías de formación [17, 18]. Además, es posible realizar predicciones a través de modelos de sistemas que implican riesgos o costos económicos elevados en el área experimental.

3.1.1 Breve historia de la química computacional

La química computacional tiene su fundamento en la química cuántica, la cual está regida por la mecánica cuántica. La cuántica (del latín *quantum*, "cantidad") es producto de las contribuciones de científicos enfocados en el estudio del comportamiento de las subpartículas, incluidos los electrones. Y aunque a partir de la década de 1920's se contabiliza como cuántica, existen trabajos previos de finales del siglo XIX que cimentaron su desarrollo. En 1900, Max Planck descubrió la radiación del cuerpo negro ($u_{\lambda}^P = \frac{c_1 \nu^5}{c^5} \frac{1}{e^{\frac{c_2 \nu}{T}} - 1}$) y utilizó la física cuántica -en lugar

de la clásica- para explicar la cuantización de la energía. Albert Einstein (1905) explicó el efecto fotoeléctrico ($\varepsilon_f = E_{m\acute{a}x} + \omega$, emisión de electrones en la superficie de un metal) y Niels Bohr (1913) propuso un modelo atómico considerando la cuantización de la energía en la interacción radiación-materia ($E = \frac{-2\pi^2 k^2 Z^2 e^4 m}{n^2 h^2}$). Ya en los 20's, Louis-Victor de Broglie (1924) señaló que los átomos son capaces de comportarse como ondas o partículas ($\lambda = \frac{h}{p}$) [19]. Así, en 1925 Erwin Schrödinger basándose en este principio formuló su famosa ecuación (sección 3.2.1), denominada fundamental debido a que en ella se sustenta el desarrollo de la química cuántica. La **Ecuación de Schrödinger** se utiliza para describir el comportamiento de las partículas subatómicas en una molécula.

La ecuación de Schrödinger no puede resolverse de forma exacta para átomos que posean más de un electrón (sistemas monoeléctricos). Por lo tanto, para hablar de la química computacional como una disciplina predictiva, y no sólo repetitiva, fueron necesarias las contribuciones de varios físicos y químicos del siglo XIX. Douglas Hartree propuso la solución de ecuaciones diferenciales a la solución aproximada de la ecuación de Schrödinger para varios cuerpos. La solución fue mejorada cuando John C. Slater (sección 3.2.3), propuso el uso de un determinante para satisfacer el principio de exclusión de Wolfgang Ernst Pauli. La primera descripción cuantitativa de átomos polielectronicos se complementó con la incorporación de la anti-simetrización de la función de onda al método de Hartree por parte de Vladimir Fock en 1930. La aplicación en sistemas más complejos se alcanzó gracias a los trabajos de Clemens C. J. Roothaan y George G. Hall al proponer el uso de funciones base, dando origen a métodos de cálculo *ab initio* (a primeros principios). Sin embargo, el método Hartree-Fock tenía la desventaja de no considerar la correlación electrónica, que implica la interacción entre electrones. Esta problemática fue resuelta al utilizar una serie de distribuciones de los espines

electrónicos en los diferentes orbitales moleculares, conocido como configuraciones electrónicas. El acierto final fue logrado por John Pople al emplear la metodología Møller-Plesset en la correlación electrónica. Møller-Plesset toma en cuenta las perturbaciones en los estados excitados. En este método se utiliza un operador Hamiltoniano que consta de dos partes ($H=H_0 + \lambda H'$, $H_0\Phi_i=E_i\Phi_i$) y una ecuación de Schrödinger perturbada con W que corresponde a la energía de los estados perturbados ($H\Psi=W\Psi$, $W=\lambda^0W_0 + \lambda^1W_1 + \lambda^2W_2 + \lambda^3W_3 + \dots$ y $\Psi=\lambda^0\Psi_0 + \lambda^1\Psi_1 + \lambda^2\Psi_2 + \lambda^3\Psi_3 + \dots$) [20, 21]. (Para todas las ecuaciones de esta sección ver el Apéndice).

3.1.2 Métodos Computacionales

La química computacional hace uso de diferentes métodos matemáticos para realizar aproximaciones y predicciones del comportamiento de moléculas. Estos métodos se pueden agrupar en tres grandes grupos:

1. Mecánica molecular: El método de mecánica molecular no es un método mecanocuántico, ya que no trata con un Hamiltoniano, con una función de onda o con densidad electrónica. En lugar de ello, el método usa un modelo de una molécula compuesta por átomos que se mantienen unidos por enlaces. Usando parámetros tales como constantes de fuerzas de tensión de enlace y de flexión de enlace, y permitiendo interacciones entre los átomos no enlazados, el método construye una expresión de la energía potencial que es unión de las posiciones atómicas. Una de las particularidades de la mecánica molecular es que utiliza un campo de fuerza para sus cálculos [22]. Algunos de los campos de fuerza son: MM2, para compuestos orgánicos de tamaño pequeño y medio [22,23]; MM3, para compuestos orgánicos pequeños, polipéptidos y proteínas [22, 24]; MM4, que es una versión mejorada para hidrocarburos [22,25]. AMBER [26] y CHARMM [27], que son campos de fuerza para polipéptidos, proteínas y ácidos nucleicos. La mayoría de las

aplicaciones han sido a compuestos orgánicos, pero están creciendo las aplicaciones a compuestos organometálicos y compuestos de coordinación de metales de transición [22]. Por ejemplo, es utilizado para calcular moléculas biológicas muy grandes como el ADN, las proteínas o enzimas; donde no existe rompimiento o formación de enlaces [18, 28].

2. Mecánica cuántica: La energía se obtiene al resolver la ecuación de Schrödinger, existen dos subgrupos.

*Métodos *ab initio*: Del latín *ab initio* que significa “desde el principio”. Se basan exclusivamente en los primeros principios de la mecánica cuántica, lo que implica una serie de aproximaciones matemáticas rigurosas para calcular la solución a la ecuación de Schrödinger, sin utilizar parámetros experimentales [29, 30]. Son empleados para el cálculo de sistemas pequeños (algunas decenas de átomos) [28].

*Métodos Semiempíricos: Se utilizan para cálculos de sistemas de tamaño mediano (en el intervalo de cientos de átomos). Los métodos semiempíricos también resuelven la ecuación de Schrödinger; sin embargo tienen la peculiaridad de realizar parametrizaciones utilizando datos experimentales, de ahí el nombre de semiempíricos [18]. Son útiles en el cálculo de geometrías en tiempos relativamente cortos [28].

3. La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). La información no se obtiene a través de la función de onda en la solución de la ecuación de Schrödinger sino mediante un funcional basado en la densidad electrónica, resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham [20]. En la sección 3.3 se describe más detenidamente la metodología DFT.

3.2 Fundamentos derivados de la química cuántica

3.2.1 La Ecuación de Schrödinger

La ecuación fundamental de la química cuántica es la Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (Ec. 1). Donde E , es la energía; Ψ , la función de onda o función de estado es función de la posición y del tiempo y \hat{H} el operador Hamiltoniano total. La Ψ no es una magnitud observable, pero Ψ^2 normalizada representa la probabilidad de encontrar al electrón en una región determinada del espacio [28]. A pesar de que la ecuación dependiente del tiempo no se emplea en la obtención de la energía, es mencionada ya que es el pilar de la mecánica cuántica.

El Hamiltoniano, que representa a los operadores de energía cinética y potencial, describe los electrones y el núcleo de un sistema. La solución a la función de onda, Ψ , es la base de química cuántica y, matemáticamente, describe el estado de los electrones con base en su posición en el tiempo. El Hamiltoniano es un operador de energía cinética y potencial. La ecuación de Schrödinger es:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\delta \Psi(q,t)}{\delta t} = \hat{H}\Psi(q,t) \quad (1)$$

o

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\delta \Psi(x,y,z,\dots,t)}{\delta t} = \hat{H}\Psi(x,y,z,\dots,t)$$

La ecuación se puede resolver por medio del método de separación de variables; considerando que \hat{H} , es independiente del tiempo. La aproximación propone que Ψ debe ser producto de dos funciones. Una dependiente sólo del tiempo y la otra dependiente de las coordenadas de la partícula. Cuando el sistema es referido a una partícula q representa a las coordenadas x, y, z ; si se tratará de un sistema polielectrónico q representaría a las coordenadas x_1, x_2, x_3, \dots . Debido a que no es posible encontrar un conjunto de coordenadas donde la Ecuación de Schrödinger

pueda ser resuelta para más de dos partículas, para un sistema de varias partículas se emplea un modelo simple que sólo toma en cuenta la atracción núcleo-electrón. Por ejemplo para el caso del helio. En este modelo cada orbital para el átomo de helio se determina mediante la resolución de un átomo hidrogenoide con un núcleo y un electrón, dando orbitales hidrogenoides 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, etc., con $Z = 2$ [21].

$$\Psi(x, y, z, \dots, t) = \chi(t) \psi(x, y, z, \dots) \quad (2)$$

Por lo que al sustituir la ecuación 2 en 1 se obtiene

$$-\frac{\hbar}{i} \psi(q) \frac{\delta \chi(t)}{\delta t} = \chi(t) \hat{H} \psi(q) \quad (3)$$

Donde al reordenar la ecuación 3:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{1}{\chi(t)} \frac{\delta \chi(t)}{\delta t} = \frac{1}{\psi(q)} \hat{H} \psi(q) \quad (4)$$

La ecuación 4 tiene solución si cada uno de los lados de la igualdad corresponde a un valor constante, que llamaremos E (la energía del sistema). En particular nos interesa el lado derecho de la ecuación 4.

$$E \psi(q) = \hat{H} \psi(q) \quad (5)$$

Si ψ es una función de onda normalizada, la energía esperada se calcula como [31]:

$$\langle E \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \quad (6)$$

3.2.2 Aproximación de Born - Oppenheimer

La aproximación Born-Oppenheimer consiste en separar la energía de los electrones de la de los núcleos; como resultado de la relación entre las masas del electrón y el núcleo (protones y neutrones). Considerando únicamente las coordenadas de los electrones y asumiendo una independencia entre ellos. Así la Ecuación de Schrödinger queda como [28]:

$$\hat{H}_{\text{electrón}} \Psi_{\text{electrón}} = E_{\text{electrón}} \Psi_{\text{electrón}} \quad (7)$$

El Hamiltoniano para un sistema con interacciones tipo Coulómbico es:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (8)$$

Energía cinética de los electrones

Energía cinética de los núcleos

Repulsión nuclear

Atracción núcleo-electrón

Repulsión electrónica

Los subíndices i y j corresponden a los electrones, α y β corresponden a los núcleos. m_i , es la masa del electrón; M_α , es la masa de los núcleos; ∇^2 , es el operador Laplaciano; e , es la carga del electrón; Z_α y Z_β , son los números atómicos de los núcleos; r , es la distancia entre las diferentes partículas y \hbar es la constante de Planck reducida -o Constante de Dirac-, definida como:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (9)$$

La magnitud considerable de masas entre los electrones y los núcleos permite aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer y, en consecuencia, separar el operador de energía cinética nuclear, $\hat{T}_N(q_\alpha)$ del operador Hamiltoniano electrónico, $\hat{H}_e(q_i, q_\alpha)$:

$$\hat{T}_N(q_\alpha) = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (10)$$

$$\hat{H}_e(q_i, q_\alpha) = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (11)$$

El segundo término de la ecuación 11, se incluye en la parte electrónica a pesar de ser un término dependiente de los núcleos. La función de onda que depende de las coordenadas de los núcleos y los electrones se puede separar en una función de onda electrónica, $\psi_e(Q_\alpha, q_i)$ y una función de onda nuclear, $\psi_N(Q_\alpha)$:

$$\psi(x_1, x_2, x_3, \dots) = \psi_e(Q_\alpha, q_i) \psi_N(Q_\alpha) \quad (12)$$

Al sustituir las Ec. 10,11 y 12 en la Ec. 5, se obtiene:

$$[\widehat{T}_N(q_\alpha) + \widehat{H}_e(q_i, r_\alpha)] \psi_e(Q_\alpha, q_i) \psi_N(Q_\alpha) = E \psi_e(Q_\alpha, q_i) \psi_N(Q_\alpha) \quad (13)$$

Al desarrollar esta ecuación se obtiene:

$$\widehat{H}_e(q_i, q_\alpha) \psi_e(Q_\alpha, q_i) = E_e \psi_e(Q_\alpha, q_i) \quad (14)$$

$$[\widehat{T}_N(q_\alpha) + E(q_\alpha)] \psi_N(Q_\alpha) = E \psi_N(Q_\alpha) \quad (15)$$

$$\widehat{H}_N \psi_N(Q_\alpha) = E \psi_N(Q_\alpha) \quad (16)$$

La Ec. 14 representa a la Ecuación de Schrödinger electrónica. Las Ec. 15 y 16, representan a la Ecuación de Schrödinger nuclear. $E(q_\alpha)$ es la energía electrónica y la energía potencial -o potencial efectivo- para el movimiento nuclear en la Ec. 16. E , es la energía total del sistema [31].

3.2.3 Energía del sistema

La función de onda para un sistema de capa cerrada con N electrones puede ser representada por un determinante de Slater simple:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_{N-1}(1) & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_{N-1}(2) & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(N) & \psi_N(N) & \dots & \psi_{N-1}(N) & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (17)$$

Este sistema satisface la antisimetría requerida para un sistema polielectrónico. La energía del sistema se calcula a partir del determinante de Slater y del Hamiltoniano electrónico:

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle \quad (18)$$

Si

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^n \frac{e^2}{r_{ji}} + \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} \quad (19)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{\alpha<\beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (20)$$

La Ec. (18), se transforma en:

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{NN} | \Psi \rangle \quad (21)$$

El segundo término de esta ecuación se transforma a

$$\langle \Psi | \hat{V}_{NN} | \Psi \rangle = \hat{V}_{NN} \langle \Psi | \Psi \rangle = \hat{V}_{NN} \quad (22)$$

Como \hat{V}_{NN} no involucra coordenadas electrónicas, entonces:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \left[- \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^n \frac{e^2}{r_{ji}} + \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} \right] | \Psi \rangle = \\ \langle \Psi | \left[- \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} \right] | \Psi \rangle + \langle \Psi | \left[\sum_{i<j}^n \frac{e^2}{r_{ji}} \right] | \Psi \rangle = \end{aligned} \quad (23)$$

El primer término de la Ec. 23 queda como:

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^n \left[\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} \right] | \Psi \rangle \equiv \langle \Psi | \sum_{i=1}^n \hat{H}_i | \Psi \rangle \quad (24)$$

El cual es el Hamiltoniano para el i -ésimo electrón en un sistema con α -núcleos.

La Ec. 21 se transforma en:

$$E \langle \Psi | \sum_{i=1}^n \hat{H}_i | \Psi \rangle + \langle \Psi | \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} | \Psi \rangle + \hat{V}_{NN} \quad (25)$$

La energía que se obtiene viene de la solución de Hartree - Fock:

$$F(1) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (26)$$

donde

$$F(1) = H_o + \sum_{k=1}^n [2J_k(1) - K_k(1)] \quad y \quad (27)$$

$$H_o = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{r_{1\alpha}} \quad (28)$$

Siendo J_k y K_k , los operadores Coulómbico y de Intercambio, definidos como:

$$J_k(1) \psi_i(1) = \left[\int \psi_k^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(2) d\tau_2 \right] \psi_i(2) \quad (29)$$

$$K_k(1) \psi_i(1) = \left[\int \psi_k^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(2) d\tau_2 \right] \psi_k(2) \quad (30)$$

La energía total del sistema es:

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_i + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{k=1}^{n/2} [2J_{ik} - K_{ik}] \quad (31)$$

En donde

$$H_i = \langle \psi_i(1) | H_o | \psi_i(1) \rangle \quad (32)$$

$$J_{ik} = \langle \psi_i(1) \psi_k(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi_i(1) \psi_k(2) \rangle \quad (33)$$

$$K_{ik} = \langle \psi_i(1) \psi_k(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi_k(1) \psi_i(2) \rangle \quad [31] \quad (34)$$

3.3 Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) es un método de cálculo computacional que revolucionó el escenario de la química computacional. Fue desarrollada por Hoherberg y Kohn en 1964 [32] y por el mismo Kohn y Sham [33]. en 1965. Tan relevante fue su impacto, que en 1998 el Premio Nobel de Química fue otorgado a Walter Khon, por sus contribuciones en el desarrollo de la DFT y a John

Anthony Pople, padre de los métodos *ab initio* y creador del programa Gaussian 76. En esa entrega Pople expresó: "la Química ha dejado de ser una ciencia puramente experimental", señalando la nueva era que se avecinaba. La trascendencia de la DFT se debió a que posee la ventaja de proporcionar información sobre la energía, estructura y propiedades de las moléculas a un costo computacional menor que los tradicionales métodos *ab initio*. La DFT es generalmente más rápido que los métodos *ab initio*, debido a que usa una función que depende de la densidad electrónica y no de la construcción de los orbitales moleculares; sin embargo, es más lento que los métodos semiempíricos porque sigue utilizando una parametrización (cálculo de integrales) [34]. Los resultados espectaculares de años recientes se deben a las contribuciones de Becke, Perdew, Lee, Parr, Handy, Scuseria, entre otros. Además, su incorporación al software Gaussian en 1995 impulsó su uso como un método de cálculo alternativo [35]. Actualmente varios programas cuenta con cálculos DFT como son Gaussian, ABINIT, CP2K, Q-Chem, Jaguar, Quantum Express [36-39].

3.3.1 Los Teoremas de Hohenberg-Kohn

El fundamento de la DFT recae en los Teoremas de Hohenberg-Kohn que señalan que la densidad electrónica, $\rho(r)$, determina el potencial $v(r)$. La $\rho(r)$ determina N , el número total de electrones, *Ec.* (35). N y $v(r)$ determinan el Hamiltoniano (expresado en la aproximación de Born-Oppenheimer, *Ec.* 8) [35].

$$\int \rho(r)v(r)dr = N \quad (35)$$

$\rho(r)$ determina la energía del sistema y otras propiedades electrónicas [35]. En otras palabras, la DFT establece que la energía del estado basal y Ψ , son determinadas únicamente por la $\rho(r)$ de ese estado. Es decir, la energía del estado

basal, es un funcional de la densidad electrónica y sirve para describir todo el sistema [30], incluyendo los efectos del comportamiento de los electrones frente al movimiento de otros electrones, es decir la correlación electrónica.

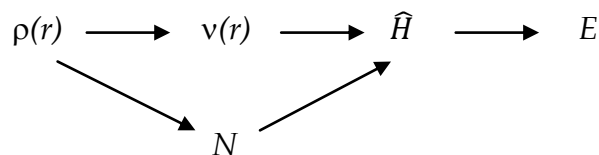


Figura 3.1 - Interdependencia de las variables básicas en el Teorema de Hohenberg-Kohn[30].

$$E = E_v[\rho] \quad (36)$$

De esta ecuación se puede obtener:

$$v(r) + \frac{\delta F_{HK}}{\delta \rho(r)} = \mu \quad (37)$$

Donde μ , es el multiplicador de Lagrangiano; F_{HK} es el funcional de Hohenberg-Kohn, que incluye el funcional de energía cinética electrónica, $T[\rho]$, y el funcional de interacción, $V_{ee}[\rho]$:

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (38)$$

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (39)$$

La Ec. (37) es la Ec. de Euler-Lagrange y es análoga a la Ec. de Schrödinger independiente del tiempo. Ya que μ no depende de r [35].

3.3.2 Las Ecuaciones de Kohn-Sham

El fundamento para el uso de la DFT en la química computacional es el uso de orbitales y dividir la energía cinética funcional en dos partes, una que puede ser calculada exactamente y un pequeño término de corrección. La desventaja que

conlleve es que aumentan las variables y la correlación del electrón aparece como un término independiente. Pero mejora el valor de la energía obtenida ya que Hartree - Fock no considera la correlación electrónica [21]. Así, Khon y Sham [40] aplicaron un arreglo a la Ec. (37), logrando mostrar su analogía con las Ecuaciones de Hartree. Y permitiendo el cálculo de la energía de manera más simple y con buena exactitud. Lo anterior se logró al establecer un Hamiltoniano de referencia, \hat{H}_{ref} , en un sistema sin interacciones entre los N-electrones:

$$\hat{H}_{ref} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v_i(r) = \sum_{i=1}^N h_{ref,i} \quad (40)$$

con

$$h_{ref,i} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_i(r) \quad (41)$$

se excluyen las interacciones electrón-electrón. Al introducir los orbitales Ψ_i , todas las densidades físicamente aceptables del sistema se describen como

$$\rho_s = \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2 \quad (42)$$

De esta forma el funcional de Hohenberg-Kohn, puede ser escrito como:

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (43)$$

Aquí, T_s representa la energía cinética del funcional del sistema dado por

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \Psi_i \rangle \quad (44)$$

$J[\rho]$ representa la energía de interacción Coulómbica clásica,

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (45)$$

$E_{XC}[\rho]$ incluye la energía de correlación intercambio, que contiene la diferencia entre la energía cinética exacta y T_s , la parte no clásica de $V_{ee}[\rho]$, y la corrección de la auto interacción.

Combinando las *Ec. 37, 43, 44 y 45*, la *Ec. de Euler* se expresa como:

$$\mu = v_{\text{eff}}(r) + \frac{\delta T_s}{\delta \rho} \quad (46)$$

v_{eff} , es el potencial efectivo.

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}(r) &= v(r) + \frac{\delta J}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \\ &= v(r) + \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{XC}(r) \end{aligned} \quad (47)$$

Donde el potencial de correlación intercambio, $v_{XC}(r)$, se define como:

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \quad (48)$$

La *Ec. 46*, acoplada a la condición de normalización, *Ec. 35*, es exactamente la *Ec. 46* considerando un sistema de N -electrones que no interactúan; con electrones sujetos a un potencial externo, $v_{\text{eff}}(r)$. Así, para $v_{\text{eff}}(r)$, se obtiene $\rho(r)$ independiente de r :

$$\rho(r) = \int \sum_{i=1}^N |\Psi_i(x)|^2 d\sigma \quad (49)$$

Donde x denota el cuarto vector que involucra a las variables de espacio y el espín. La integral se realiza sobre la variable del spin, σ .

Los orbitales moleculares Ψ_i deben satisfacer además las ecuaciones de un electrón:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(r) \right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (50)$$

Sujeto a condiciones de ortonormalidad,

$$\int \Psi_i^*(x) \Psi_j(x) dx = \delta_{ij} \quad (51)$$

La Ecuación de Kohn - Sham, *Ec. (52)*, son ecuaciones de un electrón, como las Ecuaciones de Hartree - Fock, resueltas iterativamente [35].

En resumen Hohenberg y Kohn probaron que la energía total, incluyendo correlación e intercambio, es una función única de la densidad electrónica. El valor mínimo del funcional de energía total es la energía de estado fundamental del sistema. Kohn y Sham mostraron que es posible remplazar el problema de muchos electrones por un conjunto equivalente de ecuaciones de un electrón autoconsistentes [41].

Una forma general de la Ecuación de Kohn-Sham (donde Ψ_i , corresponde a un conjunto de estados electrónicos doblemente ocupados) se expresa como:

$$E[\{\Psi_i\}] = 2 \sum_{i=1}^N \int \Psi_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i \right] d^3r + \int V_{ion}(r) n d^3r + \frac{e^2}{2} \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{XC}[n(r)] + E_{ion}(\{R_I\}) \quad (52)$$

E_{ion} , es la energía Coulómbica con interacciones en los núcleos en las posiciones $\{R_I\}$. V_{ion} , es el potencial estático total ion-electrón, que proviene de la interacción del funcional de un solo electrón con todos los núcleos. Y $n(r)$, es la densidad electrónica dada por

$$n(r) = 2 \sum_{i=1}^N \int |\Psi_i(r)|^2 \quad (53)$$

$E_{XC}[n(r)]$, es el funcional de intercambio-correlación. Sólo los valores mínimos del funcional de energía de Kohn-Sham tiene significado físico, siendo igual a la energía del estado fundamental del sistema, con electrones en las posiciones $\{R_I\}$ [41].

3.3.3 Descriptores DFT para la reactividad química

Mediante la DFT se puede estudiar la reactividad química a través de descriptores globales o locales (Figura 3.2). Entre los descriptores globales se encuentran la electronegatividad χ , la cual es una medida de la resistencia a la pérdida de un

electrón; el potencial químico μ (el cual es el opuesto de la electronegatividad), definido por Parr en 1983 como el cambio de energía de un sistema con respecto al número de electrones N a un potencial externo fijo; el índice de electrofilicidad ω , definido como una medida de la estabilidad de la energía de una molécula cuando adquiere una cantidad adicional de densidad electrónica y la dureza η y blandura S químicas. Dentro de la teoría DFT, Parr definió a la dureza como el cambio del potencial químico respecto N a un potencial externo fijo o bien, como una resistencia de la molécula al intercambio de la densidad electrónica con el ambiente. Mientras que dentro de los descriptores locales se encuentran la densidad electrónica $\rho(r)$ y la función de Fukui $f(r)$ -que indica el cambio en la densidad electrónica a una posición dada cuando el número de electrones cambia ($f(r) = \frac{\partial \rho(r)}{\partial N}$). Esta función es utilizada en el estudio de centros aceptores y donadores para moléculas orgánicas- [21, 42].

Además se puede obtener información adicional como son el cálculo del momento dipolar, la distribución de cargas de Mulliken y el estudio de los orbitales moleculares.

3.3.4 Ecuación fundamental y ecuación de estado

En la Figura 3.2 se muestra un diagrama de las funciones de respuesta derivadas de la energía. Además se tiene que:

$$\chi \approx -\mu \approx \frac{1}{2} (E_{HOMO} + E_{LUMO}) \quad (54)$$

$$\eta \approx \frac{1}{2} (E_{HOMO} - E_{LUMO}) \quad (55)$$

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (56)$$

$$\omega \approx \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (57)$$

Las ecuaciones 54-57, muestran como puede obtenerse la electronegatividad, potencial químico, dureza, blandura y el índice de electrofilicidad a partir de los orbitales moleculares frontera (OMF). Así, conociendo la energía de los OMF pueden calcularse los descriptores locales y globales de la Figura 3.2 [35, 42, 43].

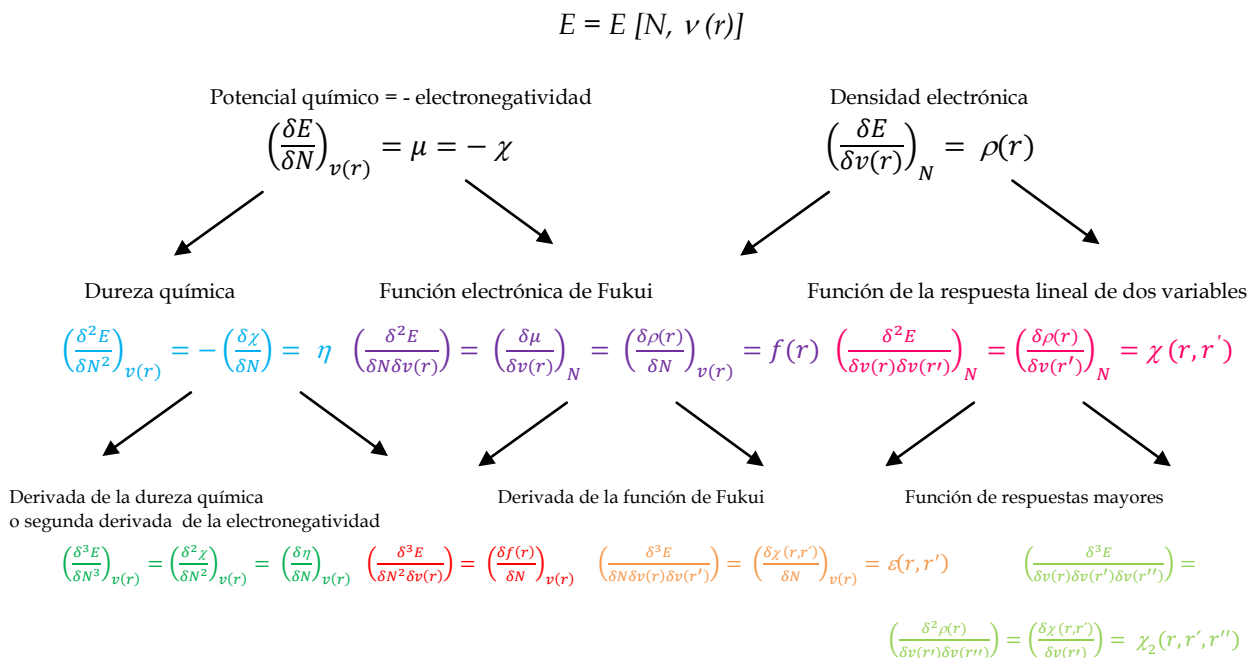


Figura 3.2 - Esquema de derivadas de energía y funciones de respuesta [35].

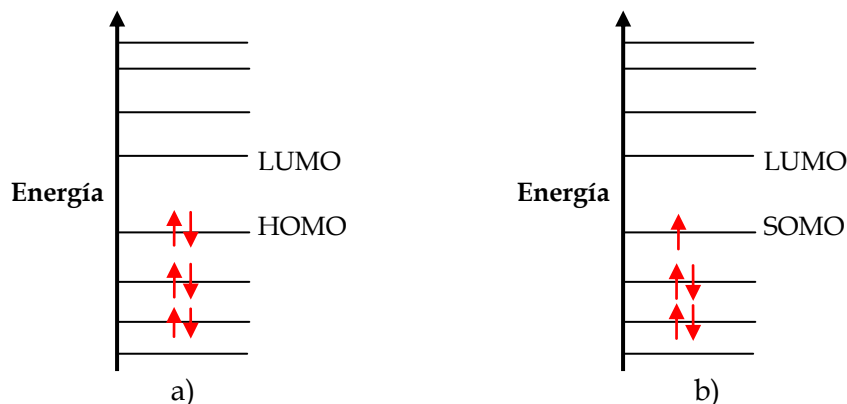
3.4 Orbitales naturales de enlace (NBO)

El tipo de análisis final que se llevará a cabo en esta tesis, son los cálculos de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO), los cuales sirven para el análisis poblacional electrónico molecular -procedimiento que permite dividir los electrones de la molécula entre los átomos que la constituyen [44] - a partir de orbitales moleculares de enlace y de antienlace entre otros. Los NBO son orbitales que describen el patrón de enlace molecular tipo Lewis de pares electrónicos. Es decir, son un juego de orbitales ortonormales localizados con una "ocupación máxima" de $N/2$ orbitales, dando una descripción más acertada que la descripción de Lewis y sus pares electrónicos [45]. Mediante los cálculos DFT se obtiene información de

los orbitales moleculares, pero de manera deslocalizada. Los cálculos NBO proporcionan una representación de orbitales localizados -de enlace- [46, 47], permitiendo estudiar la distribución de cargas.

3.5 Orbitales moleculares frontera (OMF)

El orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO) son conocidos como los Orbitales Moleculares Frontera (OMF). La teoría que relaciona a estos orbitales con la reactividad química fue introducida por el japonés Kenichi Fukui en 1952 para explicar como el transcurso de las reacciones está determinado por la geometría y las energías relativas del HOMO de uno de los reactivos y del LUMO de otro de los reactivos. Esta interpretación se da, ya que la teoría brinda información sobre el carácter nucleofílico y electrofílico de una molécula. Además la configuración electrónica se describe mediante orbitales moleculares de tipo σ y π , ya sea enlazantes o antienlazantes [48, 49]. Además del HOMO y LUMO, dentro de los orbitales se encuentra el SOMO, orbital molecular ocupado por un solo electrón. El SOMO sirve para describir sistemas de capa abierta (electrones α y β desapareados). En los sistemas de capa cerrada todos los electrones se encuentran apareados. Las diferentes multiplicidades se refieren a los números de electrones α y β diferentes.



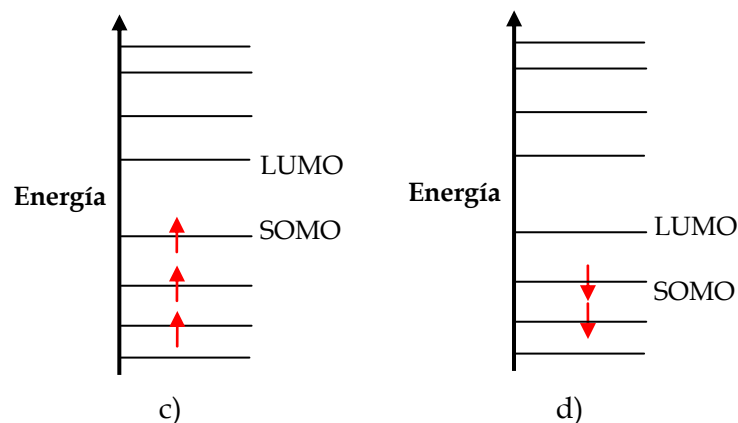


Figura 3.3 - Representación de OM y de los OMF (HOMO/SOMO-LUMO) a) de capa cerrada (singlete) b) de capa abierta (doblete) c) de espín α y d) de espín β [48].

3.6 Funciones base

Un conjunto base es una descripción matemática de los orbitales. Un electrón tiene una probabilidad finita de existir en el espacio, este límite corresponde a una expansión infinita del conjunto base. Los conjunto base estándar para cálculos de estructura electrónica son combinaciones lineales de funciones gaussianas para formar cada orbital (de ahí el nombre Gaussian). Los tipos de funciones base son:

Base mínima: Comprende un número mínimo de funciones base necesaria para cada átomo, este conjunto sólo incluye los orbitales internos y de valencia. El conjunto base llamado STO corresponde a una base mínima que tiene orbitales tipo Slater representado cada uno por n -funciones gaussianas, donde n es usualmente 3 ó 6.

Base de valencia: Este conjunto sólo describe cada átomo utilizando bases para los orbitales de valencia.

Base extendida: Considera los orbitales internos, los orbitales de valencia y además un conjunto de orbitales no ocupados llamados orbitales virtuales [50, 51].

Capítulo 4.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

4.1 Justificación

Debido a que los combustibles fósiles son recursos no renovables y generan problemas de contaminación, es necesario iniciar la búsqueda de nuevas fuentes de energía. Entre las propuestas más viables se encuentra el uso del hidrógeno, el cuál es renovable, abundante y no contamina el medio ambiente. Sin embargo para poder utilizar el hidrógeno es necesario resolver el problema de su almacenamiento. De manera teórica se pueden estudiar nuevos compuestos con posible almacenamiento de hidrógeno, debido a que experimentalmente implica elevados costos económicos y de tiempo, así como la generación de residuos contaminantes.

Se han reportado ampliamente trabajos relacionados con los almacenadores de hidrógeno mediante métodos experimentales, sin embargo, los métodos computacionales no han sido estudiados con el mismo interés que su contraparte experimental [3-11]. Este trabajo permite explorar el potencial uso de cúmulos de aluminio y boro como almacenadores de hidrógeno mediante cálculos teóricos (por medio de la estabilidad molecular); permitiendo sentar las bases para el estudio de diversos hidruros.

En esta tesis hacemos la diferencia entre cúmulos y nanocúmulos, formalmente los cúmulos son agregados de $5-10^5$ unidades de átomos o moléculas, para nosotros los nanocúmulos son agregados de 2-20 átomos.

4.2 Hipótesis

Los mejores almacenadores de hidrógeno reportados en la literatura corresponden a MgH_2 y sus derivados. Además las combinaciones de hidruros de boro o aluminio ($LiBH_4$, AlH_3 , por ejemplo, ver sección 2.1) han dado origen a compuestos con alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Se espera que sistemas bielementales de boro y aluminio muestren un alto porcentaje en el almacenamiento de hidrógeno. Mediante la DFT se calcularán nanocúmulos de B_xAl_y y Al_xB_y ($B, Al=1-8$) para establecer un método computacional que permita calcular nanocúmulos con potencial uso como almacenadores de hidrógeno. Además se espera que los nanocúmulos calculados sean estables y reales.

4.3 Objetivos

4.3.1 General

Proponer teóricamente la formación de nanocúmulos del tipo B_xAl_y y Al_xB_y como posibles almacenadores de hidrógeno.

4.3.2 Específicos

- Calcular mediante la DFT la energía de nanocúmulos de Al_x y B_y , así como de los nanocúmulos, B_xAl_y y Al_xB_y para establecer su estabilidad.
- Calcular mediante la DFT la adsorción de hidrógeno molecular de los nanocúmulos bielementales más estables.
- Realizar cálculos NBO de los nanocúmulos bielementales con mayor adsorción de hidrógeno molecular sobre la superficie del nanocúmulo.

Capítulo 5.

MÉTODO COMPUTACIONAL

La elección del tipo de método computacional es una parte esencial para la obtención de la información química. No existe un método universal aplicable para todos los sistemas, cada uno posee sus ventajas y desventajas. Entre las consideraciones necesarias para la selección del método más adecuado se encuentran el tamaño y tipo del sistema (átomos involucrados), recursos de cómputo y la información previa o experimental que se posee.

5.1 Infraestructura y programas utilizados

Los cálculos teóricos fueron realizados en laboratorio de Química Teórica de la Universidad del Papaloapan, *Campus Tuxtepec*; mediante el programa Gaussian 09 y Gaussian View [52]. En computadoras marca Dell, procesador Intel Pentium Dual y sistema operativo de 64 bits

Gaussian 09 y Gaussian View son versiones actualizadas del software Gaussian desarrollado por A. Pople en 1976.

5.2 Selección de funcional y funciones base

El método de cálculo utilizado en el presente trabajo fue DFT, utilizando un funcional de Perdew-Burke-Erzerhof (PBE). Este funcional fue propuesto por J. P. Perdew y colaboradores como un funcional de correlación e intercambio, donde: $E_X[\rho] \geq E_{XC}[\rho] \geq 2.273E_X^{LDA}[\rho]$, X corresponde al funcional de intercambio y EX al de correlación-intercambio; LDA es la Aproximación de Densidad Local (Local

Density Approximation) y depende la densidad local y no de sus derivadas [21]. Se seleccionó PBE1PBE debido a que hace una buena descripción de nanocúmulos de aluminio [53-55] y de boro [56, 57]. PBE1PBE es un funcional híbrido (25% de intercambio y 75% de correlación, Figura 4.1) y como conjunto base se utilizó el conjunto base doble zeta dgdzvp para hacer una mejor aproximación de los orbitales [58].

Para establecer el estado basal se realizaron cálculos variando la multiplicidad de los nanocúmulos, si el nanocúmulo tiene un número par de electrones se utilizaron exclusivamente las multiplicidades de singlete y triplete ya que se considera que las multiplicidades más altas son también de mayor energía, por otra parte, si el número de electrones en el nanocúmulo es impar se utilizaron las multiplicidades de doblete y cuadruplete por la misma razón previamente citada. Todos los nanocúmulos fueron calculados con carga neutra.

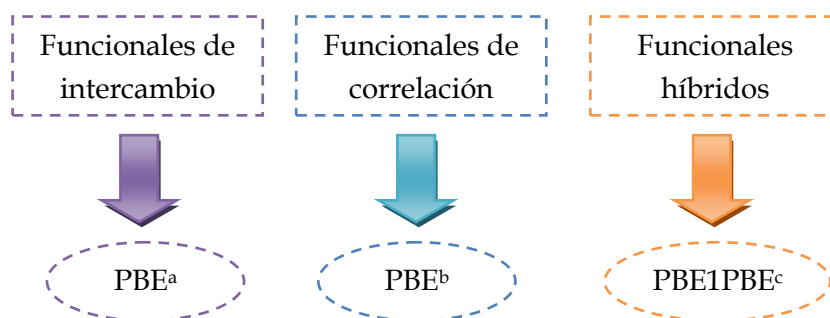


Figura 4.1 - Funcional híbrido de Perdew-Burke-Ernzerhof de1996.

5.3 Controladores

Para realizar los cálculos en Gaussian es necesario establecer una ruta de cálculo mediante una serie de controladores específicos, sin seguir un orden de prioridad en particular. Así, el programa realiza la lectura de los keywords seleccionados y la información del archivo de entrada para realizar el tipo de cálculo deseado; y

finalmente la información del cálculo realizado se obtiene en un archivo de salida. La primera línea inicia con un #, y a continuación los controladores seleccionados. Los controladores utilizados en el programa Gaussian 09 [52] fueron los siguientes:

```
-----  
# opt pbe1pbe/dgdzvp geom=connectivity 6d int=finegrid scf=(tight, direct, novaracc)  
test  
-----
```

OPT: Realiza la optimización de la geometría molecular (distribución de los átomos) con la menor energía posible (mínimo). Esta geometría molecular pudiera no ser la de mínima de energía (mínimo global), localizándose un mínimo local.

PBE1PBE: Describe el funcional Perdew-Burke-Erzerhof (PBE).

DGDZVP: Describe el conjunto de funciones base del tipo doble zeta. Este conjunto base es aplicable para los elementos que van del H al Xe e incluye dos funciones para cada orbital atómico.

GEOM: Especifica la información geométrica de la molécula y se complementa con otros keywords.

CONNECTIVITY: Especifica los datos de enlaces entre los átomos siguiendo la geometría establecida.

6D: Expresa que se utilizan funciones gaussianas cartesianas.

INT: Modifica el método de cálculo computacional, usando integrales de dos electrones y sus derivadas. El tipo de red usada por default es **FINEGRID** (7000 puntos por átomo). Se utiliza este tipo de red para tener un tiempo menor de cómputo; para moléculas más grandes se utilizan otros tipos de red como UltraFine o SuperFineGrid.

SCF: Indica que se utiliza el método SCF (Método del campo autoconsistente).

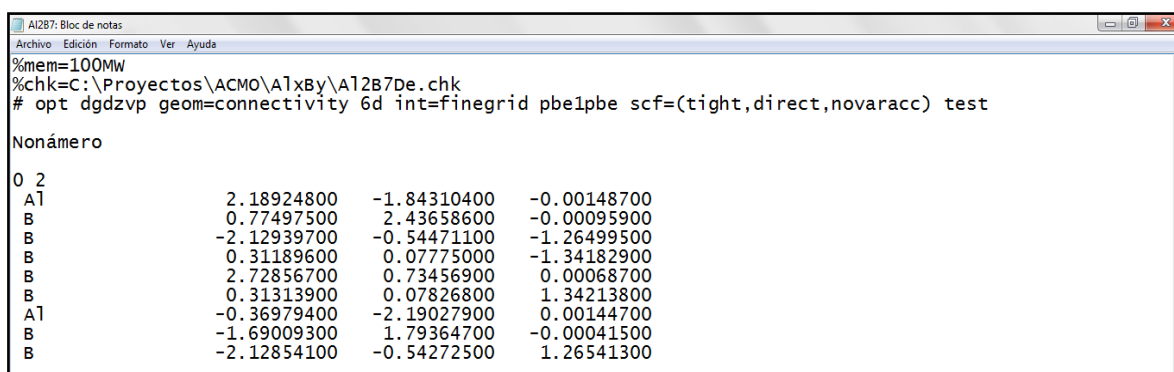
TIGHT: Indica el tipo de convergencia utilizada. SCF=Tight es el default del sistema.

DIRECT: Indica un cálculo SCF directo.

NOVARACC: Indica una exactitud mayor que la estándar en las integrales.

TEST: Este controlador suprime la creación de forma automática de un archivo de entrada [50, 58, 59].

Después de los controladores se deja un espacio en blanco y posteriormente una línea para anotaciones sobre la molécula. Tras otro espacio en blanco, se escriben los valores para la carga y la multiplicidad de la molécula. Finalmente se incluye la información sobre las coordenadas de los átomos (matriz Z o cartesianas) obtenidas a partir de la interfaz gráfica Gaussian View, [Figura 4.2](#).



```

A12B7: Bloc de notas
Archivo Edición Formato Ver Ayuda
%mem=100Mw
%chk=C:\Proyectos\ACMO\A1xB7\A12B7De.chk
# opt dgdzvp geom=connectivity 6d int=finegrid pbe1pbe scf=(tight,direct,nowaracc) test

Nonúmero
O 2
A1      2.18924800  -1.84310400  -0.00148700
B       0.77497500   2.43658600  -0.00095900
B      -2.12939700  -0.54471100  -1.26499500
B       0.31189600   0.07775000  -1.34182900
B       2.72856700   0.73456900   0.00068700
B       0.31313900   0.07826800   1.34213800
A1     -0.36979400  -2.19027900   0.00144700
B      -1.69009300   1.79364700  -0.00041500
B      -2.12854100  -0.54272500   1.26541300
  
```

Figura 4.2 - Ejemplo de un archivo de entrada para el programa Gaussian 09. En este caso se utilizan coordenadas cartesianas.

En los archivos de entrada para el cálculo de los modos vibracionales, se sustituye el controlador OPT por FREQ.

```

-----
# freq pbe1pbe/dgdzvp geom=connectivity 6d int=finegrid scf=(tight, direct, nowaracc)
test
-----
  
```

FREQ: Calcula los modos vibracionales de la molécula.

Para los cálculos NBO, se adicionaron los controladores POP con la opción NBO.

```

-----
# pop=NBO pbe1pbe/dgdzvp geom=connectivity 6d int=finegrad scf=(tight, direct,
nowaracc) test
-----
  
```

POP: Brinda información sobre el análisis de población.

NBO: Realiza un análisis NBO (Orbitales de enlace naturales) [50, 58].

Finalmente de los archivos de salida se obtiene la información sobre energía electrónica, la geometría molecular del sistema, valores de los orbitales moleculares y naturales así como los modos vibracionales.

5.4 Metodología

La metodología empleada se enlista a continuación:

1. Establecer el tipo de funciones base utilizadas por medio de la revisión bibliográfica.
2. Construcción de nanocúmulos de B_y (17 átomos) y Al_x (20 átomos). (Para información complementaria ver Apéndice).
 - Para lo cual se partió del B y Al atómicos. A partir de estos se construyeron los nanocúmulos superiores, adicionando uno a uno los átomos posteriores hasta obtener nanocúmulos con 17 boros o 20 aluminios, para establecer la energía de cohesión para cada elemento y poder validar los cálculos. Cálculo de la energía y optimización de la geometría de los nanocúmulos de B_y y Al_x .
3. Cálculo de las frecuencias (modos de vibración) de B_y y Al_x .
4. Construcción de nanocúmulos bielementales B_xAl_y y Al_xB_y ($x+y \leq 2-8$).
 - En los nanocúmulos de B_y estables, fueron reemplazados átomos de B por Al de manera progresiva. El mismo mecanismo fue empleado con los nanocúmulos de Al_x .
5. Cálculo de la energía y optimización de la geometría de los nanocúmulos bielementales.
6. Cálculo de las frecuencias (modos de vibración) de B_xAl_y y Al_xB_y .
7. Establecer las reacciones de formación de los nanocúmulos bielementales.

8. Cálculo de la energía, optimización de la geometría y frecuencias de los mejores nanocúmulos con hidrógeno.
9. Realizar cálculos NBO para los nanocúmulos con la mejor adsorción de hidrógeno.
10. Selección de los nanocúmulos con potencial uso como almacenadores de hidrógeno (reactividad) a partir del análisis de carga de Mulliken y de los OMF.

Capítulo 6.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos de los cálculos teóricos de los nanocúmulos.

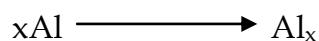
6.1 Nanocúmulos de Al_x y B_y

En las Figuras 6.2 y 6.7 se muestran las geometrías de los nanocúmulos de Al_x y B_y más estables. Como se menciona en la metodología, para la construcción de los nanocúmulos monoelementales se partió de su correspondiente átomo. Las distancias de enlace utilizadas en la construcción de los nanocúmulos fueron de 3.0 Å para el enlace Al—Al y de 2.0 Å para el enlace B—B, debido a que los valores experimentales reportados son 2.8 Å [60, 61] y 1.59 Å respectivamente [60, 62, 63], como se observa la distancia utilizada es mayor a la distancia experimental, esto se realiza para evitar el “anclaje” del átomo adicionado. Para los nanocúmulos bielementales de Al_xB_y se partió de los nanocúmulos de Al_x y se fueron sustituyendo 1, 2...n átomos de Al por B; el mismo procedimiento se realizó en los nanocúmulos derivados de B. Además fueron consideradas multiplicidades de 1 (singulete) y 3 (triplete) para los nanocúmulos con un número par de electrones y multiplicidades de 2 (doblete) y 4 (cuadruplete) para los nanocúmulos con un número impar de electrones.

6.1.1 Nanocúmulos de Al_x

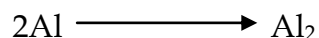
Los nanocúmulos de Al_x (Figura 6.2) presentan geometrías planares entre Al_2 y Al_5 , a partir del nanocúmulo Al_6 se observan geometrías tridimensionales, por ejemplo un octaedro para el Al_6 . Una de las características remarcables en estos

nanocúmulos es la tendencia a alcanzar una geometría altamente simétrica. Por ejemplo, el Al_{13} es un icosaedro (Ver Apéndice). La energía total de los nanocúmulos disminuye al aumentar la cantidad de átomos adicionados, así como la diferencia de energía después de realizar la corrección del punto cero (ZPE), como se aprecia en la [Tabla 6.1](#).



$$\Delta E = E_{Al_x} - xE_{Al}$$

Como ejemplo de cálculo se utiliza el nanocúmulo Al_2



$$\Delta E = E_{Al_2} - 2E_{Al}$$

$$\Delta E = -484.472709 - 2(-242.210818) = -0.051073$$

Todas las unidades de energía se encuentran en unidades atómicas (Hartrees).

Para establecer si los nanocúmulos calculados son reales, estados de transición o imaginarios se calcularon los modos vibracionales para cada estructura, en el caso de los nanocúmulos de aluminio ninguno presenta frecuencias negativas.

Tabla 6.1 Valores energéticos de los nanocúmulos de Al_x

| Nanocúmulo | Energía PBE (Hartrees*) | ZPE (Corrección del punto cero) | $E_{\text{corregida}}$ (Hartrees*) | ΔE (Hartrees*) |
|-----------------------|----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| Al | -242.210818 | 0.000000 | -242.210818 | 0.000000 |
| Al₂ | -484.473502 | 0.000793 | -484.472709 | -0.051073 |
| Al₃ | -726.768325 | 0.001929 | -726.766396 | -0.133942 |
| Al₄ | -969.049761 | 0.002771 | -969.046990 | -0.203718 |
| Al₅ | -1211.361900 | 0.004633 | -1211.357270 | -0.303180 |
| Al₆ | -1453.678170 | 0.005774 | -1453.672390 | -0.407482 |

| | | | | |
|------------------------|--------------|----------|--------------|-----------|
| Al₇ | -1696.018950 | 0.008179 | -1696.010770 | -0.535044 |
| Al₈ | -1938.312970 | 0.009499 | -1938.303470 | -0.616926 |
| Al₉ | -2180.624800 | 0.010886 | -2180.613920 | -0.716558 |
| Al₁₀ | -2422.935690 | 0.012634 | -2422.923050 | -0.814870 |
| Al₁₁ | -2665.251050 | 0.013553 | -2665.237500 | -0.918502 |
| Al₁₂ | -2907.581530 | 0.016071 | -2907.565460 | -1.035644 |
| Al₁₃ | -3149.920070 | 0.016365 | -3149.903700 | -1.163066 |
| Al₁₄ | -3392.239730 | 0.018383 | -3392.221340 | -1.269888 |
| Al₁₅ | -3634.545470 | 0.019911 | -3634.525560 | -1.36329 |
| Al₁₆ | -3876.866060 | 0.021826 | -3876.844230 | -1.471142 |
| Al₁₇ | -4119.181650 | 0.023370 | -4119.158280 | -1.574374 |
| Al₁₈ | -4361.490850 | 0.024762 | -4361.466090 | -1.671366 |
| Al₁₉ | -4603.793100 | 0.025668 | -4603.767430 | -1.761888 |
| Al₂₀ | -4846.108600 | 0.027713 | -4846.080890 | -1.864530 |

*1 Hartree = $4.359\ 744\ 17 \times 10^{-18}$ J = 2625.5 kJ/mol = 27.2114 eV

La energía de cohesión de la [Figura 6.1](#) se calculó de la siguiente forma:

$$E_{\text{Cohesión}} = E_{\text{Al}} - \frac{1}{x^{1/3}} E_{\text{Al}_x}$$

Donde $E_{\text{Cohesión}}$ es la energía de cohesión de los clusters, E_{Al} es la energía del aluminio y E_{Al_x} es la energía de los clusters de aluminio. Al trazar $E_{\text{Cohesión}}$ vs $\frac{1}{x^{1/3}}$ puede ser identificada la estabilidad de los clusters según su tamaño [64].

Al aumentar el número de átomos la estabilidad del nanocúmulo aumenta. El valor de la energía de cohesión se encuentra cercano a lo reportado por otros autores. La energía de cohesión del aluminio para este trabajo es de 0.1539 Hartrees (4.19 eV), mientras que *Kiohara et al* [65, 66] reportaron un valor de 4.53 eV. Experimentalmente el valor de la energía de cohesión es de 3.39 eV [67].

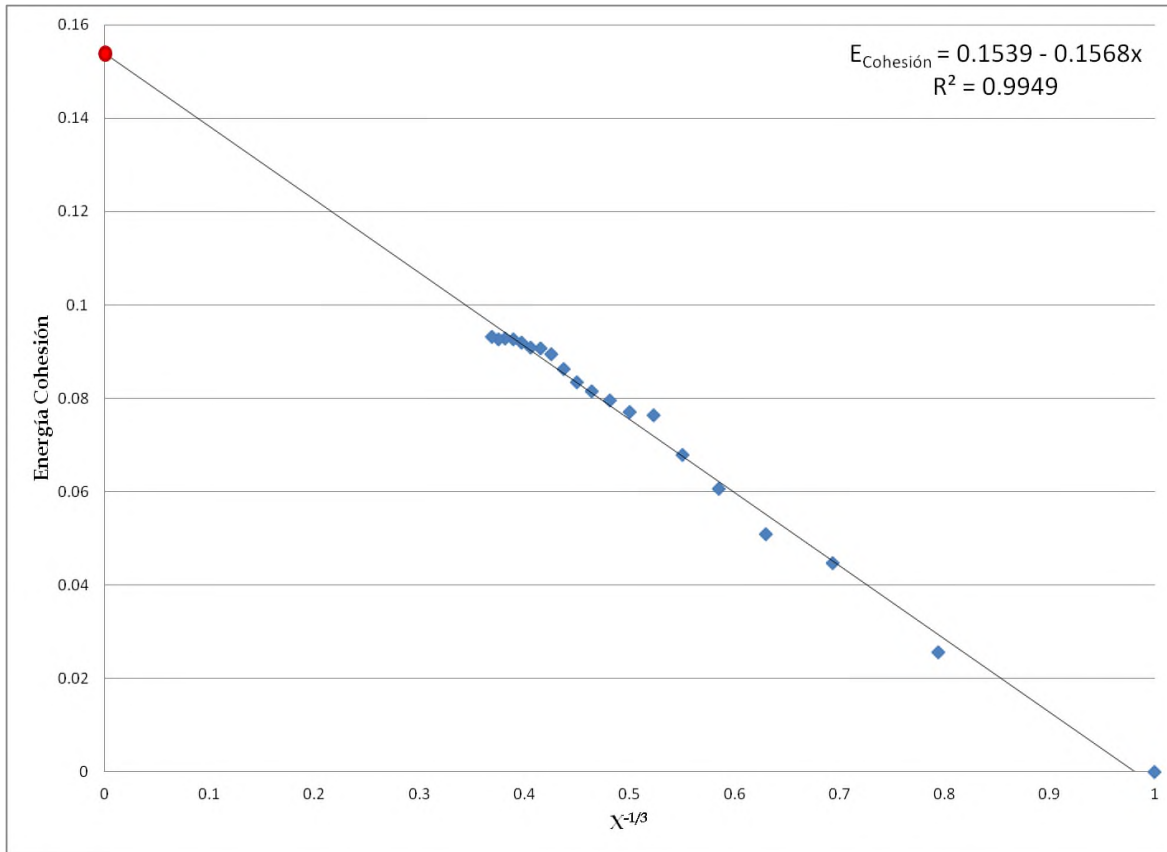
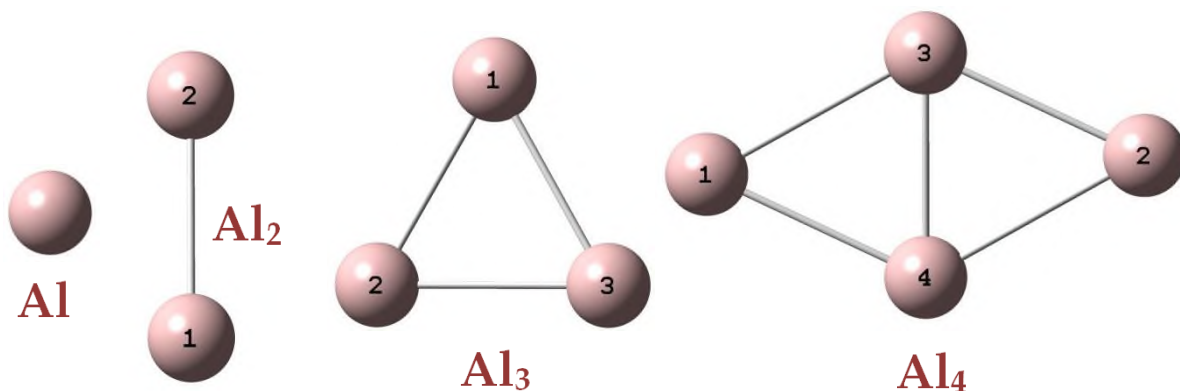


Figura 6.1 – Gráfica de la energía de los nanocúmulos de aluminio en función $1/X^{1/3}$. El punto rojo corresponde a la energía de cohesión (Valor extrapolado cuando X tiende al infinito).



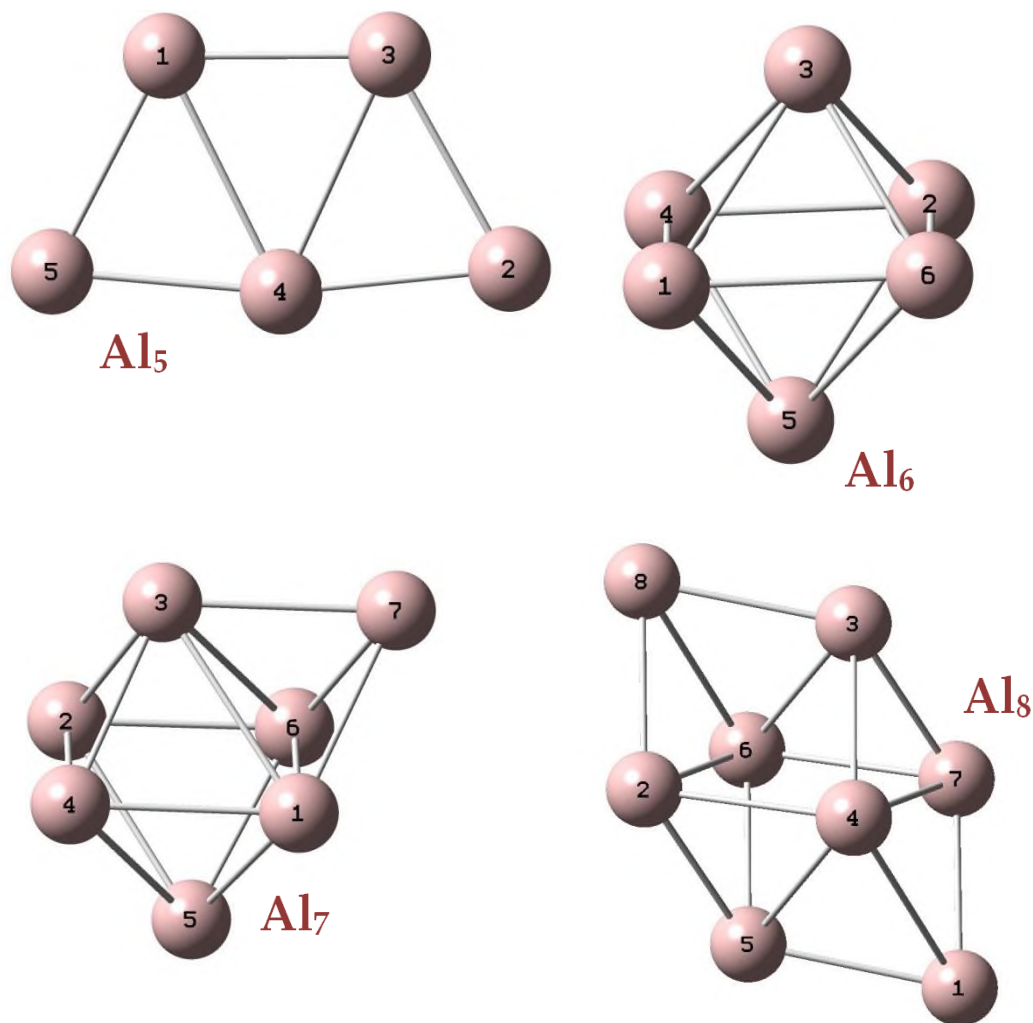


Figura 6.2 - Nanocúmulos de Aluminio, Al_1 a Al_8 .

Algunos cambios geométricos se observan con la adición de los átomos de aluminio. La adición de un átomo de aluminio al primer átomo de aluminio produce una estructura lineal; el siguiente átomo adicionado produce una estructura trigonal; el tercer átomo de aluminio se agrega en uno de los vértices para formar una estructura romboédrica, la cual continúa en el plano; el cuarto átomo de aluminio se agrega en uno de los vértices de la estructura romboédrica para formar una especie de trapezoide que continua en el plano; el quinto átomo agregado permite una redistribución espacial del trapezoide para la formación de

un octaedro; el sexto átomo se adiciona en una de las caras del octaedro para formar una octaedro con “cape”; finalmente el séptimo átomo agregado origina una nueva redistribución espacial para formar un decaedro con dos caras cuadradas y ocho triangulares. Las adiciones posteriores se pueden observar en el apéndice.

La distancia interatómica para los diferentes nanocúmulos varía, [Tabla 6.2](#), pero el promedio de las distancias se mantiene mayormente entre valores de 2.5 y 3.0 Å, así por ejemplo en Al₂ la distancia de enlace es de 2.48 Å, menor al valor experimental reportado de 2.86 Å [60, 61], teniendo un 13.28% más corto que el valor experimental, por otro lado en el caso del Al₈ el valor promedio de la distancia Al-Al es 2.65 Å, 7.34% más corto. Para Al₁₃ el promedio de la distancia Al-Al es 2.77 Å, 3.15% más corto y finalmente para Al₂₀ el promedio es 2.73 Å, 4.55% más corto (ver Apéndice). Es decir, conforme aumenta el número de átomos el porcentaje de error en la distancia disminuye. Además entre mayor es la simetría, como en Al₁₃ el error es aún menor, esto se debe a que las distancias son más semejantes que en los compuestos menos simétricos. Por lo tanto, se espera que para la fase metálica (experimental) que es más simétrica, el error sea más pequeño.

Tabla 6.2. Distancias de enlace para los nanocúmulos Al₂ a Al₈ en Å

| | Al ₂ | Al ₃ | Al ₄ | Al ₅ | Al ₆ | Al ₇ | Al ₈ |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1-2 | 2.48 | 2.51 | | | | | |
| 1-3 | | 2.52 | 2.75 | 2.47 | 2.72 | 2.90 | |
| 1-4 | | | 2.63 | 2.78 | 2.72 | 2.58 | 2.99 |
| 1-5 | | | | 2.60 | 2.73 | 2.59 | 2.54 |
| 1-6 | | | | | 2.72 | 2.90 | |
| 1-7 | | | | | | 2.64 | 2.54 |
| 2-3 | | 2.52 | 2.62 | 2.60 | 2.72 | 2.57 | |
| 2-4 | | | 2.75 | 2.52 | 2.72 | 2.72 | 2.61 |
| 2-5 | | | | | 2.72 | 2.71 | 2.50 |
| 2-6 | | | | | 2.73 | 2.58 | 2.83 |
| 2-8 | | | | | | | 2.54 |

| | | | | | | |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 3-4 | | 2.45 | 2.78 | 2.90 | 2.58 | 2.60 |
| 3-6 | | | | 2.55 | 2.93 | 2.82 |
| 3-7 | | | | | 2.64 | 2.54 |
| 3-8 | | | | | | 2.54 |
| 4-5 | | | 2.51 | 2.55 | 2.69 | 2.83 |
| 4-7 | | | | | | 2.83 |
| 5-6 | | | | 2.90 | 2.58 | 2.60 |
| 6-7 | | | | | 2.64 | 2.60 |
| 6-8 | | | | | | 2.99 |
| Promedio | 2.48 | 2.52 | 2.64 | 2.61 | 2.66 | 2.68 |

En la [Tabla 6.3](#) se muestran las multiplicidades más estables de Al_{1-20} . Valores positivos indican que los estados de alto espín son más estables que los de menor multiplicidad. Para el caso de los nanocúmulos pequeños y con número par de electrones (Al_2 , Al_4 y Al_6) prevalecen los tripletes, a partir de Al_8 , los nanocúmulos se comportan como compuestos de capa cerrada. Por otro lado, todos los nanocúmulos con número impar de electrones se comportan como dobletes. No se reportó ningún cuadruplete.

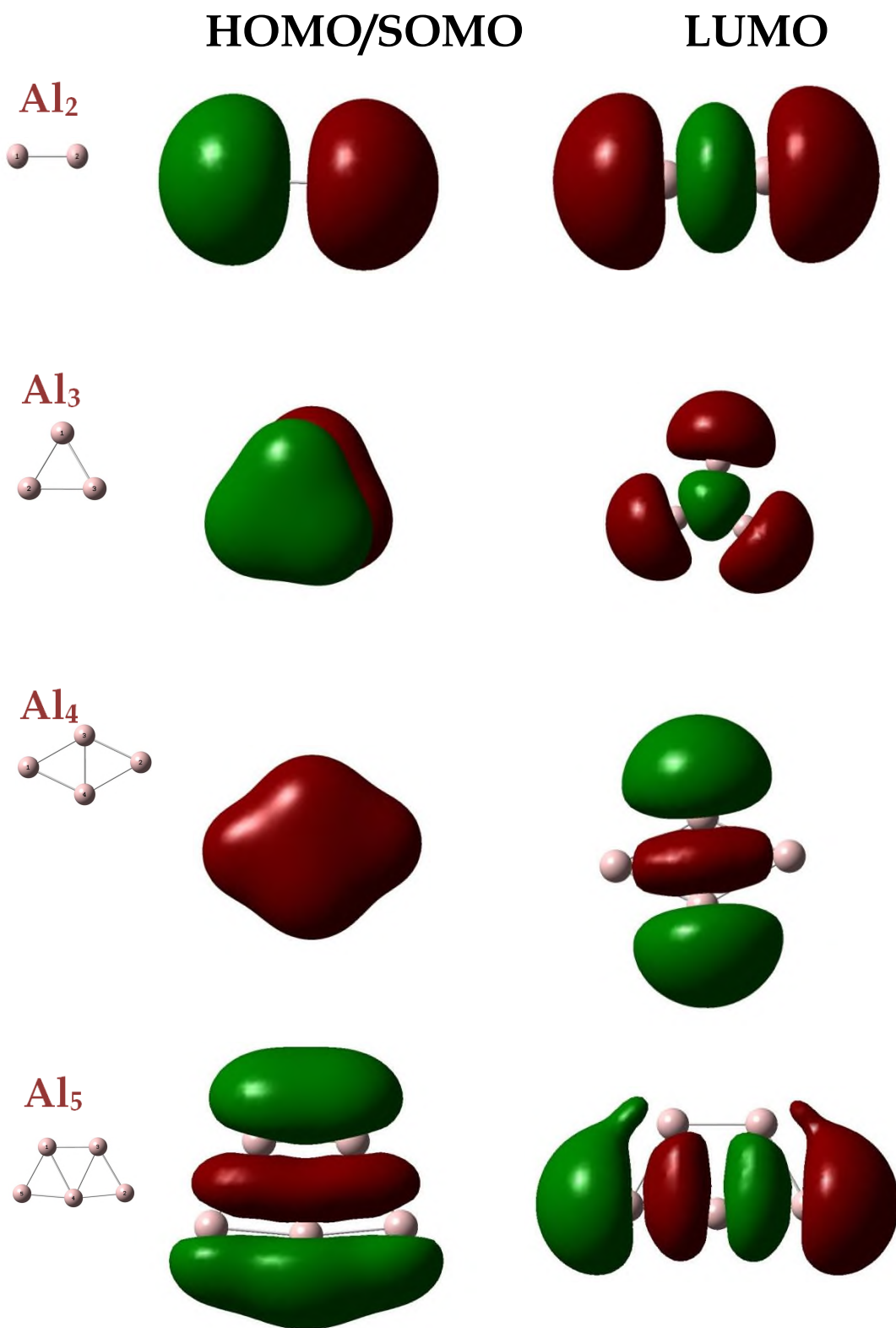
Tabla 6.3 Multiplicidades estables de los nanocúmulos Al_x

| Nanocúmulo | Multiplicidad | $\Delta E_{\text{estados}}^*$ | Nanocúmulo | Multiplicidad | $\Delta E_{\text{estados}}^*$ |
|------------|---------------|-------------------------------|------------|---------------|-------------------------------|
| Al_1 | Doblete | -0.125977 | Al_{11} | Doblete | -0.011001 |
| Al_2 | Triplete | 0.026822 | Al_{12} | Singulete | -0.018925 |
| Al_3 | Doblete | -0.005597 | Al_{13} | Doblete | -0.041833 |
| Al_4 | Triplete | 0.011490 | Al_{14} | Singulete | -0.001377 |
| Al_5 | Doblete | -0.011360 | Al_{15} | Doblete | -0.007363 |
| Al_6 | Triplete | 0.000244 | Al_{16} | Singulete | -0.004530 |
| Al_7 | Doblete | -0.031060 | Al_{17} | Doblete | -0.029325 |
| Al_8 | Singulete | -0.004584 | Al_{18} | Singulete | -0.011896 |
| Al_9 | Doblete | -0.014660 | Al_{19} | Doblete | -0.008881 |
| Al_{10} | Singulete | -0.003589 | Al_{20} | Singulete | -0.008692 |

Para #e- par $\Delta E_{\text{estados}}^ = E_{\text{Singulete}} - E_{\text{Triplete}}$

Para #e- impar $\Delta E_{\text{estados}}^* = E_{\text{Doblete}} - E_{\text{Cuadruplete}}$

En la [Figura 6.3](#) se muestran los orbitales moleculares de los nanocúmulos Al_{1-8} .



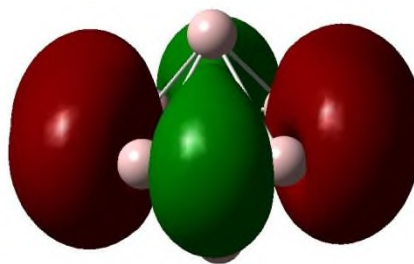
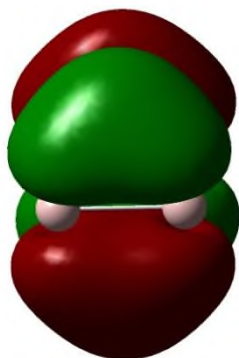
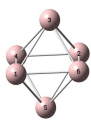
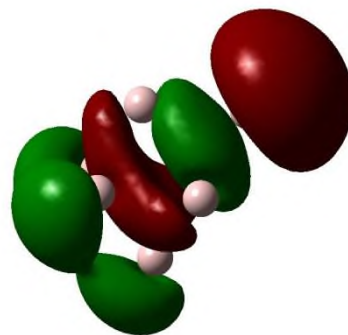
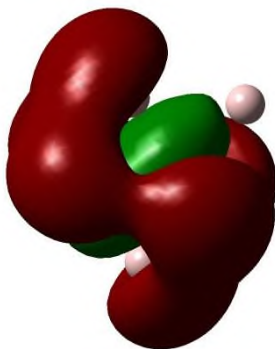
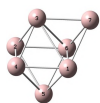
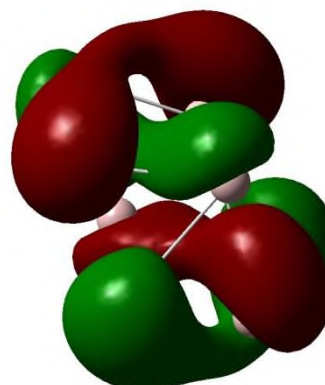
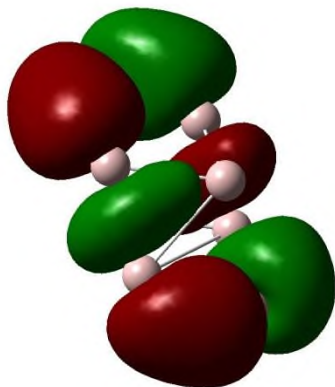
Al_6  Al_7  Al_8 

Figura 6.3 - OM, Al_2 a Al_8 . A la izquierda se representa la geometría de cada nanocúmulo para una mayor claridad de la dirección espacial de la molécula. Los colores rojo y verde representan las diferentes fases en las funciones de onda.

La distribución de los orbitales moleculares frontera (OMF) varía dependiendo de la multiplicidad de los nanocúmulos. Para las multiplicidades correspondientes a doblete, triplete y cuadruplete los orbitales moleculares representados son SOMO-LUMO (SOMO, Single Occupied Molecular Orbital y LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Mientras que para los singuletes se refiere a HOMO-LUMO (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital). La reactividad química de una molécula puede estar regida por los OMF, encontrando a los sitios nucleofílicos en los orbitales atómicos con mayor contribución en el HOMO/SOMO y los sitios electrofílicos en los orbitales atómicos con mayor contribución en el LUMO [68]. En el caso del Al_2 la adición nucleofílica se realizaría en la dirección del enlace sobre cualquiera de los dos átomos de aluminio, mientras que la adición electrofílica podría incluir la dirección perpendicular al enlace aluminio-aluminio. Por otra parte, en el nanocúmulo Al_3 , la adición nucleofílica podría llevarse a cabo de forma radial sobre el nanocúmulo, mientras que la adición electrofílica se llevaría a cabo sobre los enlaces aluminio-aluminio. En Al_4 , la adición nucleofílica ocurriría alrededor de toda la molécula y la electrofílica tomaría lugar sobre los enlaces y en los átomos localizados en los vértices dentro de los ángulos obtusos. Para Al_5 , la adición nucleofílica se llevaría a cabo sobre el plano en dirección paralela a los enlaces aluminio-aluminio y la adición electrofílica en dirección perpendicular a los enlaces aluminio-aluminio. En el nanocúmulo Al_6 , la adición nucleofílica podría llevarse a cabo principalmente sobre los enlaces aluminio-aluminio que forman los extremos de las bases piramidales, mientras que la adición electrofílica ocurriría en los enlaces que conforman la base de las pirámides. Para Al_7 la adición nucleofílica se presentaría casi envolvente para la molécula mientras que la electrofílica ocurriría principalmente sobre los enlace aluminio-aluminio. En Al_8 la adición nucleofílica se vería favorecida en los enlaces extremos y centrales de la molécula -sin ser envolvente-, mientras que la adición electrofílica sería más envolvente.

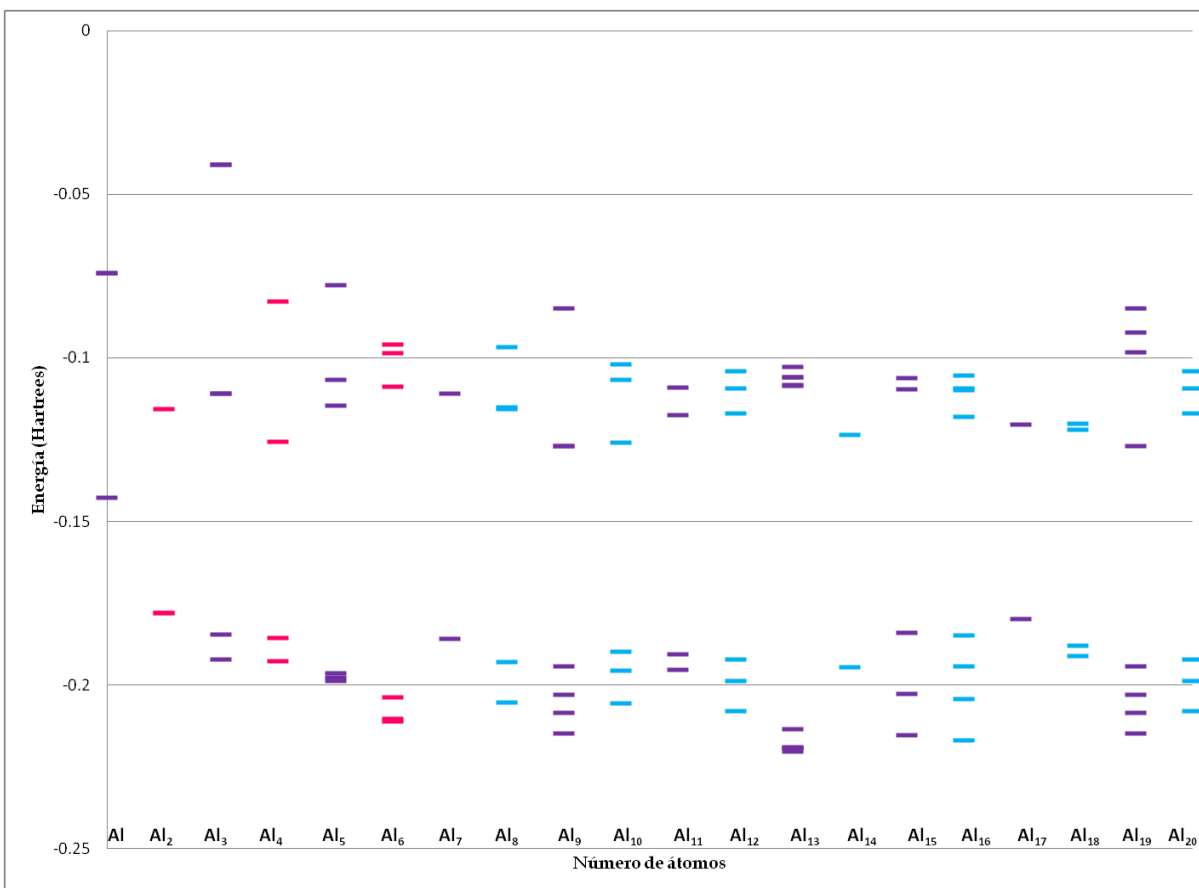


Figura 6.4 - Energías de los orbitales moleculares para Al_x . En morado se señalan los nanocúmulos en estado Doblete, en rosa los Tripletos y azul los Singletes.

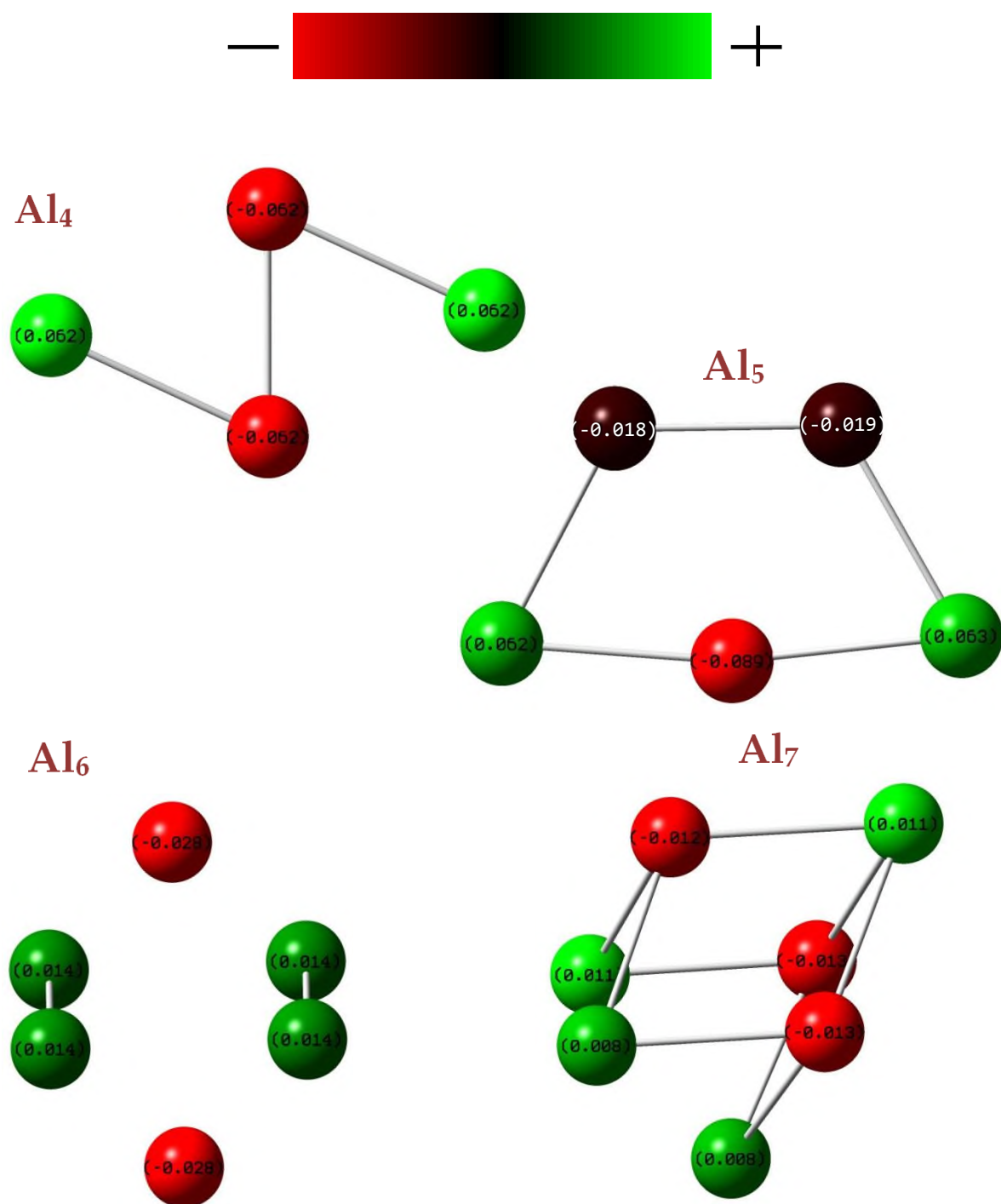
En la Figura 6.4, se representan las energías de los OM según el número de átomos en los nanocúmulos para los 20 nanocúmulos de Al. Las diferentes multiplicidades son representados con colores: Doblete en morado; Triplete en rosa y Singlete en azul.

Aunque no es posible establecer una tendencia entre la geometría de los nanocúmulos y la diferencia de energía en los orbitales moleculares frontera, se observa que la mayor diferencia de energía se obtiene en el nanocúmulo con mayor simetría (Al_{13}), Tabla 6.4. Para el Al_{13} se obtiene una energía de ionización vertical -energía necesaria para expulsar electrones [69] de 560.3 kJ/mol (Valor experimental es 577.5 kJ/mol) [70]. La mayor diferencia de energía corresponde a

un doblete (Al_{13}) y la menor a un triplete (Al_4). Y aunque no se observa un comportamiento constante de incremento o disminución, los valores caen dentro de un intervalo entre 0.060 y 0.104 Hartrees.

Tabla 6.4 Diferencias de energía de los OMF para Al_x .

| Nanocúmulo | Δ Energía OMF (Hartrees*) |
|-----------------------------|--|
| Al | 0.06878 |
| Al_2 | 0.06212 |
| Al_3 | 0.07356 |
| Al_4 | 0.06000 |
| Al_5 | 0.08183 |
| Al_6 | 0.09509 |
| Al_7 | 0.07494 |
| Al_8 | 0.07719 |
| Al_9 | 0.08780 |
| Al_{10} | 0.06398 |
| Al_{11} | 0.07318 |
| Al_{12} | 0.07522 |
| Al_{13} | 0.10495 |
| Al_{14} | 0.07105 |
| Al_{15} | 0.07436 |
| Al_{16} | 0.06682 |
| Al_{17} | 0.05929 |
| Al_{18} | 0.06598 |
| Al_{19} | 0.06734 |
| Al_{20} | 0.07522 |



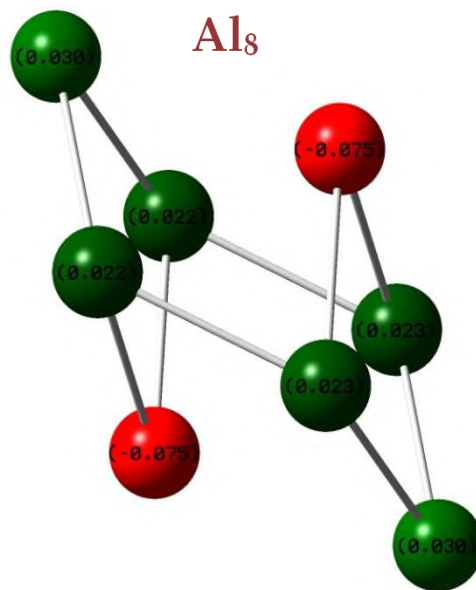


Figura 6.5 – Cargas de Mulliken de Al₄ a Al₈.

(No se aprecian todos los enlaces por error del software)

La distribución de cargas de Mulliken para los nanocúmulos Al a Al₃, es neutra. Mientras que para el resto, se observa que la distribución de las cargas es simétrica formando líneas o planos de cargas negativas y positivas, debido a la geometría y a la multiplicidad. Para Al₄(T), Al₆(T) y Al₈(S) la distribución es completamente simétrica, formando ejes positivos. En Al₅(D) y Al₇(D) al existir un número impar de átomos la distribución se ve alterada ligeramente. En Al₅, un átomo conserva una carga diferente y los otros forman parejas con cargas similares; mientras que en Al₇, hay dos grupos de átomos con cargas positiva (4 átomos) y negativa (3 átomos) para los átomos que conforman el nanocúmulo.

6.1.2 Nanocúmulos de B_y

Los nanocúmulos de B_y (Figura 6.7) presentan geometrías laminares planares (B a B₅, B₈) o semi planares (B₆ y B₇). La energía disminuye al aumentar la cantidad de

átomos adicionados, [Tabla 6.5](#). Ningunos de los nanocúmulos presenta frecuencias negativas. El boro es un elemento que presenta polimorfismo, se tiene que los arreglos en 3D son estables en bultos de boro pero las estructuras planares o cuasi planares son más estables en los nanocúmulos, como los resultados obtenidos en esta tesis. Además, comparando nuestros resultados con los reportados en la literatura, se observa que presentan las mismas geometrías reportadas por Drummond *et al* [71] mediante la teoría DFT (B3LYP) para nanocúmulos de boro (B-B₁₀) y de óxido de boro o por Seergeva *et al* mediante DFT (PBE) y espectros copia de fotoelectrones para los aniones de nanocúmulos de boro [72]. Aunque también existen trabajos sobre el estudio de la estabilidad de boro (B₈ -B₁₀₀) formando intencionalmmnte estructuras tetraédricas u octaédricas, se reporta que las energías de enlace para las estructuras tridimensionales de nanocúmulos pequeños (B₈, B₁₀, B₁₂ y B₁₄) son menos estables que para los nanocúmulos con mayor cantidad de boro [73].

Tabla 6.5 Valores energéticos de los nanocúmulos de B_y

| Nanocúmulo | Energía PBE (Hartrees*) | ZPE (Corrección del punto cero) | Ecorregida (Hartrees*) | ΔE (Hartrees*) |
|----------------|----------------------------|---------------------------------------|---------------------------|-------------------|
| B | -24.614231 | 0.000000 | -24.614231 | 0.000000 |
| B ₂ | -49.331191 | 0.002317 | -49.328874 | -0.100412 |
| B ₃ | -74.168395 | 0.007035 | -74.161360 | -0.318667 |
| B ₄ | -98.984359 | 0.012407 | -98.971952 | -0.515028 |
| B ₅ | -123.796631 | 0.015723 | -123.780908 | -0.709753 |
| B ₆ | -148.592750 | 0.022017 | -148.570733 | -0.885347 |
| B ₇ | -173.436478 | 0.026147 | -173.410331 | -1.110714 |
| B ₈ | -198.281582 | 0.030041 | -198.251541 | -1.337693 |
| B ₉ | -223.085885 | 0.032266 | -223.054220 | -1.526141 |

| | | | | |
|-----------------------|-------------|----------|-------------|-----------|
| B₁₀ | -247.916580 | 0.040516 | -247.876064 | -1.733754 |
| B₁₁ | -272.728912 | 0.042544 | -272.686368 | -1.929827 |
| B₁₂ | -297.571068 | 0.049214 | -297.521854 | -2.151082 |
| B₁₃ | -322.358174 | 0.050552 | -322.307622 | -2.322619 |
| B₁₄ | -347.177349 | 0.056348 | -347.121001 | -2.521767 |
| B₁₅ | -371.979385 | 0.059409 | -371.919976 | -2.706511 |
| B₁₆ | -396.792632 | 0.065447 | -396.727185 | -2.899489 |
| B₁₇ | -421.614862 | 0.068930 | -421.545932 | -3.104005 |

*1 Hartree = $4.359\ 744\ 17 \times 10^{-18}$ J = 2625.5 kJ/mol = 27.2114 eV

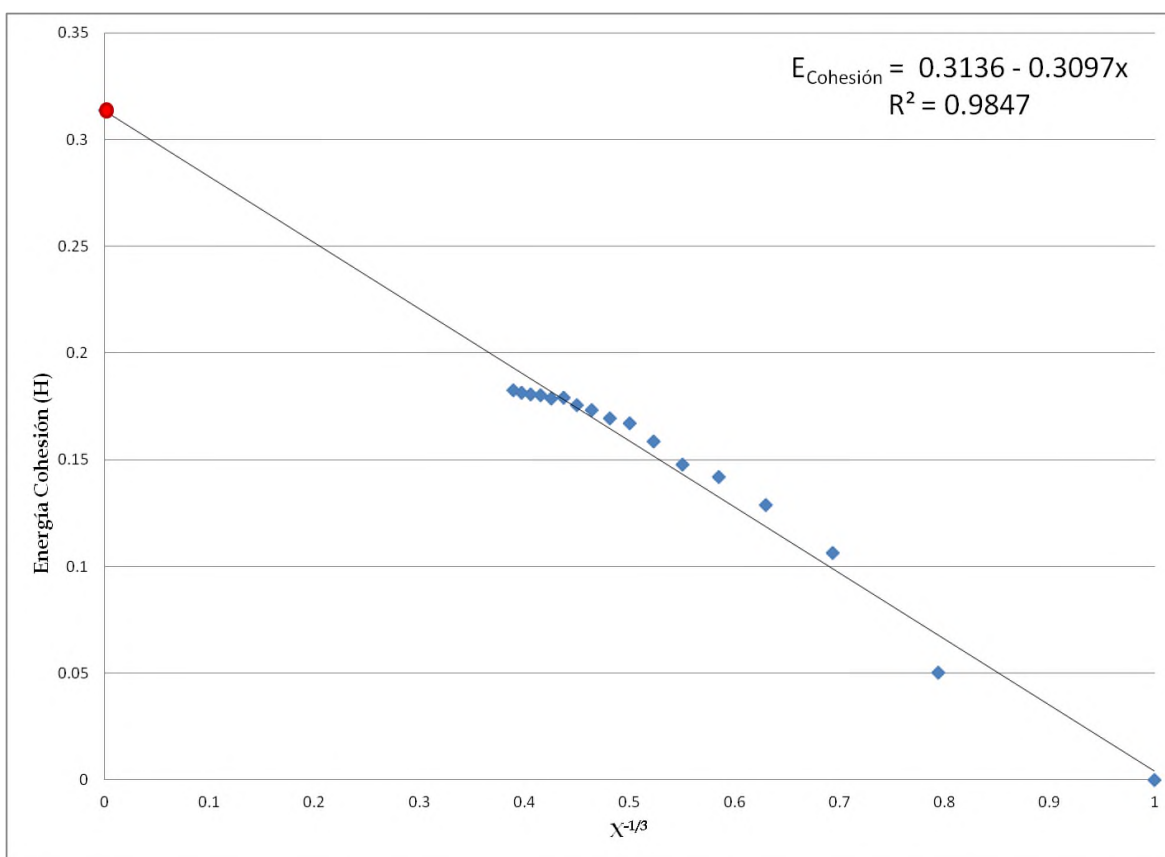


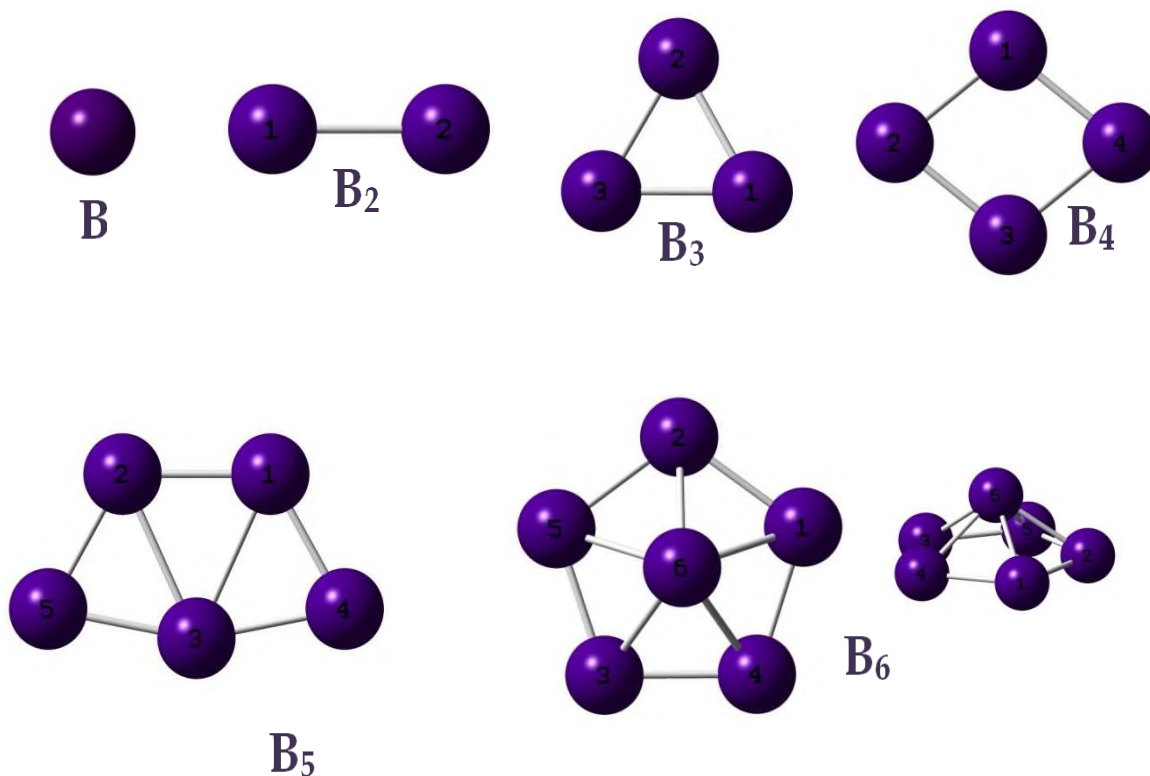
Figura 6.6 – Gráfica de la energía de los nanocúmulos de boro en función $1/X^{1/3}$. El punto rojo corresponde a la energía de cohesión (Valor extrapolado cuando X tiende al infinito).

La energía de cohesión de la [Figura 6.6](#) se calculó de la siguiente forma:

$$E_{\text{Cohesión}} = E_{\text{B}} - \frac{1}{X^{1/3}} E_{\text{By}}$$

Donde $E_{\text{Cohesión}}$ es la energía de cohesión de los clusters, E_{B} es la energía del boro y E_{By} es la energía de los clusters de boro [\[64\]](#).

Al igual que con los nanocúmulos de aluminio, los de boro se vuelven más estables al aumentar el número de átomos. Se espera que al aumentar la cantidad de átomos se mejore la energía de cohesión. La energía de cohesión del boro para este trabajo es de 0.3136 Hartrees (8.43 eV). Experimentalmente el valor de la energía de cohesión es de 5.81 eV [\[67\]](#).



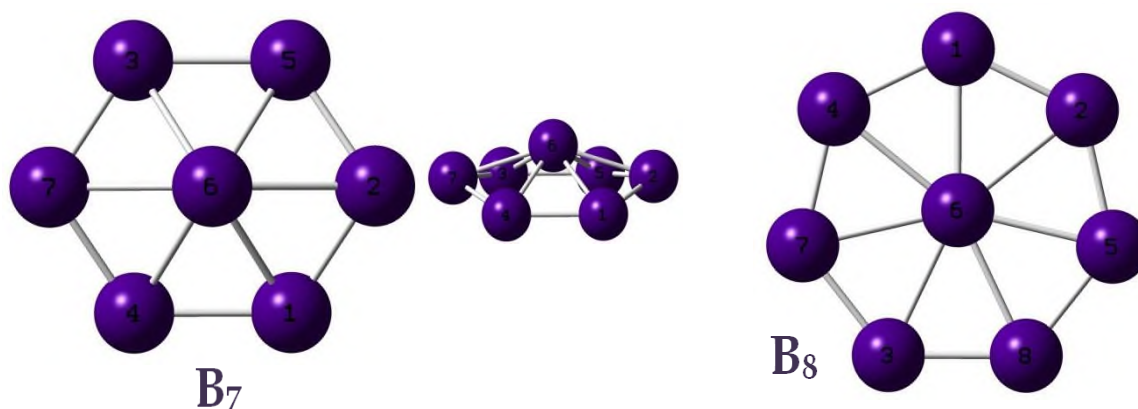


Figura 6.7 - Nanocúmulos de Boro, B a B₈.

La distancia interatómica, [Tabla 6.6](#), varía, pero se mantiene entre los valores de 1.54 y 2.0 Å. En B₂ la distancia de enlace es de 1.62 Å, cercano al valor experimental reportado: 1.59 Å [60, 62, 63]. En B₁₇ se observan distancias entre 1.60 y 1.87 Å, con un promedio de distancia de 1.69 Å.

Tabla 6.6 Distancias de enlace para los nanocúmulos B₂ a B₈ en Å.

| | B ₂ | B ₃ | B ₄ | B ₅ | B ₆ | B ₇ | B ₈ |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1-2 | 1.62 | 1.57 | 1.54 | 1.57 | 1.62 | 1.58 | 1.57 |
| 1-3 | | 1.57 | | 1.84 | | | |
| 1-4 | | | 1.54 | 1.58 | 1.62 | 1.63 | 1.57 |
| 1-6 | | | | | 1.68 | 1.71 | 1.81 |
| 2-3 | | 1.57 | 1.54 | 1.84 | | | |
| 2-5 | | | | 1.58 | 1.62 | 1.58 | 1.57 |
| 2-6 | | | | | 1.68 | 1.76 | 1.81 |
| 3-4 | | | 1.54 | 1.60 | 1.62 | | |
| 3-5 | | | | 1.60 | 1.62 | 1.63 | |
| 3-6 | | | | | 1.68 | 1.71 | 1.80 |
| 3-7 | | | | | | 1.58 | 1.57 |
| 3-8 | | | | | | | 1.57 |
| 4-6 | | | | | 1.68 | 1.71 | 1.81 |
| 4-7 | | | | | | 1.58 | 1.57 |
| 5-6 | | | | | 1.67 | 1.71 | 1.80 |
| 5-8 | | | | | | | 1.57 |
| 6-7 | | | | | | 1.76 | 1.81 |
| 6-8 | | | | | | | 1.80 |
| Promedio | 1.62 | 1.57 | 1.54 | 1.65 | 1.65 | 1.66 | 1.68 |

En la [Tabla 6.7](#) se muestran las multiplicidades más estables de B_{1-17} . Los nanocúmulos con número par de electrones presentan estados de singulete, excepto para B_2 y B_8 , que son tripletes. Los nanocúmulos con número impar de electrones se comportan como dobletes. No se reportó ningún cuadruplete.

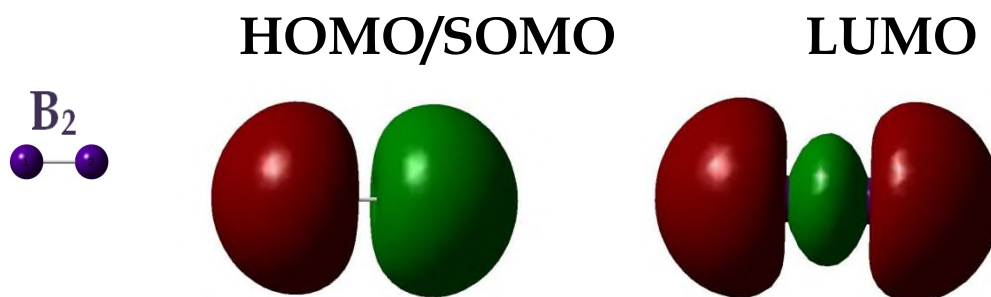
Tabla 6.7 Multiplicidades estables de los nanocúmulos B_y

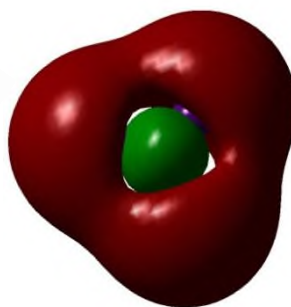
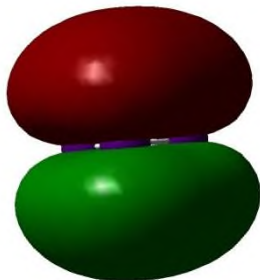
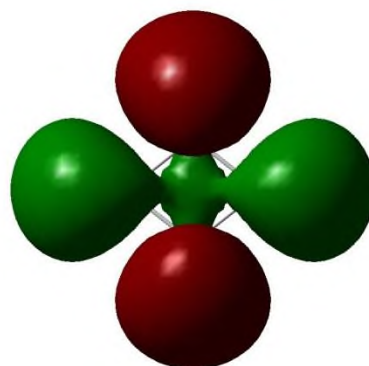
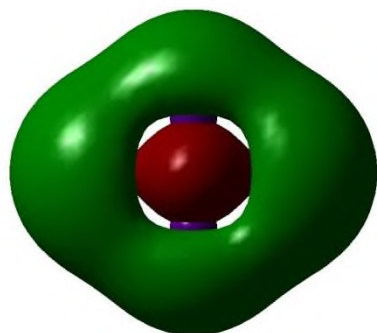
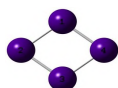
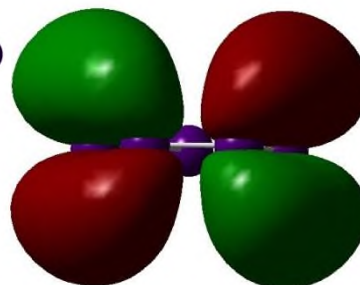
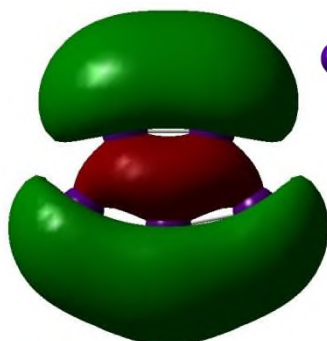
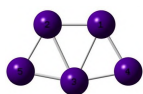
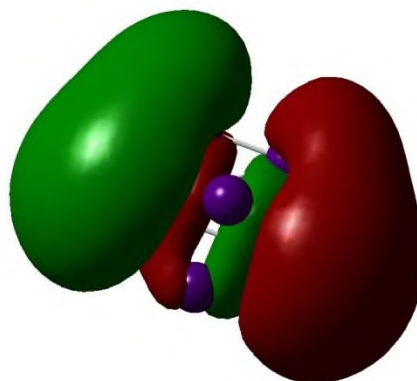
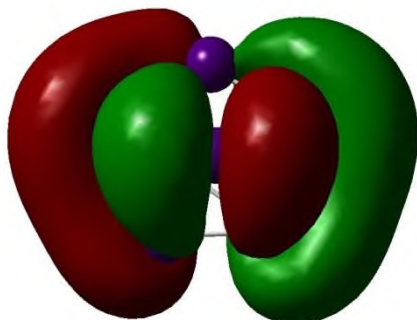
| Nanocúmulo | Multiplicidad | $\Delta E_{\text{estados}}^*$ | Nanocúmulo | Multiplicidad | $\Delta E_{\text{estados}}^*$ |
|------------|---------------|-------------------------------|------------|---------------|-------------------------------|
| B | Doblete | -0.118709 | B_{11} | Doblete | -0.058920 |
| B_2 | Triplete | 0.039350 | B_{12} | Singulete | -0.073279 |
| B_3 | Doblete | -0.043591 | B_{13} | Doblete | -0.063104 |
| B_4 | Singulete | -0.034606 | B_{14} | Singulete | -0.028938 |
| B_5 | Doblete | -0.056950 | B_{15} | Doblete | -0.018783 |
| B_6 | Singulete | -0.006700 | B_{16} | Singulete | -0.008635 |
| B_7 | Doblete | -0.038224 | B_{17} | Doblete | -0.032287 |
| B_8 | Triplete | 0.024932 | | | |
| B_9 | Doblete | -0.099544 | | | |
| B_{10} | Singulete | -0.047061 | | | |

Para #e⁻ par $\Delta E_{\text{estados}}^ = E_{\text{Singulete}} - E_{\text{Triplete}}$

Para #e⁻ impar $\Delta E_{\text{estados}}^* = E_{\text{Doblete}} - E_{\text{Cuadruplete}}$

En la [Figura 6.8](#) se muestran los orbitales moleculares de los nanocúmulos B_{1-8} .



B_3  B_4  B_5  B_6 

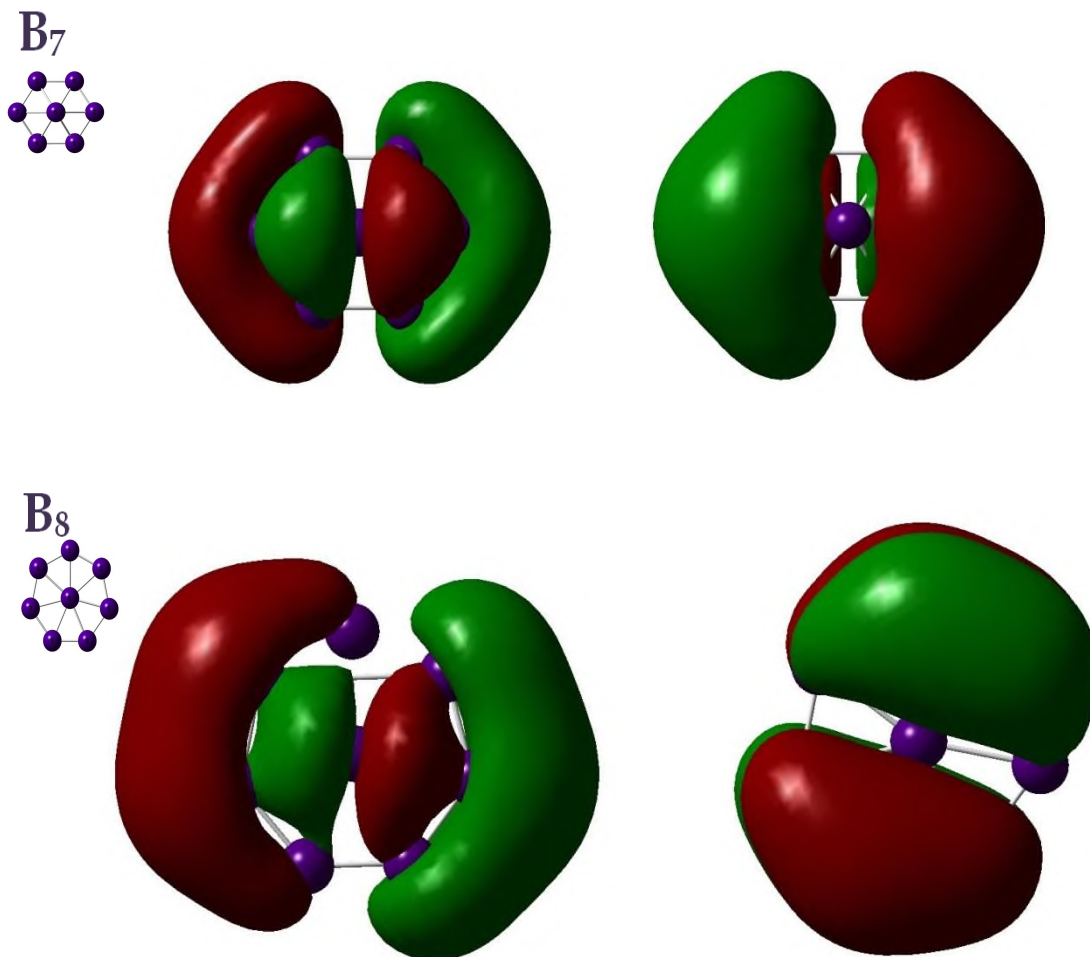


Figura 6.8 - OM, B a B₈. A la izquierda se representa la geometría de cada nanocúmulo para una mayor claridad de la dirección espacial de la molécula. Los colores rojo y verde representan las diferentes fases en las funciones de onda.

En B₂ la adición nucleofílica ocurriría sobre cualquiera de los dos átomos de boro, mientras que la adición electrofílica ocurriría en la dirección perpendicular al enlace B-B. En el nanocúmulo B₃, la adición nucleofílica podría llevarse a cabo por arriba o por abajo del plano de los enlaces boro-boro y la adición electrofílica se llevaría en dirección radial al plano. En el B₄, la adición nucleofílica tendría lugar sobre los enlaces y átomos de boro en el plano y la electrofílica (también sobre el plano) sólo sobre los átomos de boro. En B₅, la adición nucleofílica se llevaría a cabo de forma paralela al plano de los enlaces boro-boro y la adición electrofílica por arriba o por abajo del plano de los enlaces boro-boro. En B₆ a B₈, la

adición nucleofílica y electrofílica se llevarían a cabo simétricamente sobre los átomos de boro; en la nucleofílica sobre el plano, mientras que en la electrofílica además se extendería por arriba y por abajo del plano.

La mayor diferencia de energía corresponde a un triplete (B_8) y la menor a un doblete (B_{15}), contrario a lo obtenido en esta tesis para los nanocúmulos de aluminio. Aunque no se observa un comportamiento constante de incremento o disminución, los valores se encuentran entre 0.077 y 0.152 Hartrees. La mayor diferencia de energía ocurre con un triplete (B_8), correspondiente a un nanocúmulo muy simétrico.

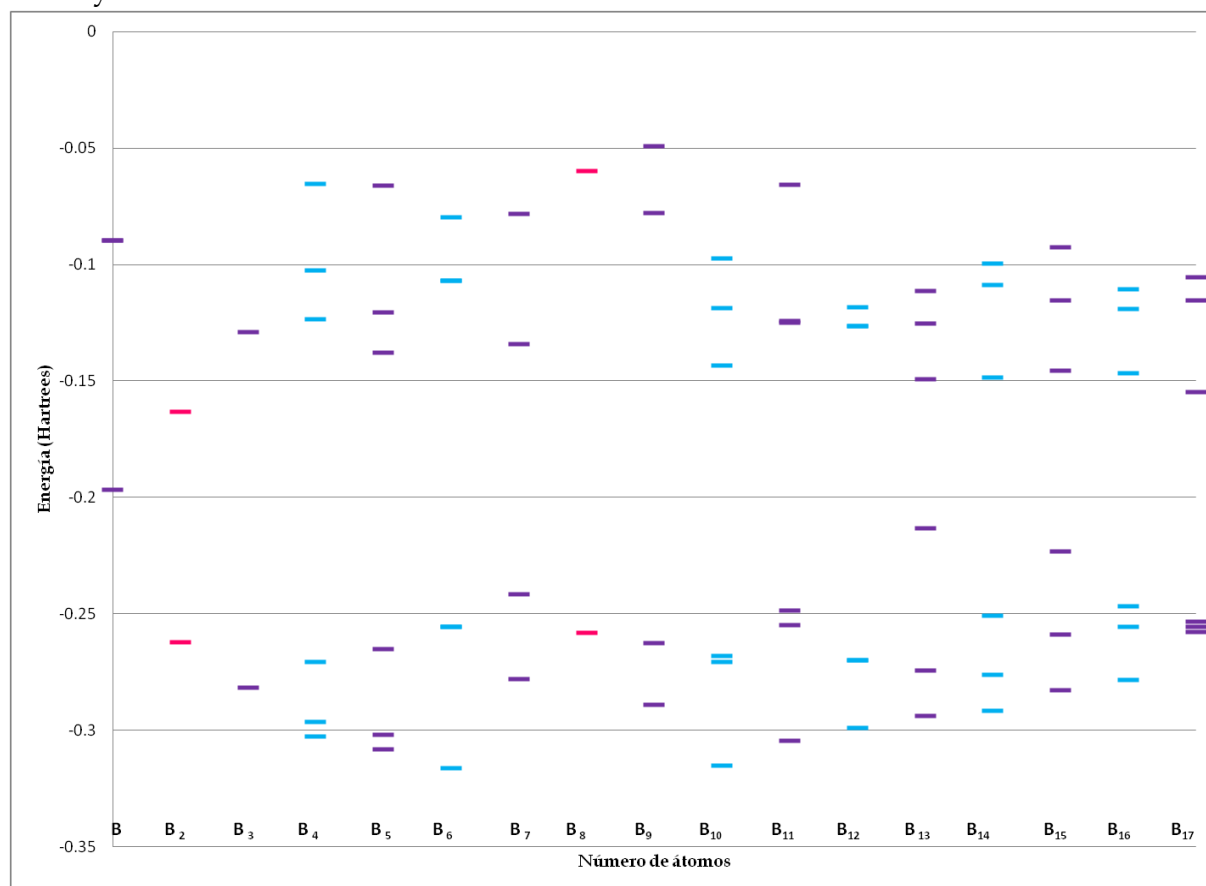


Figura 6.9 - Energías de los orbitales moleculares para B_y .

En la [Figura 6.9](#), se representan las energías de los OM según el número de átomos en los nanocúmulos para los nanocúmulos de B_y . Las diferentes multiplicidades son representados con colores: Doblete en morado; triplete en rosa y singulete en azul.

Tabla 6.8 Diferencias de los OMF para B_y

| Nanocúmulo | Δ Energía OMF (Hartrees*) |
|-----------------------|-------------------------------------|
| B | 0.10701 |
| B₂ | 0.09895 |
| B₃ | 0.15254 |
| B₄ | 0.14694 |
| B₅ | 0.12736 |
| B₆ | 0.14833 |
| B₇ | 0.1075 |
| B₈ | 0.19833 |
| B₉ | 0.18453 |
| B₁₀ | 0.12477 |
| B₁₁ | 0.12377 |
| B₁₂ | 0.14319 |
| B₁₃ | 0.06395 |
| B₁₄ | 0.10241 |
| B₁₅ | 0.07743 |
| B₁₆ | 0.10009 |
| B₁₇ | 0.09874 |

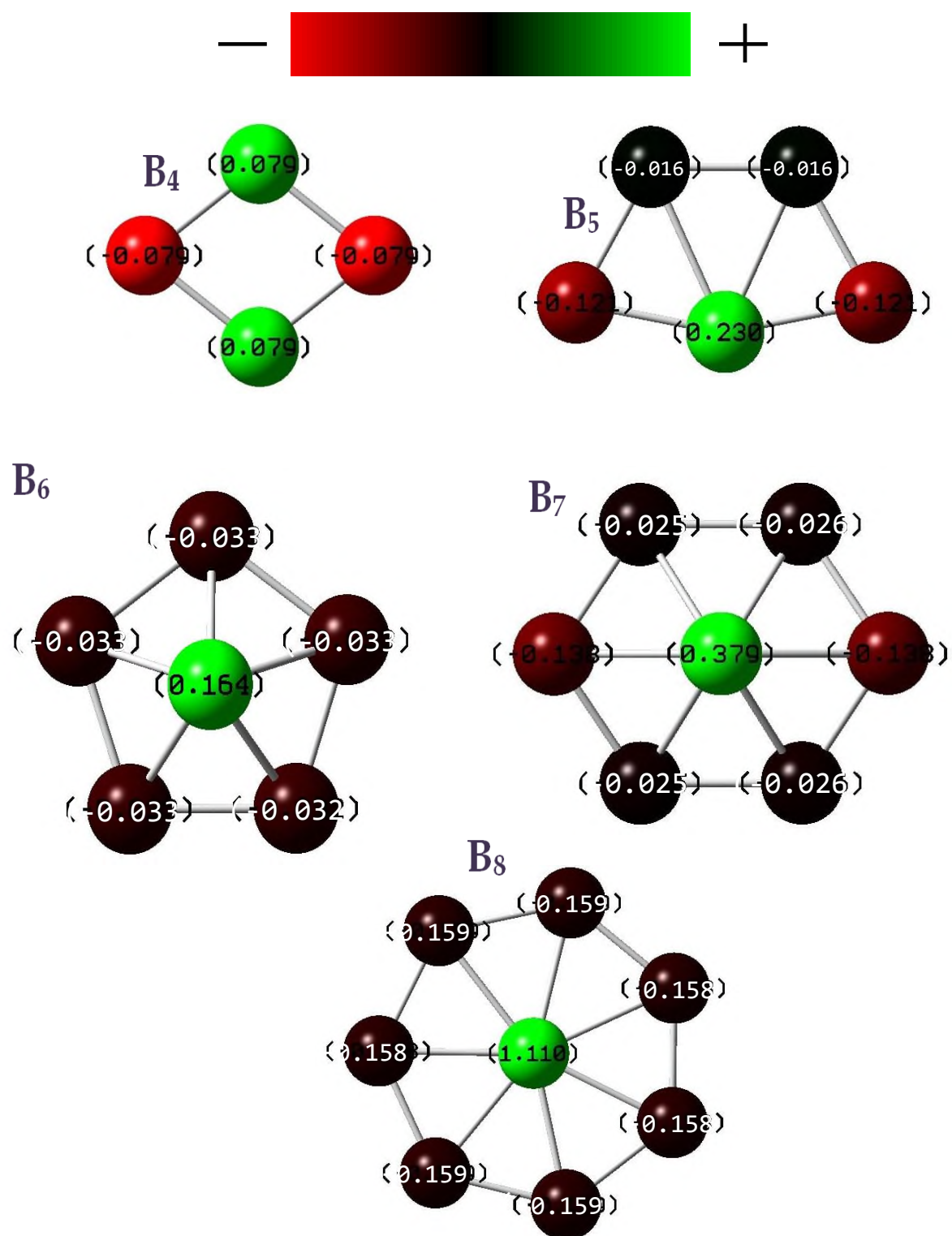


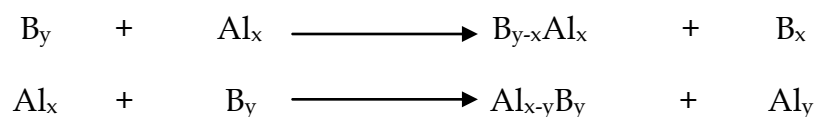
Figura 6.10 - Cargas de Mulliken para B₄ a B₈.

Las distribuciones de cargas para los nanocúmulos B a B₃, son neutras. La distribución de cargas es muy simétrica y solo se ve alterada en los nanocúmulos con número de átomos impar (B₅ y B₇). Los átomos centrales presentan una distribución de carga positiva mientras que los externos negativa.

Debido a que la geometría de los nanocúmulos de Al_x y B_y es diferente, su distribución de cargas también lo es. En los nanocúmulos con número de átomos 4 y 5, los ángulos de valencia son diferentes (Al₄ 54.3°; B₄ 76.4° y Al₅ 65.7,65.9°; B₅ 70.8°) dando origen a una distribución contraria de las cargas para los nanocúmulos de Al₄, B₄ y Al₅, B₅ (que en principio parecen conservar igual geometría).

6.1.3 Nanocúmulos Bielementales

La construcción de los nanocúmulos bielementales Al_xB_y, B_yAl_x (x+y ≤ 2-8), se realizó partiendo de los nanocúmulos más estables de Al_x y B_y de acuerdo con la siguientes reacciones:



Debido a que la energías de formación de los nanocúmulos de Al_xB_y son menores a las de los nanocúmulos de B_yAl_x (Figura 6.11), la adsorción de hidrógeno molecular se realizó en los nanocúmulos de la serie Al_xB_y, por ser éstos los más estables (Figura 6.12). También se llevó a cabo la adsorción de H₂ en los nanocúmulos con un 100% de Al, Al₈ y 100% de B, B₈.

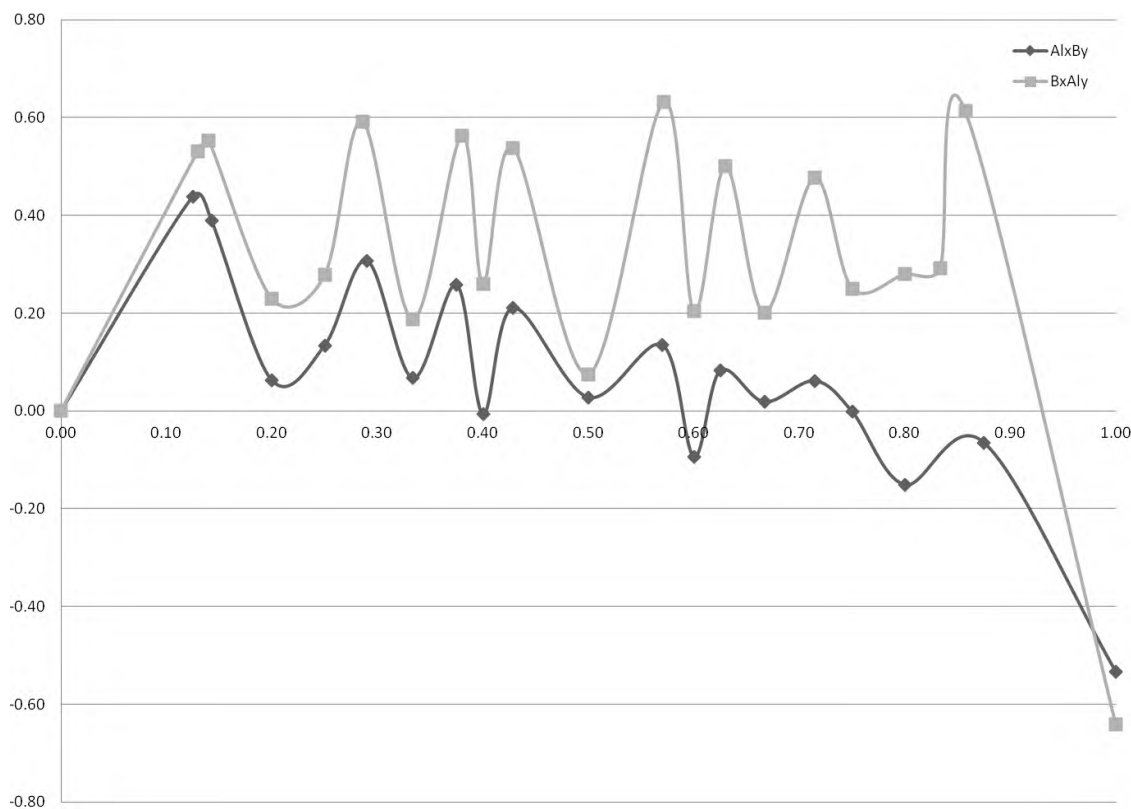
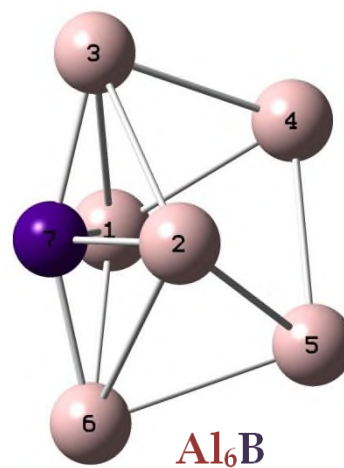
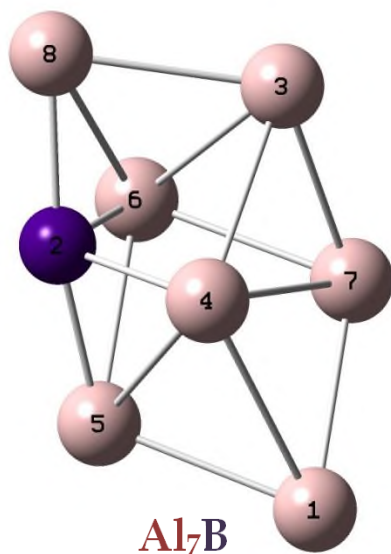


Figura 6.11 - Energías de formación de nanocúmulos de Al_xB_y y B_xAl_y

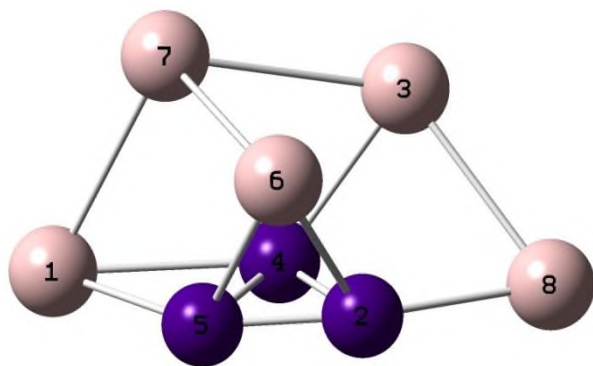
Tabla 6.9 Porcentajes de B y Al en los nanocúmulos.

| Nanocúmulos | %B | %Al |
|-------------|-------|-------|
| Al_7B | 0.125 | 0.875 |
| Al_6B | 0.140 | 0.860 |
| Al_4B | 0.200 | 0.800 |
| Al_3B | 0.250 | 0.750 |
| Al_5B_2 | 0.290 | 0.710 |
| Al_2B | 0.333 | 0.667 |
| Al_5B_3 | 0.375 | 0.625 |
| Al_3B_2 | 0.400 | 0.600 |
| Al_4B_3 | 0.429 | 0.571 |
| AlB | 0.500 | 0.500 |
| Al_3B_4 | 0.570 | 0.430 |
| Al_2B_3 | 0.600 | 0.400 |
| Al_3B_5 | 0.625 | 0.375 |
| Al_2B_4 | 0.667 | 0.333 |
| Al_2B_5 | 0.714 | 0.286 |
| Al_2B_6 | 0.750 | 0.250 |

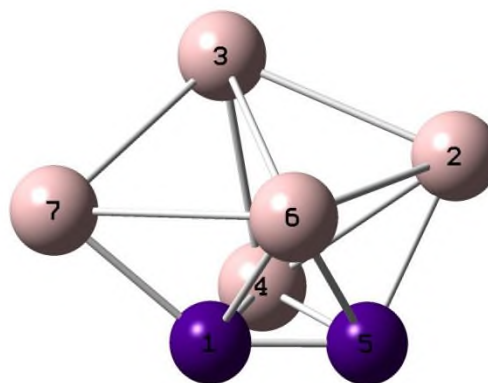
| | | |
|---------|-------|-------|
| AlB_4 | 0.800 | 0.200 |
| AlB_7 | 0.875 | 0.125 |

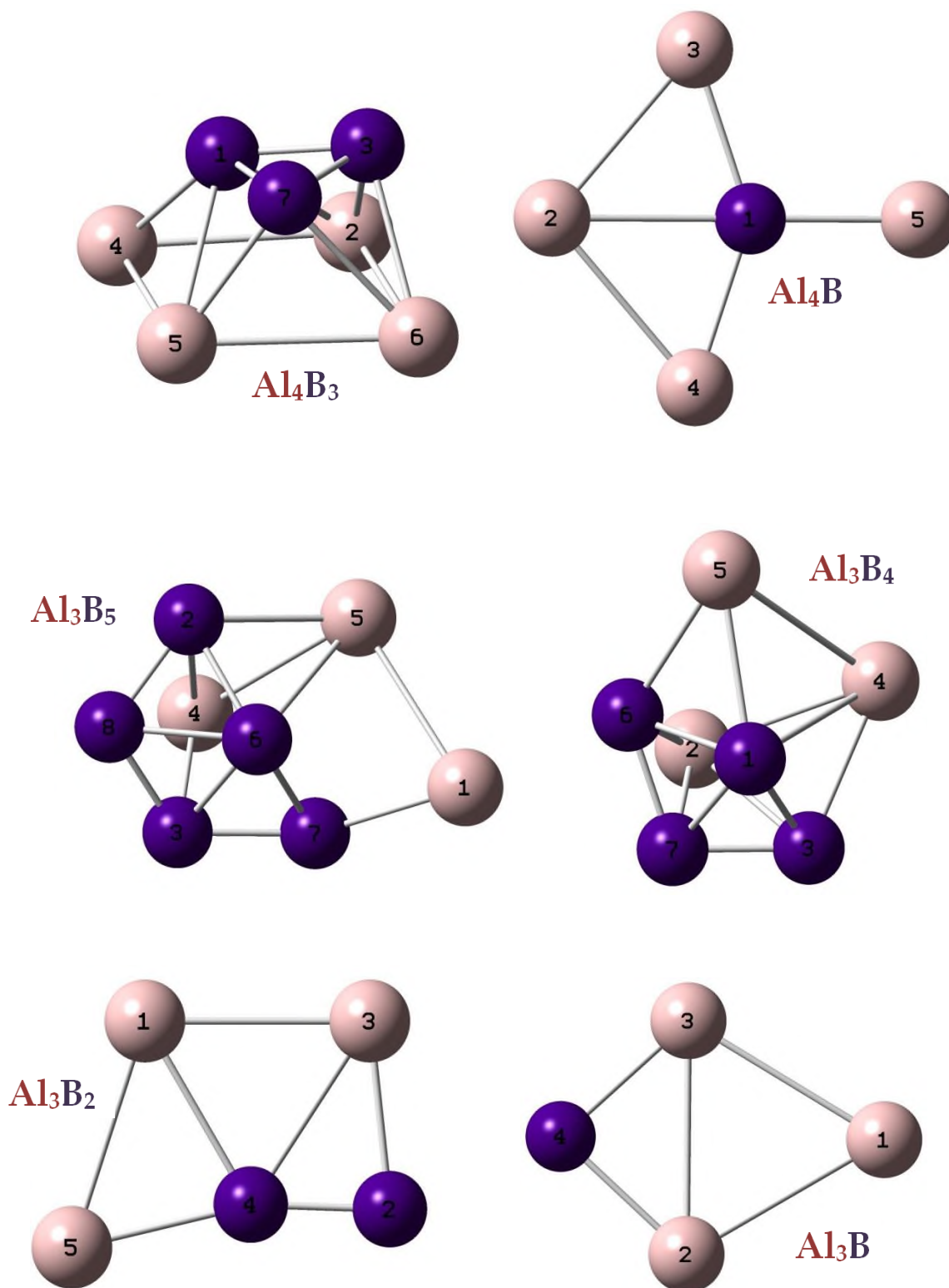


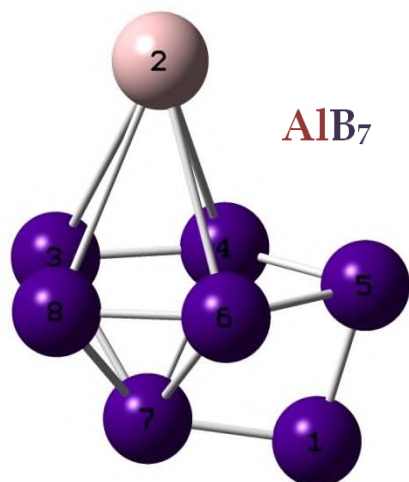
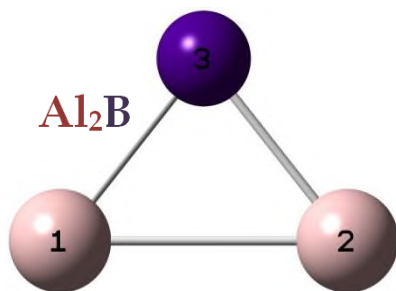
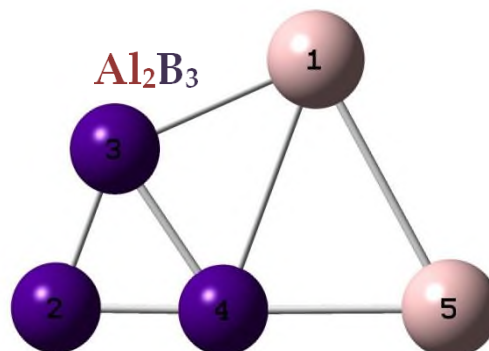
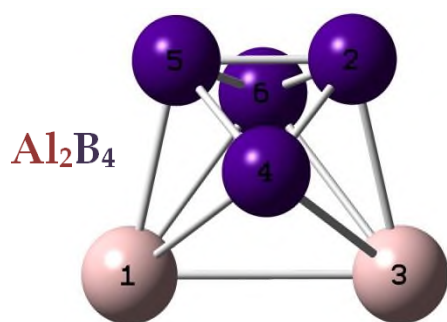
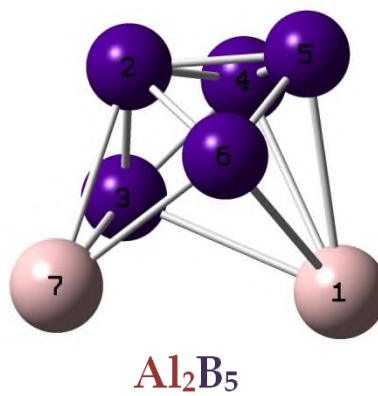
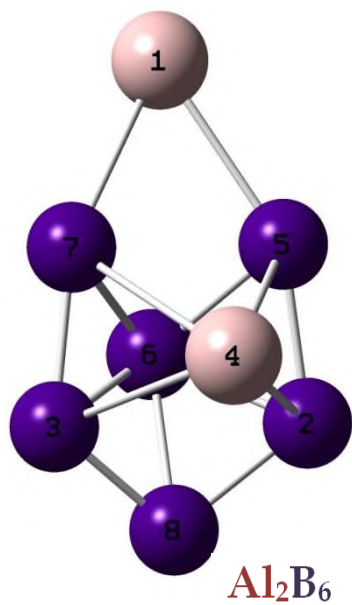
Al_5B_3



Al_5B_2







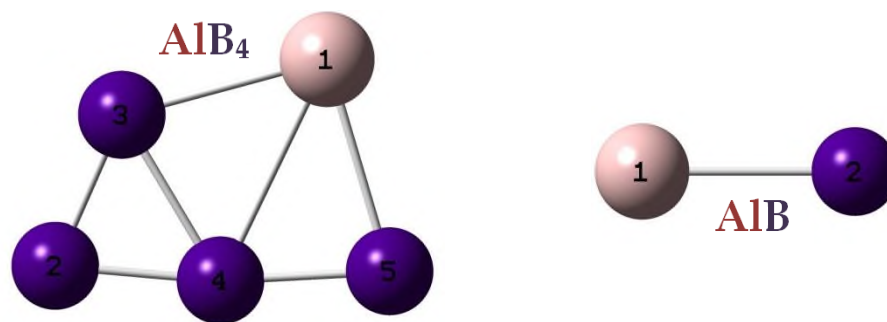


Figura 6.12 - Nanocúmulos estables Al_xB_y

La geometría de los nanocúmulos Al_xB_y varía de la siguiente forma:

- * Al_7B que parte de Al_8 conserva una geometría similar al nanocúmulo original.
- * Al_6B que parte de Al_7 , el intercambio de un átomo de Al por B origina la desaparición del enlace entre los átomos de Al No. 4 y No. 2, al enlazarse el B con el Al No. 2 cambiando la geometría del nanocúmulo.
- * Al_4B no presenta la geometría trapecoide del Al_5 .
- * Al_3B_2 , Al_2B_3 y AlB_4 continúan formando trapecoides como el Al_5 .
- * Al_3B forma un romboedro como Al_4 , pero con ángulos de valencia diferentes entre Al-B-Al y Al-Al-Al.
- * Al_2B forma una estructura trigonal como Al_3 .
- * AlB conserva su linealidad.
- * Los nanocúmulos con mayor contenido de B: Al_5B_3 , Al_5B_2 , Al_4B_3 , Al_3B_5 , Al_3B_4 , Al_2B_6 , Al_2B_5 , Al_2B_4 , Al_2B_7 son los que cambian más su geometría con respecto al nanocúmulo de aluminio inicial.

Tabla 6.10 Distancias de enlace para los nanocúmulos Al_xB_y .

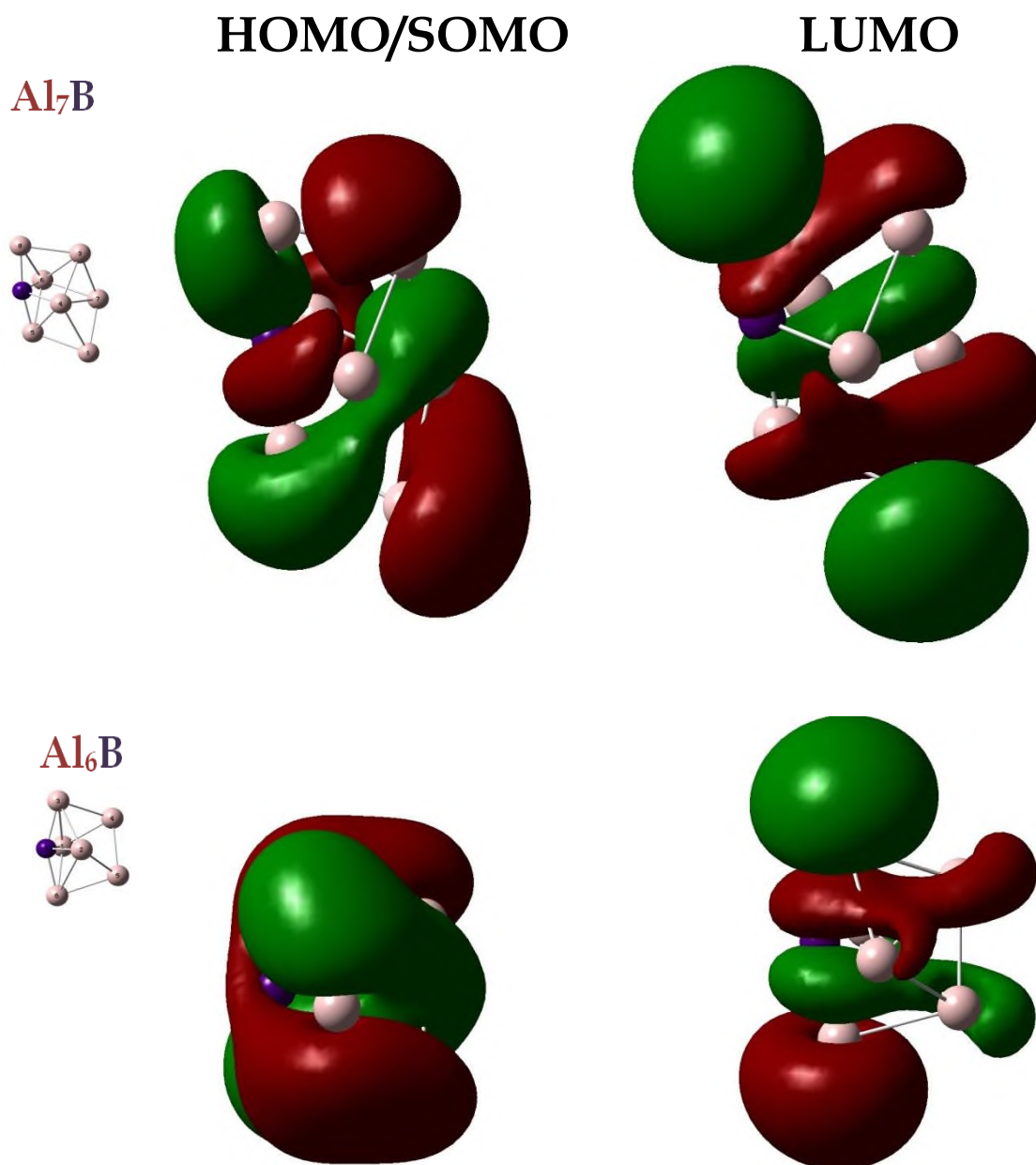
| | Al_7B | Al_6B | Al_5B_3 | Al_5B_2 | Al_4B_3 | Al_4B | Al_3B_5 | Al_3B_4 | Al_3B_2 |
|------------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|---------|-----------|-----------|-----------|
| 1-2 | | | | | 2.34 | 2.35 | | | |
| 1-3 | | 2.99 | | | 1.65 | 2.07 | | 1.67 | 2.51 |
| 1-4 | 2.88 | 2.50 | 2.30 | 2.13 | 2.13 | 2.07 | | 2.33 | 2.32 |
| 1-5 | 2.55 | | 2.06 | 1.60 | 2.34 | 2.00 | 2.52 | 2.16 | 2.59 |

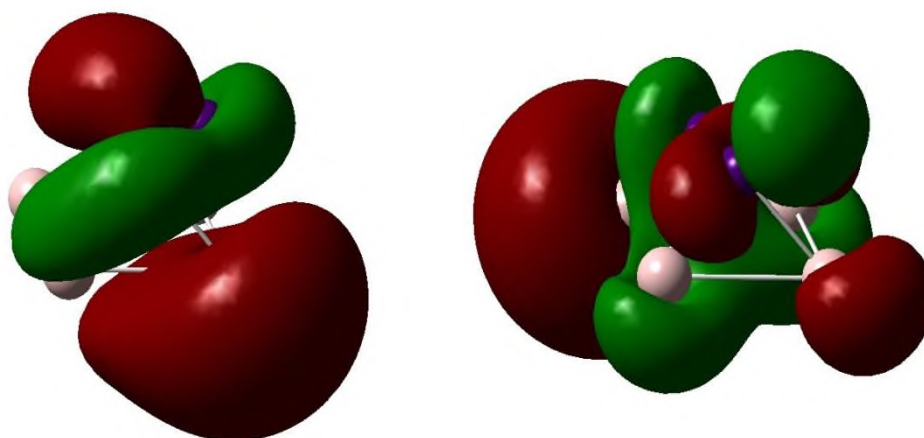
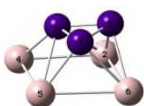
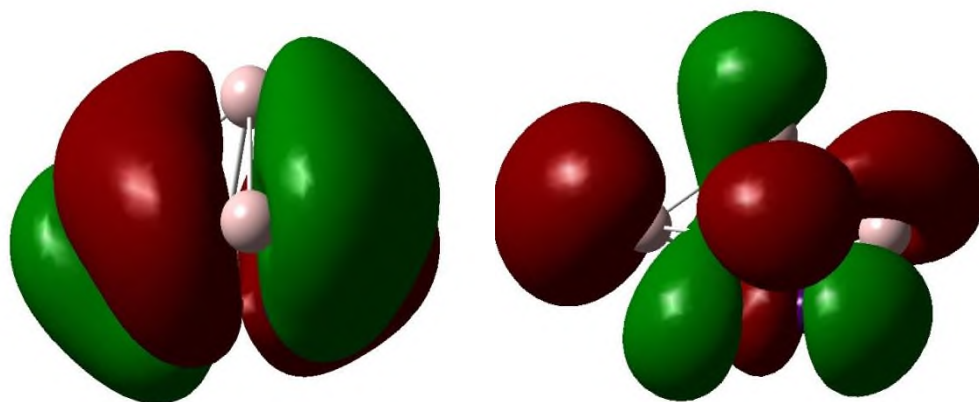
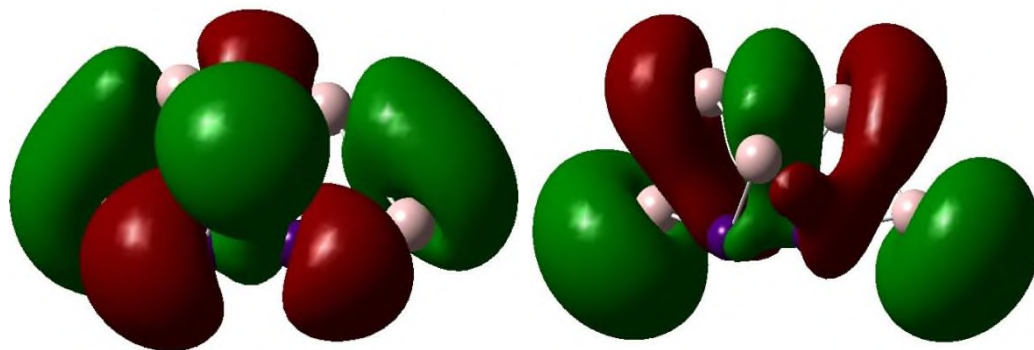
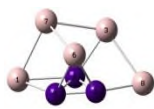
| | | | | | | | | | |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1-6 | | 2.64 | | 2.17 | | | | 1.73 | |
| 1-7 | 2.60 | 2.13 | 2.51 | 2.11 | 1.65 | | 2.04 | 1.71 | |
| 2-3 | | 2.64 | | 2.64 | 2.09 | 2.59 | | | 2.05 |
| 2-4 | 2.12 | | 1.69 | 2.89 | 2.66 | 2.59 | 2.48 | 2.69 | 1.55 |
| 2-5 | 2.09 | 2.55 | 1.63 | 2.07 | | | 2.13 | | |
| 2-6 | 2.20 | 2.99 | 2.20 | 2.56 | 2.72 | | 1.68 | 2.26 | |
| 2-7 | | 2.13 | | | | | | 2.25 | |
| 2-8 | 2.08 | | 2.05 | | | | 1.56 | | |
| 3-4 | 2.60 | 2.61 | 2.12 | 2.57 | | | 2.25 | 2.10 | 2.39 |
| 3-6 | 2.97 | | | 3.03 | 2.26 | | 1.72 | | |
| 3-7 | 2.56 | 2.10 | 2.56 | 2.66 | 1.60 | | 1.63 | 1.58 | |
| 3-8 | 2.51 | | 2.50 | | | | 1.58 | | |
| 4-5 | 2.69 | 2.58 | 1.68 | 2.1 | 2.66 | | 2.68 | 2.64 | 2.05 |
| 4-7 | 2.81 | | 2.45 | | | | | | |
| 5-6 | 2.67 | 2.61 | 2.23 | 2.28 | 2.71 | | 2.22 | 2.09 | |
| 5-7 | | | | | 2.09 | | | | |
| 6-7 | 2.62 | 2.10 | 2.69 | 2.68 | 2.26 | | 1.71 | 1.61 | |
| 6-8 | 3.04 | | | | | | 1.78 | | |

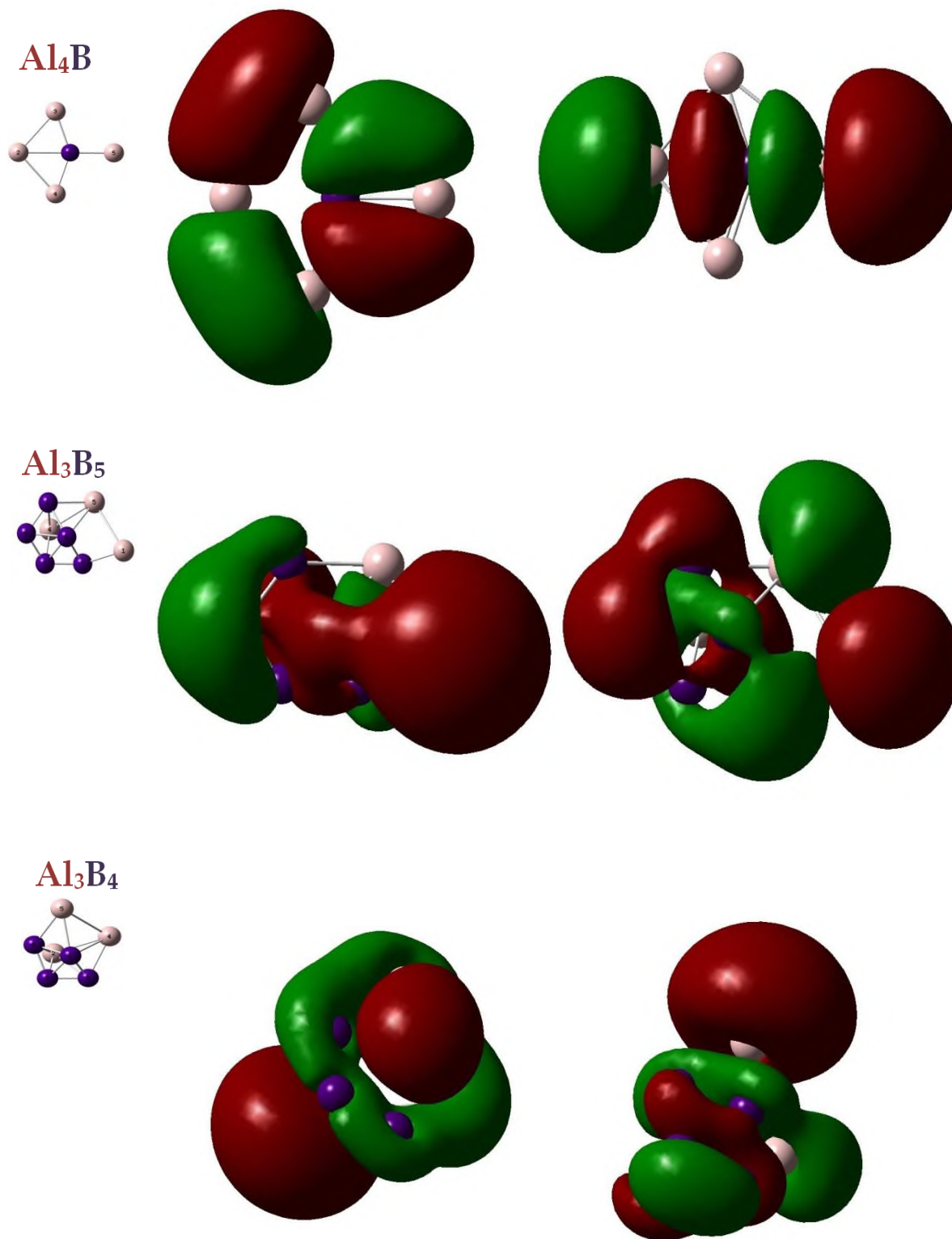
| | Al ₃ B | Al ₂ B ₆ | Al ₂ B ₅ | Al ₂ B ₄ | Al ₂ B ₃ | Al ₂ B | AIB ₇ | AIB ₄ | AIB |
|-----|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------------------|------|
| 1-2 | 2.69 | | | | | 2.53 | | | 2.03 |
| 1-3 | 2.70 | | 2.36 | 2.53 | 2.02 | 2.02 | | 2.02 | |
| 1-4 | | | 2.37 | 2.23 | 2.44 | | | 2.32 | |
| 1-5 | | 2.04 | 2.37 | 2.10 | 2.59 | | 1.57 | 2.09 | |
| 1-6 | | | 2.36 | 2.21 | | | | | |
| 1-7 | | 2.04 | | | | | 1.59 | | |
| 2-3 | 2.74 | | 1.70 | 2.10 | 1.55 | 2.02 | 2.49 | 1.56 | |
| 2-4 | 2.03 | 2.32 | 1.72 | 1.62 | 1.54 | | 2.44 | 1.57 | |
| 2-5 | | 1.65 | 1.72 | 1.65 | | | | | |
| 2-6 | | 1.70 | 1.70 | 1.62 | | | 2.44 | | |
| 2-7 | | | 2.29 | | | | | | |
| 2-8 | | 1.58 | | | | | 2.49 | | |
| 3-4 | 2.03 | 2.32 | 1.62 | 2.21 | 1.78 | | 1.59 | 1.82 | |
| 3-6 | | 1.71 | | 2.23 | | | | | |
| 3-7 | | 1.65 | 2.10 | | | | 1.74 | | |
| 3-8 | | 1.58 | | | | | 1.58 | | |
| 4-5 | | 2.39 | 1.57 | 1.62 | 2.09 | | 1.64 | 1.61 | |
| 4-7 | | 2.39 | | | | | 1.80 | | |
| 5-6 | | 1.72 | 1.62 | 1.62 | | | 1.64 | | |
| 6-7 | | 1.72 | 2.10 | | | | 1.80 | | |
| 6-8 | | 1.76 | | | | | 1.59 | | |
| 7-8 | | | | | | | 1.74 | | |

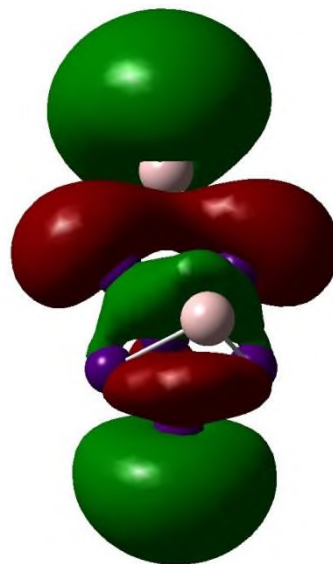
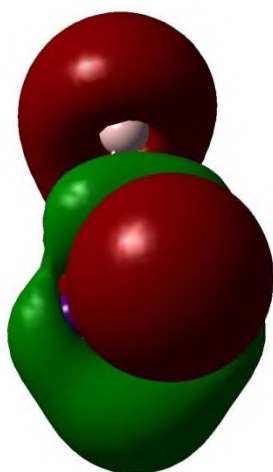
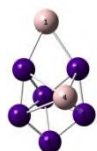
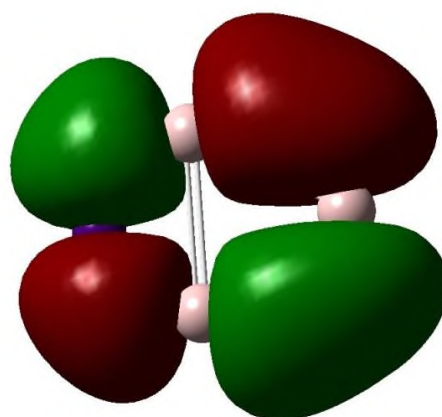
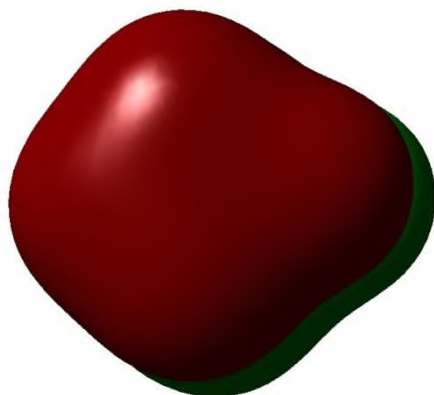
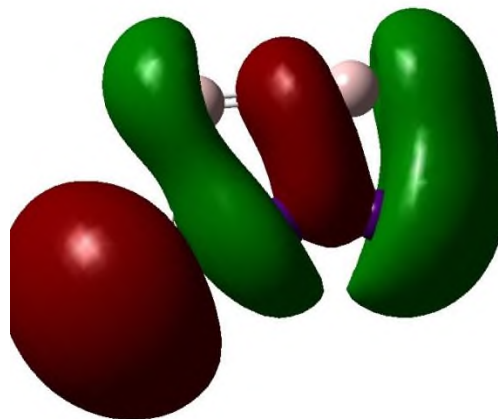
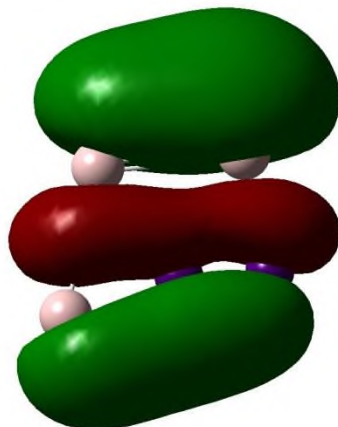
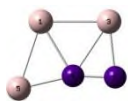
Las distancias de enlaces reales de los nanocúmulos Al_xB_y son: Al-Al (rosa) menores a 3.0 Å, B-B (morado) menores a 2.0 Å y para Al_xB_y entre 2.0 y 2.5 Å, como se aprecia en la [Tabla 6.10](#).

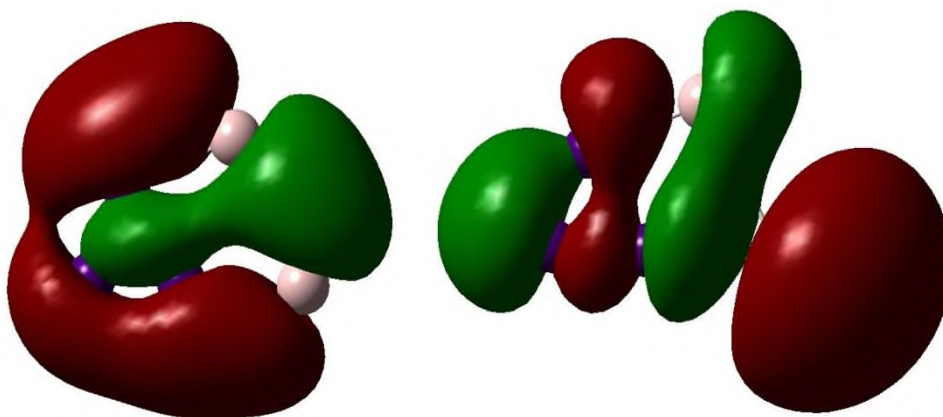
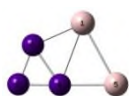
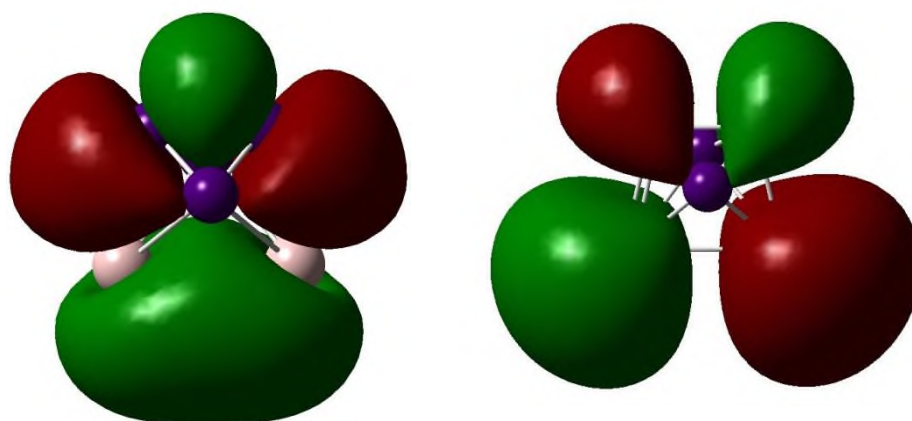
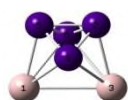
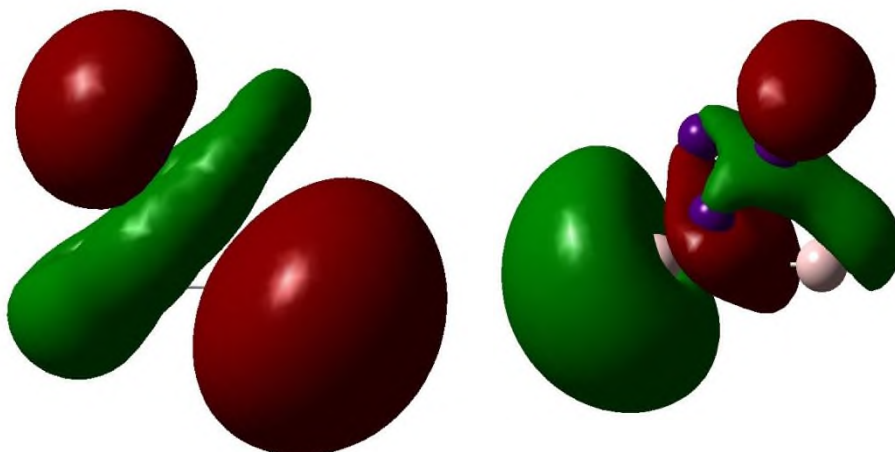
Se determinó que los nanocúmulos bielementales que partían de los nanocúmulos de Al_x son más estables que los nanocúmulos de B_y , ya que poseen una energía de formación menor.

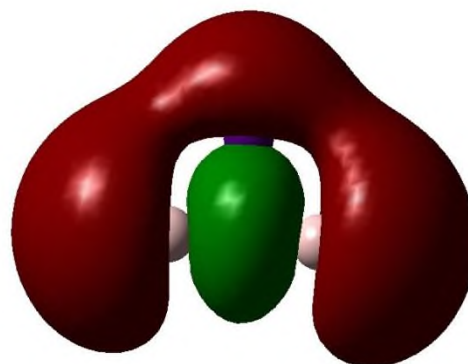
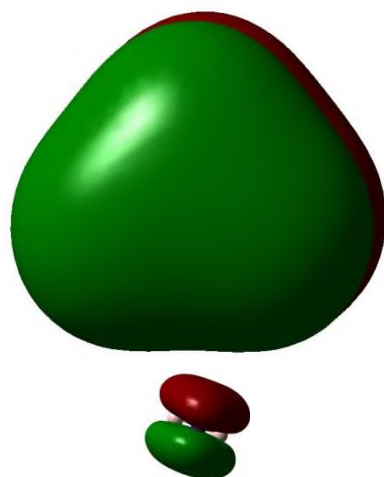
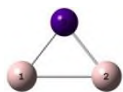
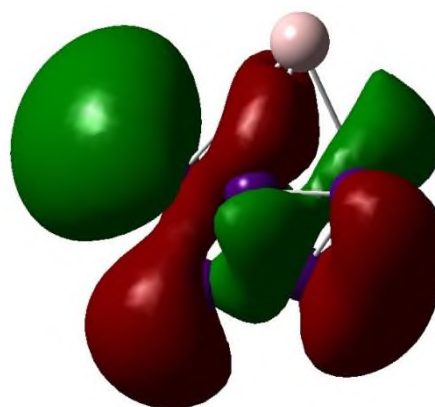
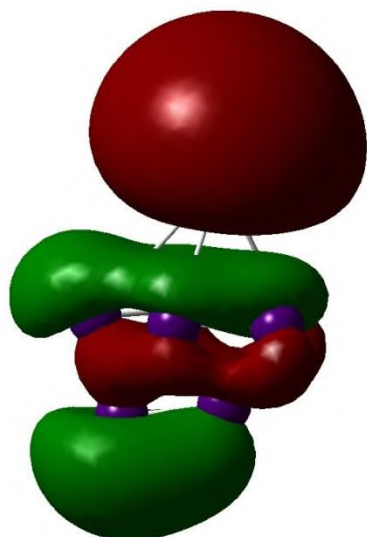
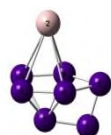
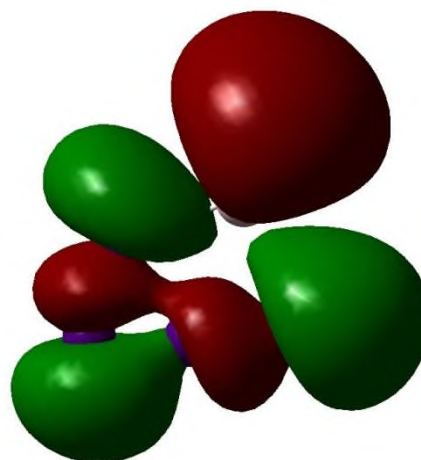
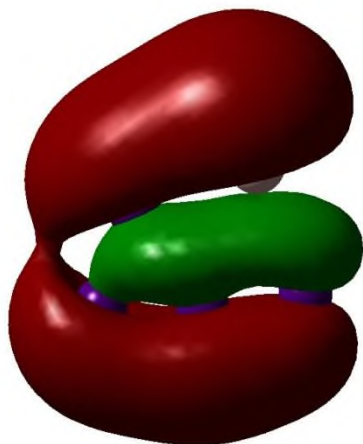
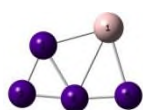










Al_2B  AlB_7  AlB_4 

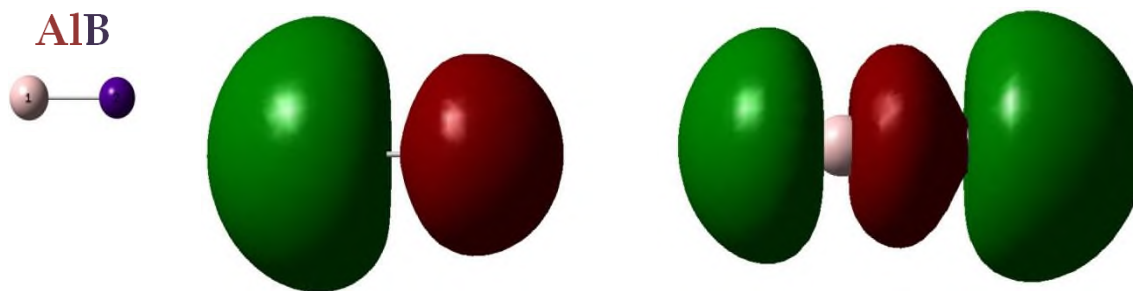


Figura 6.13 - OM, Al_xB_y . A la izquierda se representa la geometría de cada nanocúmulo para una mayor claridad de la dirección espacial de la molécula. Los colores rojo y verde representan las diferentes fases en las funciones de onda.

La adición nucleofílica y electrofílica se da de la siguiente forma:

*En Al_7B la adición nucleofílica y electrofílica se darían sobre los enlaces extremos y centrales de la molécula, sin ser envolvente.

* En Al_6B la adición nucleofílica se presentaría de casi envolvente para la molécula mientras que la electrofílica ocurriría principalmente sobre el extremo con el boro.

*En Al_5B_3 , las adiciones nucleofílica y electrofílica se darían sobre los enlaces de Al-Al y Al-B sobre el plano.

* En Al_5B_2 y Al_4B_3 , la adición nucleofílica se daría arriba, abajo y en el plano sobre los enlaces y átomos, mientras que la electrofílica se daría principalmente sobre los enlaces.

* En Al_4B la adición nucleofílica se llevaría a cabo sobre el plano sobre los enlaces y la adición electrofílica también sobre los enlaces, pero en sentido contrario a la nucleofílica.

*En Al_3B_5 las adiciones nucleofílica y electrofílica se llevarían a cabo sobre el plano en los enlaces y en los átomos.

*En Al_3B_4 las adiciones nucleofílica y electrofílica se llevarían a cabo sobre el plano en los enlaces.

*En Al_3B_2 la adición nucleofílica se daría paralela a los enlaces y la electrofílica perpendicular a los enlaces.

* En Al_3B la adición nucleofílica podría llevarse a cabo por arriba o por abajo del plano de los enlaces y la adición electrofílica se llevaría sobre el plano.

*En Al_2B_6 la adición nucleofílica tendría lugar sobre toda la molécula y la electrofílica mayoritariamente sobre los enlaces.

*En Al_2B_5 la adición nucleofílica ocurriría sobre los átomos mientras que en la electrofílica principalmente sobre los enlaces.

* En Al_2B_4 las adiciones se darían sobre los enlaces y átomos. Sin embargo la nucleofílica favorecería más a los átomos centrales de boro.

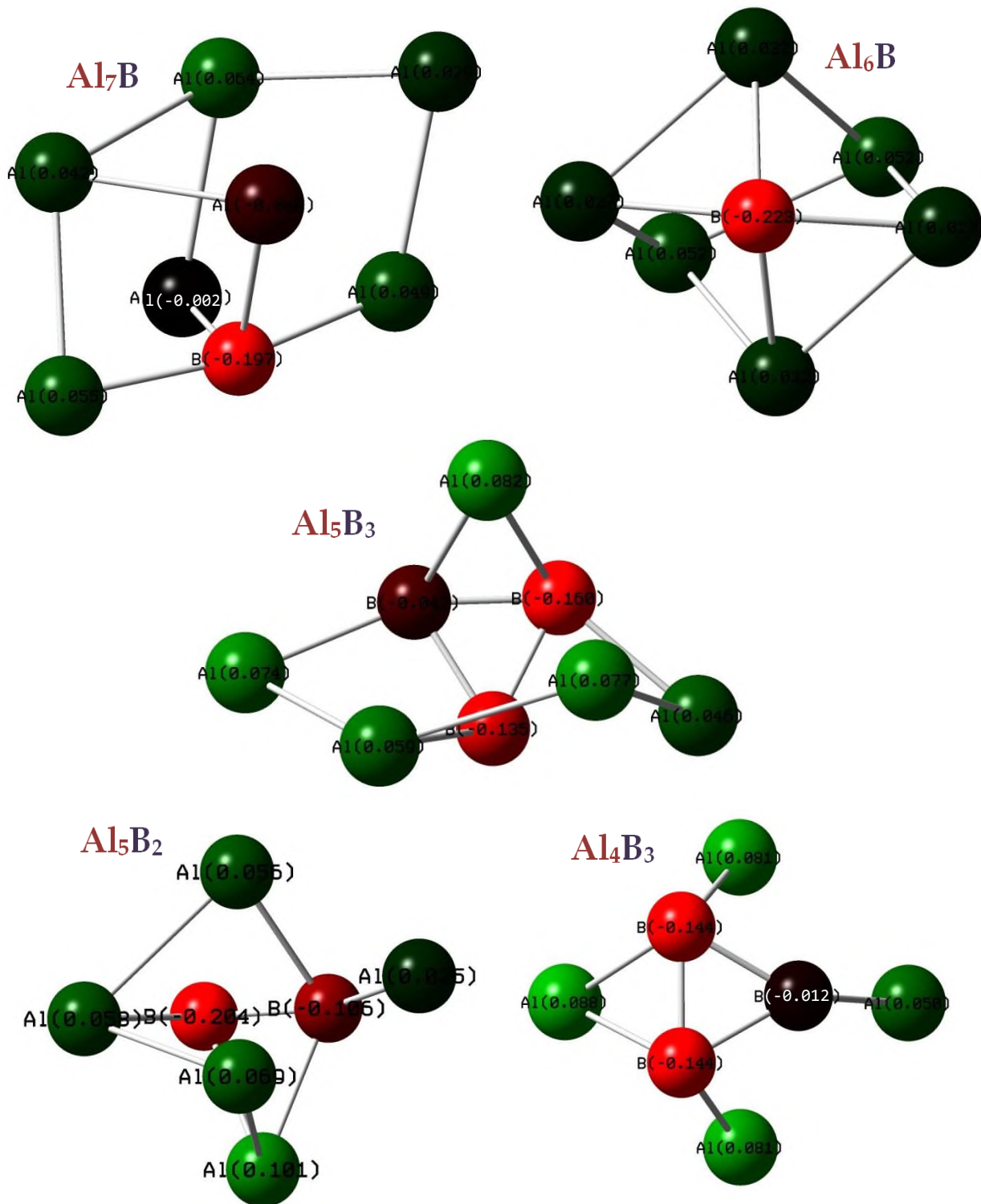
*En Al_2B_3 la adición nucleofílica se daría perpendicular a los enlaces y la electrofílica paralela a ellos.

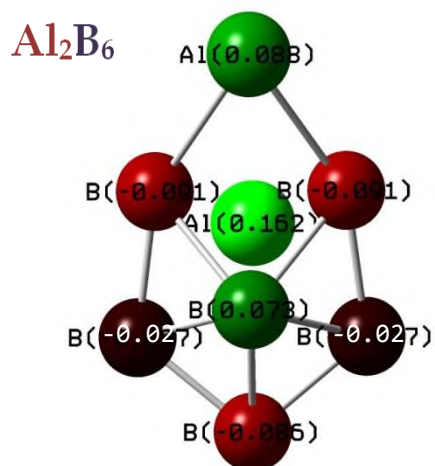
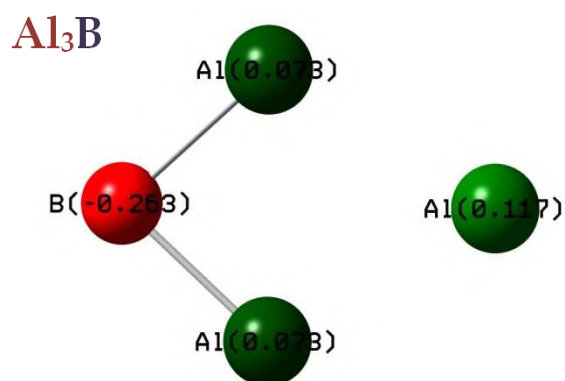
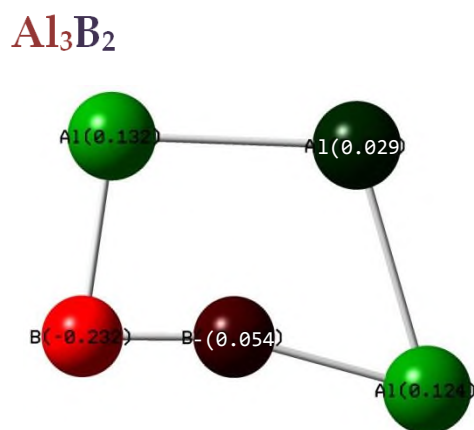
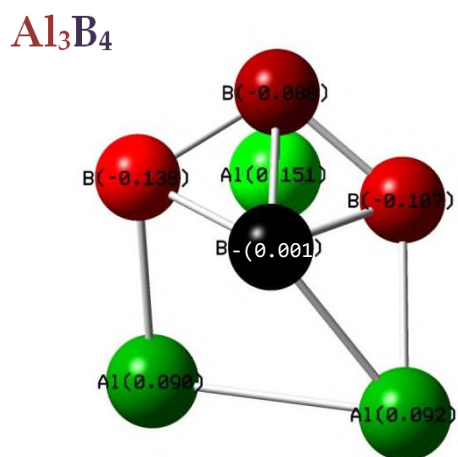
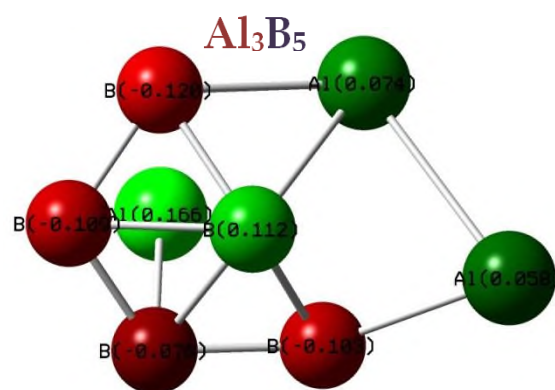
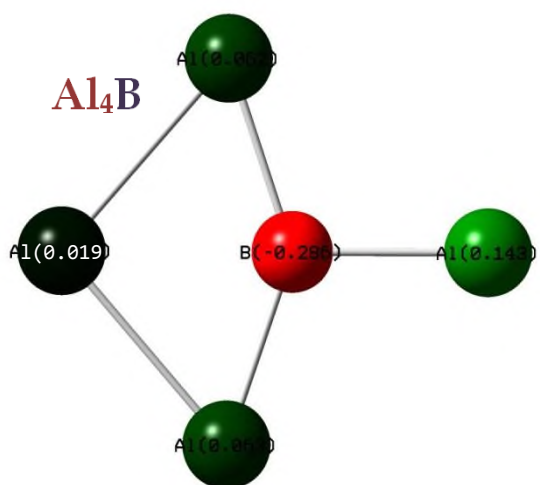
*En Al_2B adición nucleofílica podría llevarse a cabo por arriba o por abajo del plano de los enlaces, mientras que la adición electrofílica se llevaría sobre el plano en los enlaces.

*En AlB_7 la adición nucleofílica ocurriría sobre los enlaces y el átomo de aluminio, mientras que la electrofílica sobre los átomos de boro y los enlaces.

*En AlB_4 la adición nucleofílica ocurriría perpendicular a los enlaces y la electrofílica sobre los átomos.

*En AlB la adición nucleofílica se daría sobre los átomos y la electrofílica sobre el enlace y en los extremos.





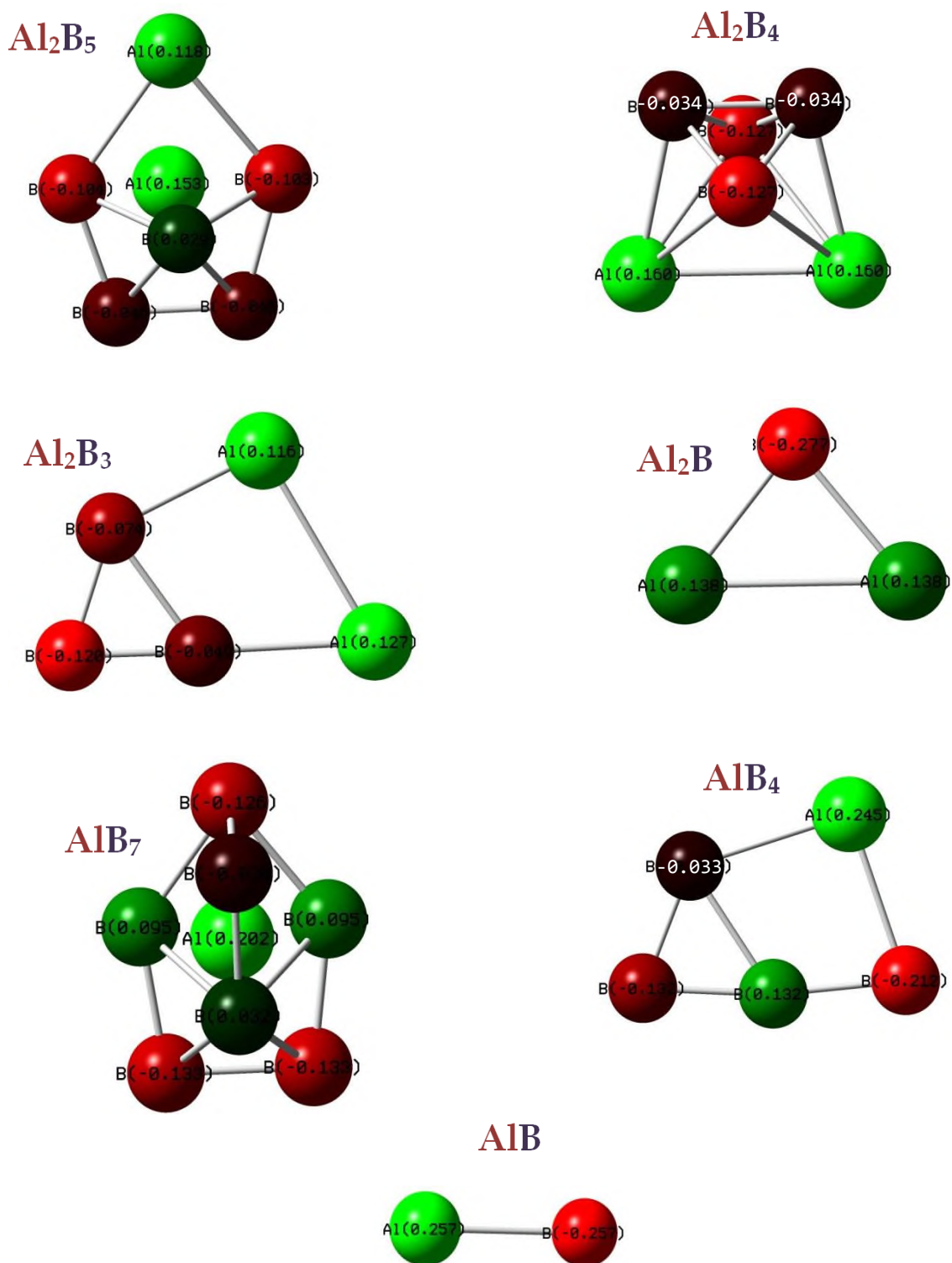


Figura 6.14 - Cargas de Al_xB_y.

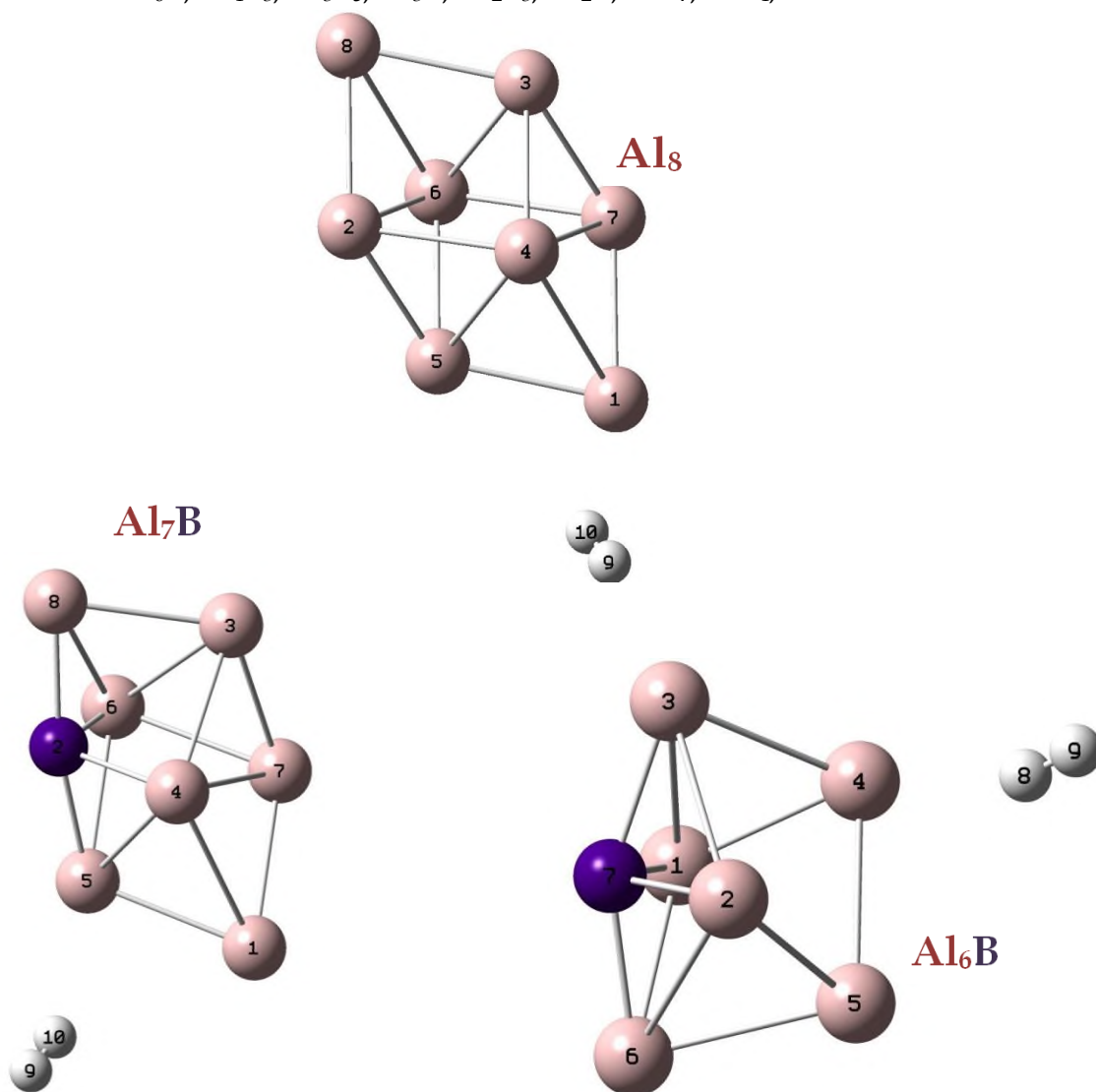
De acuerdo con la [Figura 6.14](#), en los nanocúmulos de Al_xB_y la distribución de carga positiva corresponde a los átomos de aluminio, mientras que la negativa a los de boro.

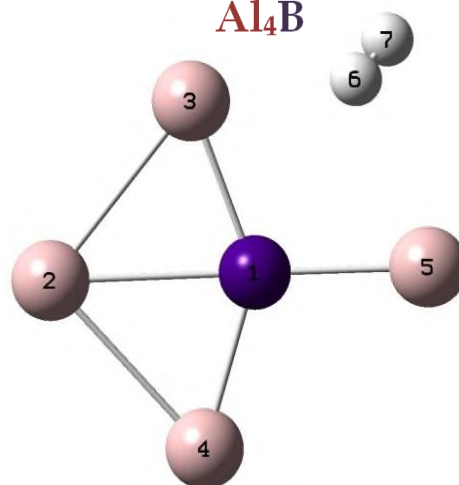
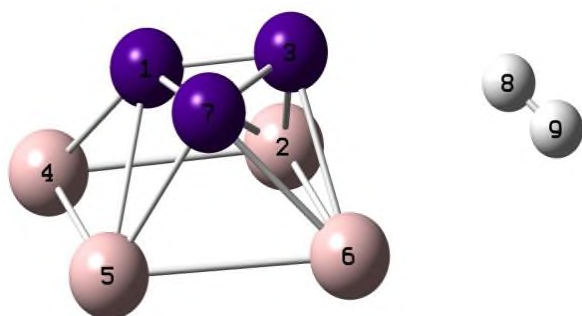
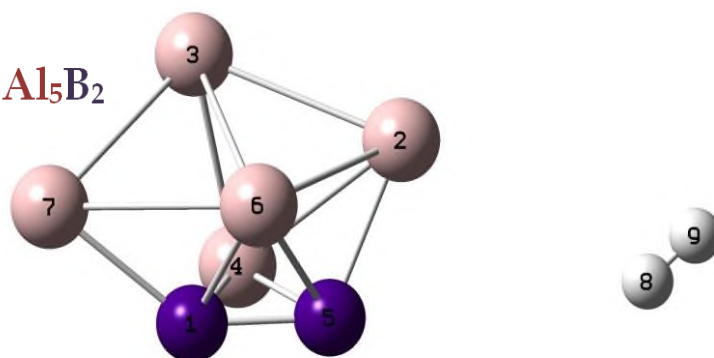
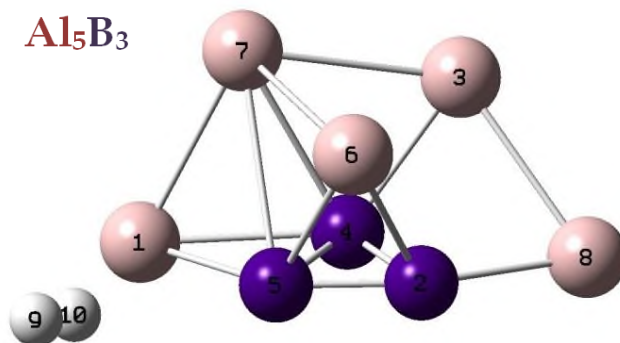
6.1.4 Adsorción de Hidrógeno

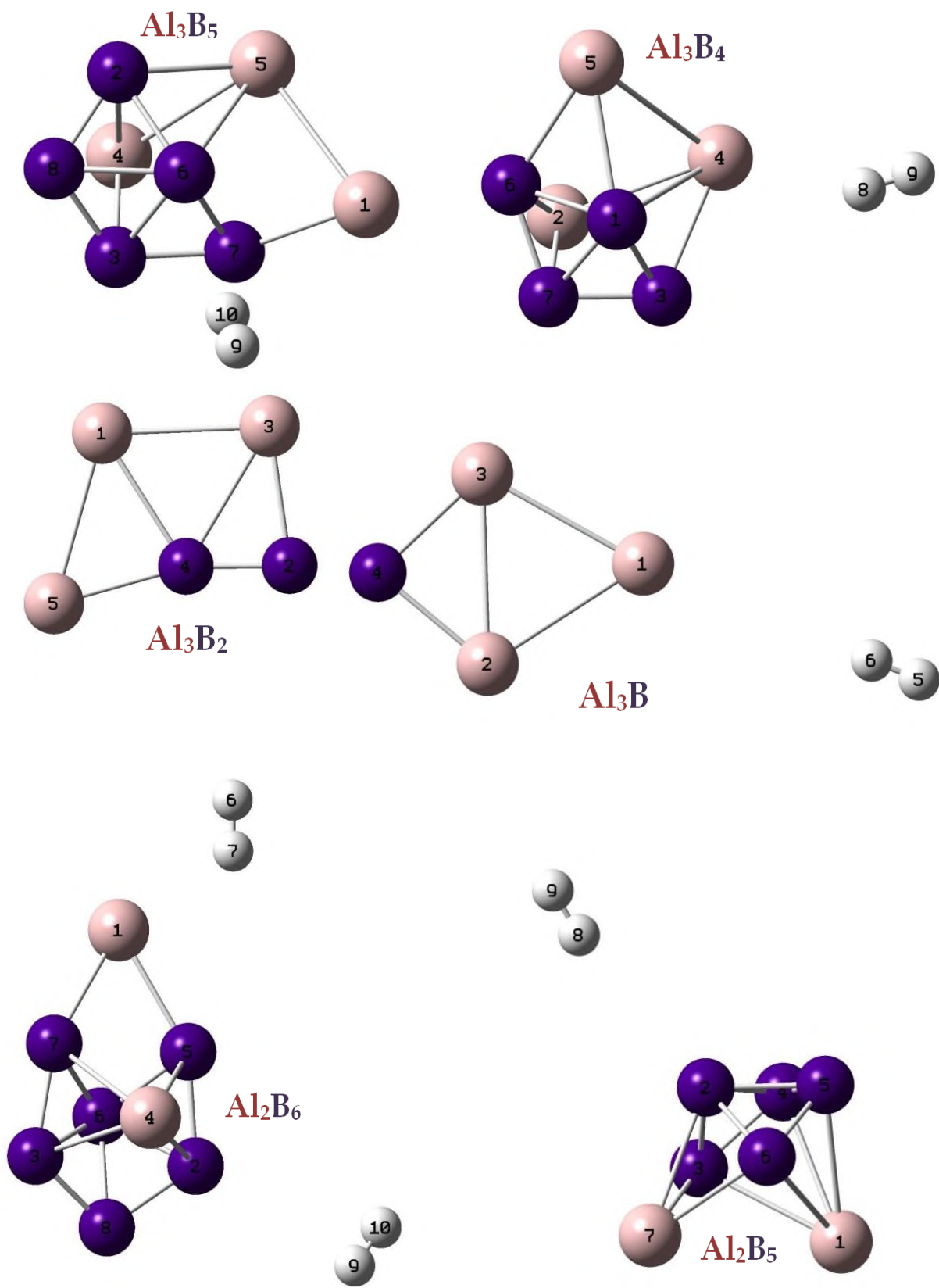
De acuerdo a la dirección del acercamiento de una molécula de hidrógeno, se puede decir que la adición nucleofílica y electrofílica se da de la siguiente forma:

Nucleofílica: Al_7B , Al_5B_3 , Al_5B_2 , Al_4B , Al_3B_4 , Al_3B_2 , Al_2B_6 , Al_2B_5 , Al_2B_4

Electrofílica: Al_6B , Al_4B_3 , Al_3B_5 , Al_3B , Al_2B_3 , Al_2B , AlB_7 , AlB_4 , AlB







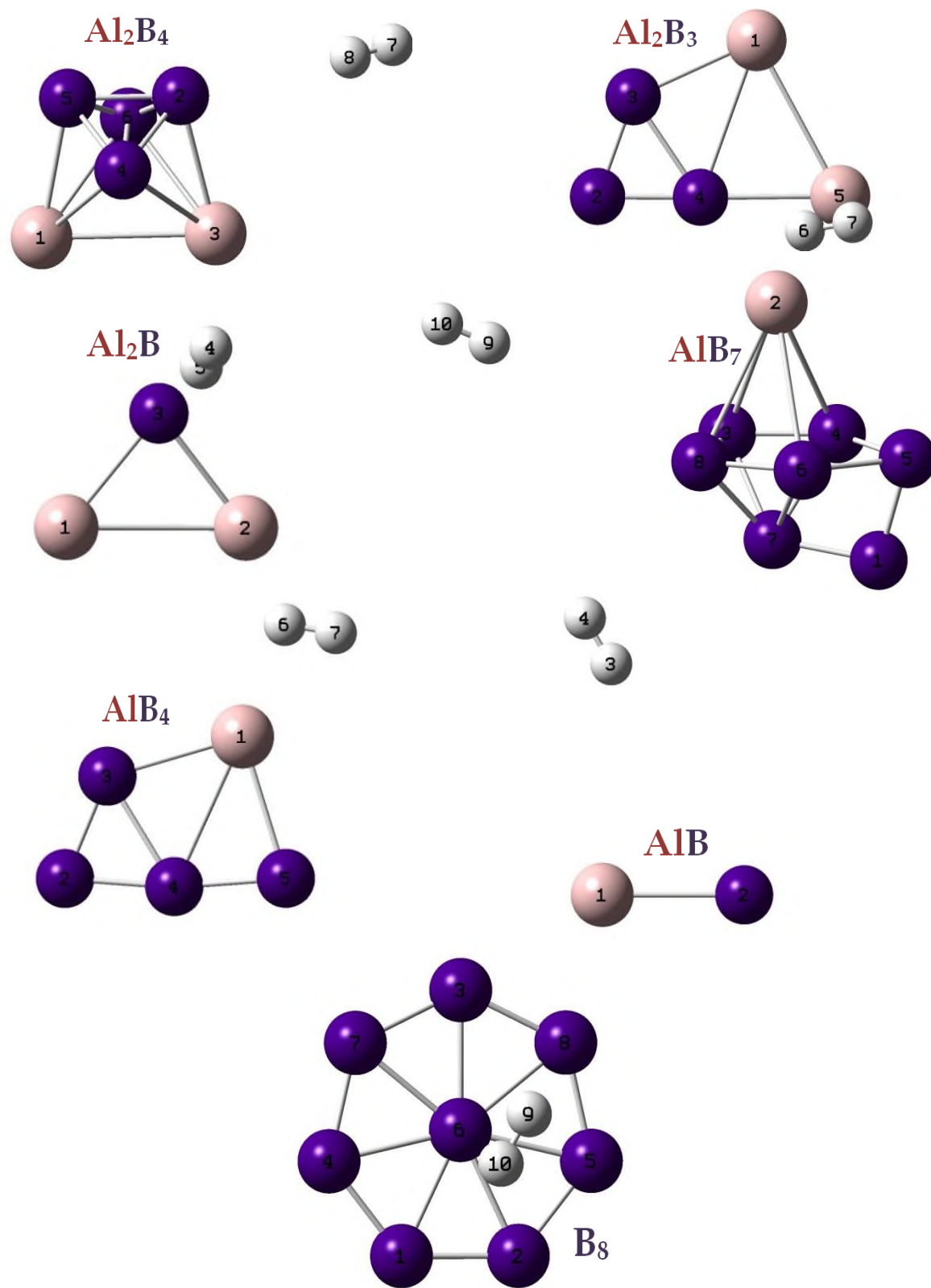


Figura 6.15 - Nanocúmulos estables $Al_xB_yH_2$

Para la adsorción de hidrógeno, se calcularon adsorciones donde la molécula de hidrógeno tiene una longitud de enlace de 0.74 Å, el H₂ fue colocado de forma paralela o perpendicular sobre el nanocúmulo, siendo la geometría más estable la que se ilustra en la [Figura 6.15](#) y [Tabla 6.11](#).

Tabla 6.11 Distancias de enlace para los nanocúmulos para Al_xB_y + H₂

| | Al ₈ | B ₈ |
|------------|-----------------|----------------|
| 1-2 | | 1.56 |
| 1-3 | | |
| 1-4 | 3.02 | 1.57 |
| 1-5 | 2.54 | |
| 1-6 | | |
| 1-7 | 2.54 | |
| 2-3 | | |
| 2-4 | 2.61 | |
| 2-5 | 2.54 | 1.57 |
| 2-6 | 2.83 | 1.80 |
| 2-8 | 2.54 | |
| 3-4 | 2.60 | |
| 3-6 | 2.83 | 1.80 |
| 3-7 | 2.54 | 1.57 |
| 3-8 | 2.54 | 1.57 |
| 4-5 | 2.83 | |
| 4-6 | | 1.80 |
| 4-7 | 2.83 | 1.57 |
| 5-6 | 2.61 | 1.80 |
| 5-8 | | 1.57 |
| 6-7 | 2.60 | 1.80 |
| 6-8 | 2.98 | 1.80 |

| | Al ₇ B | Al ₆ B | Al ₅ B ₃ | Al ₅ B ₂ | Al ₄ B ₃ | Al ₄ B | Al ₃ B ₅ | Al ₃ B ₄ | Al ₃ B ₂ |
|------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1-2 | | | | | 2.34 | 2.35 | | | |
| 1-3 | | 2.99 | | | 1.65 | 2.06 | | 1.67 | 2.51 |
| 1-4 | 2.88 | 2.55 | 2.32 | 2.13 | 2.13 | 2.07 | | 2.33 | 2.31 |
| 1-5 | 2.55 | | 2.05 | 1.60 | 2.34 | 2.00 | 2.52 | 2.16 | 2.58 |
| 1-6 | | 2.64 | | 2.17 | | | | 1.73 | |

| | | | | | | | | | |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1-7 | 2.60 | 2.13 | 2.50 | 2.11 | 1.65 | | 2.04 | 1.71 | |
| 2-3 | | 2.64 | | 2.63 | 2.09 | 2.59 | | | 2.05 |
| 2-4 | 2.12 | | 1.69 | 2.89 | 2.66 | 2.59 | 2.48 | 2.70 | 1.55 |
| 2-5 | 2.09 | 2.55 | 1.62 | 2.07 | | | 2.13 | | |
| 2-6 | 2.20 | 2.99 | 2.19 | 2.57 | 2.72 | | 1.68 | 2.27 | |
| 2-7 | | 2.13 | | | | | | 2.25 | |
| 2-8 | 2.08 | | 2.05 | | | | 1.56 | | |
| 3-4 | 2.60 | 2.61 | 2.13 | 2.57 | | | 2.25 | 2.10 | 2.39 |
| 3-6 | 2.97 | | | 3.03 | 2.25 | | 1.72 | | |
| 3-7 | 2.56 | 2.10 | 2.56 | 2.66 | 1.60 | | 1.63 | 1.58 | |
| 3-8 | 2.52 | | 2.50 | | | | 1.58 | | |
| 4-5 | 2.69 | 2.58 | 1.69 | 2.17 | 2.66 | | 2.68 | 2.64 | 2.05 |
| 4-7 | 2.81 | | 2.44 | | | | | | |
| 5-6 | 2.67 | 2.61 | 2.24 | 2.28 | 2.72 | | 2.22 | 2.09 | |
| 5-7 | | | | | 2.09 | | | | |
| 6-7 | 2.62 | 2.10 | 2.69 | 2.68 | 2.25 | | 1.71 | 1.61 | |
| 6-8 | 3.04 | | | | | | 1.78 | | |

| | Al ₃ B | Al ₂ B ₆ | Al ₂ B ₅ | Al ₂ B ₄ | Al ₂ B ₃ | Al ₂ B | AlB ₇ | AlB ₄ | AlB |
|-----|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------------------|------|
| 1-2 | 2.65 | | | | | 2.53 | | | 2.03 |
| 1-3 | 2.65 | | 2.36 | 2.53 | 2.03 | 2.02 | | 2.02 | |
| 1-4 | | | 2.37 | 2.22 | 2.44 | | | 2.32 | |
| 1-5 | | 2.04 | 2.37 | 2.10 | 2.59 | | 1.58 | 2.09 | |
| 1-6 | | | 2.36 | 2.22 | | | | | |
| 1-7 | | 2.04 | | | | | 1.59 | | |
| 2-3 | 2.68 | | 1.70 | 2.10 | 1.55 | 2.02 | 2.49 | 1.56 | |
| 2-4 | 2.05 | 2.32 | 1.72 | 1.62 | 1.54 | | 2.44 | 1.57 | |
| 2-5 | | 1.65 | 1.72 | 1.65 | | | | | |
| 2-6 | | 1.71 | 1.70 | 1.63 | | | 2.44 | | |
| 2-7 | | | 2.29 | | | | | | |
| 2-8 | | 1.58 | | | | | 2.49 | | |
| 3-4 | 2.05 | 2.32 | 1.62 | 2.22 | 1.78 | | 1.59 | 1.82 | |
| 3-6 | | 1.71 | | 2.22 | | | | | |
| 3-7 | | 1.65 | 2.10 | | | | 1.74 | | |
| 3-8 | | | | | | | 1.58 | | |
| 4-5 | | 2.38 | 1.57 | 1.62 | 2.09 | | 1.64 | 1.61 | |
| 4-7 | | 2.39 | | | | | 1.80 | | |
| 5-6 | | 1.72 | 1.62 | 1.62 | | | 1.64 | | |
| 6-7 | | 1.72 | 2.10 | | | | 1.80 | | |
| 6-8 | | 1.76 | | | | | 1.59 | | |
| 7-8 | | | | | | | 1.74 | | |

Las distancias de enlaces de los nanocúmulos Al_xB_y son: Al-Al (rosa) menores a 3.0 Å, B-B (morado) menores a 2.0 Å y para Al_xB_y entre 2.0 y 2.5 Å. Estas distancias son muy similares y no presentan cambios significativos con respecto a los nanocúmulos sin hidrógeno. Es decir, la adsorción de hidrógeno no modifica la geometría de los nanocúmulos.

En la [Tabla 6.12](#) se muestran las longitudes de enlace, así como la energía corregida de los nanocúmulos después de la adsorción de hidrógeno. La longitud de enlace de H_2 se mantiene para todos los nanocúmulos en 0.74 (Å).

Tabla 6.12 Datos generales de la adsorción de hidrógeno en Al_xB_y

| Nanocúmulo | Energía de optimización | Distancia Nanocúmulo- H_2 (Å) | Átomo más cercano |
|------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------|
| Al_8 | -1939.457440 | 3.70 | 1 |
| Al_7B | -1721.94173 | 3.79 | 5 Al |
| Al_6B | -1479.64161 | 3.81 | 2 Al |
| Al_4B | -995.001664 | 3.89 | 5 Al |
| Al_3B | -752.641618 | 3.59 | 1 Al |
| Al_5B_2 | -1262.12641 | 3.29 | 2 Al |
| Al_2B | -510.367963 | 3.44 | 3 B |
| Al_5B_3 | -1286.92942 | 3.40 | 5 B |
| Al_3B_2 | -777.473524 | 3.48 | 4 B |
| Al_4B_3 | -1044.626 | 3.43 | 6 Al |
| AlB | -268.052893 | 3.23 | 1 Al |
| Al_3B_4 | -827.105721 | 3.24 | 4 Al |
| Al_2B_3 | -559.964772 | 3.30 | 5 Al |
| Al_3B_5 | -851.911872 | 3.30 | 6 B |
| Al_2B_4 | -584.729133 | 3.52 | 6 B |
| Al_2B_5 | -609.582328 | 2.89 | 2 B |

| | | | |
|------------------------------------|-------------|------|-----|
| Al₂B₆ | -634.399183 | 3.12 | 2 B |
| AlB₄ | -342.425749 | 3.52 | 1 B |
| AlB₇ | -416.865873 | 3.48 | 8 B |
| B₈ | -199.405578 | 3.84 | 6 |

El nanocúmulo que reportó una menor energía de adsorción para el H₂ es el **Al₂B₄** (Figura 6.16), el cual presenta un porcentaje de 33.33% Al y 66.67% B. Este nanocúmulo se obtiene a partir de la sustitución de 4 átomos de Al por 4 átomos de B en el Al₆. Y el nanocúmulo con una menor adsorción sería el Al₃B, con un porcentaje de 75% Al y 25% B. Este nanocúmulo se obtiene al sustituir 1 átomo de Al por 1 de B.

La adsorción de la molécula de H₂, en el nanocúmulo Al₃B se llevaría a cabo sobre el átomo de Al No. 1, el cual presenta el mayor valor de carga parcial positivo (0.117) de la molécula. La adición sería nucleofílica sobre el átomo y sobre el plano.

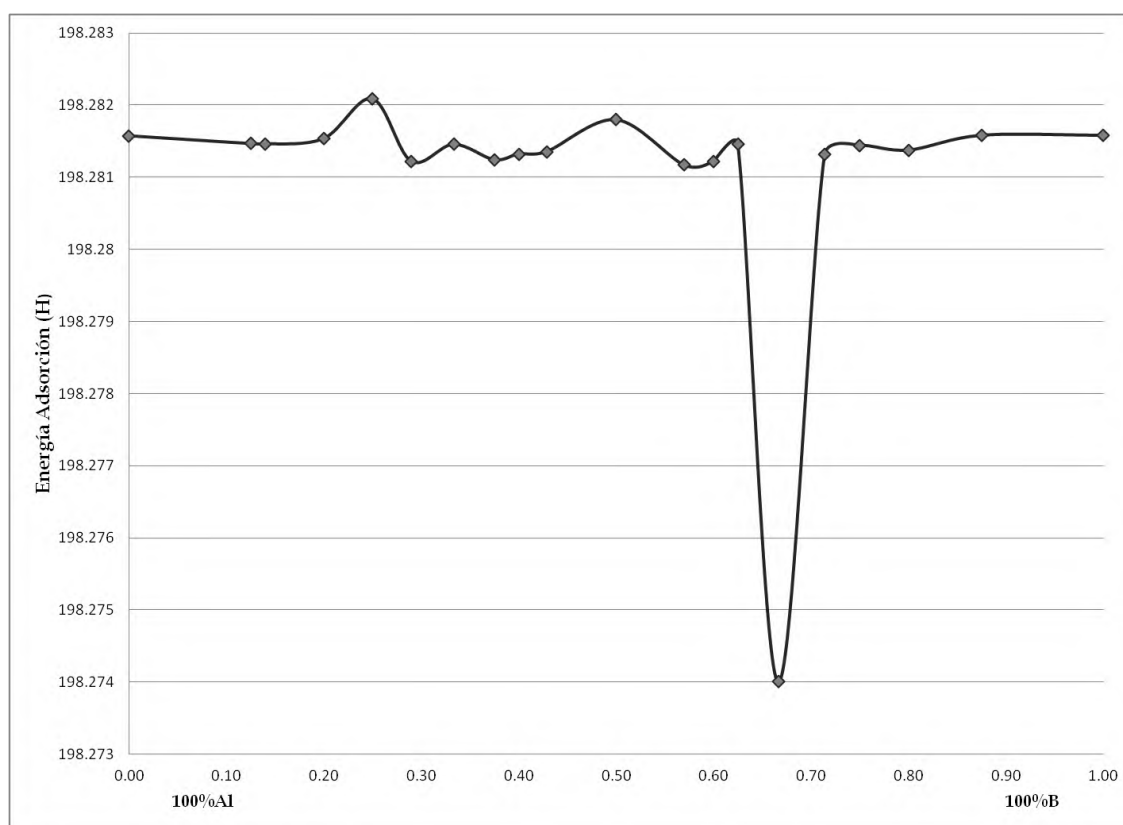


Figura 6.16 - Energías de adsorción de los nanocúmulos de Al_xB_y

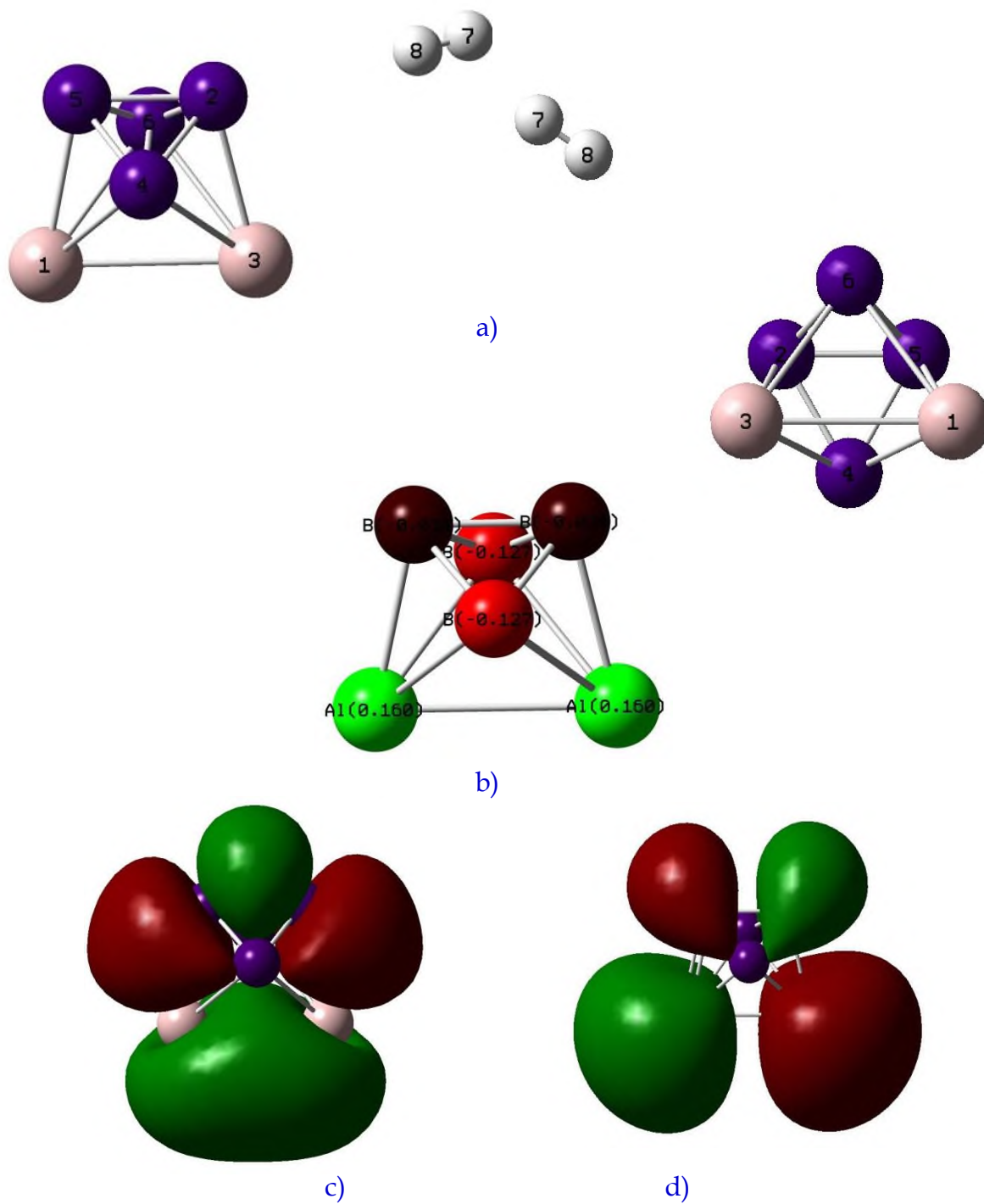


Figura 6.17 - a) Nanocúmulo Al_2B_4 con H_2 b) Cargas c) SOMO d) LUMO

Tabla 6.13 Cambios por adsorción de hidrógeno en Al_2B_4

| Propiedad | Al_2B_4 | $\text{H}_2@ \text{Al}_2\text{B}_4$ | Δ |
|------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-----------|
| Dipolo X | 0.0007 | -0.0661 | |
| Dipolo Y | -0.2263 | -0.2212 | |
| Dipolo Z | -0.0007 | -0.0343 | |
| Dipolo Total | 0.3200 | 0.2333 | |
| Multiplicidad | Triplete | Triplete | |
| SOMO | -0.23145 | -0.23101 | -0.00044 |
| LUMO | -0.10051 | -0.10005 | -0.00046 |
| Energía PBE | -583.5914997 | -584.7563865 | 1.1648868 |
| ZPE | 0.016154 | 0.027254 | -0.0111 |
| $E_{\text{corregida}}$ | -583.5753457 | -584.729133 | 1.1537873 |

H₂

| | |
|------------------------|-----------|
| Energía PBE | -1.16439 |
| ZPE | 0.010199 |
| $E_{\text{corregida}}$ | -1.154191 |

Para el nanocúmulo con la mejor adsorción, al realizar un análisis de la [Figura 6.17](#) y de la [Tabla 6.12](#) se aprecia que la adsorción de la molécula de hidrógeno se da sobre el boro No. 6, con una distancia de 3.52 Å. De acuerdo con distribución de cargas, este átomo presenta una carga parcial negativa de -0.127 y aunque esta carga es idéntica a la del boro No. 4, la adsorción se da en el átomo 6 debido a la contribución del SOMO (la molécula es un triplete). La adición que se llevaría a cabo sería nucleofílica.

En los datos de la [Tabla 6.13](#) se aprecian las diferencias de polaridades y una mínima diferencia en el cambio de energía del cluster después de la adsorción de hidrógeno. Se observa que el dipolo de la molécula conserva la orientación en el eje Y, con una pequeña polarización dada por la adición de la molécula H₂, sobre el plano XZ, [Figura 6.18](#). Además, el momento dipolar total disminuye al agregar el H₂. De forma cuantitativa, se observa que las distancias de enlace en el

nanocúmulo Al_2B_4 (Tablas 6.10 y 6.11) no cambian significativamente (Delta máxima de distancia 0.01 Å) por lo que no existe deformación estructural del nanocúmulos tras la adsorción de hidrógeno. De forma cualitativa las geometrías de los dos nanocúmulo se pueden comparar en la Figura 6.18. Debido a que la adsorción de hidrógeno no es una quimisorción, sino una adsorción en la superficie.

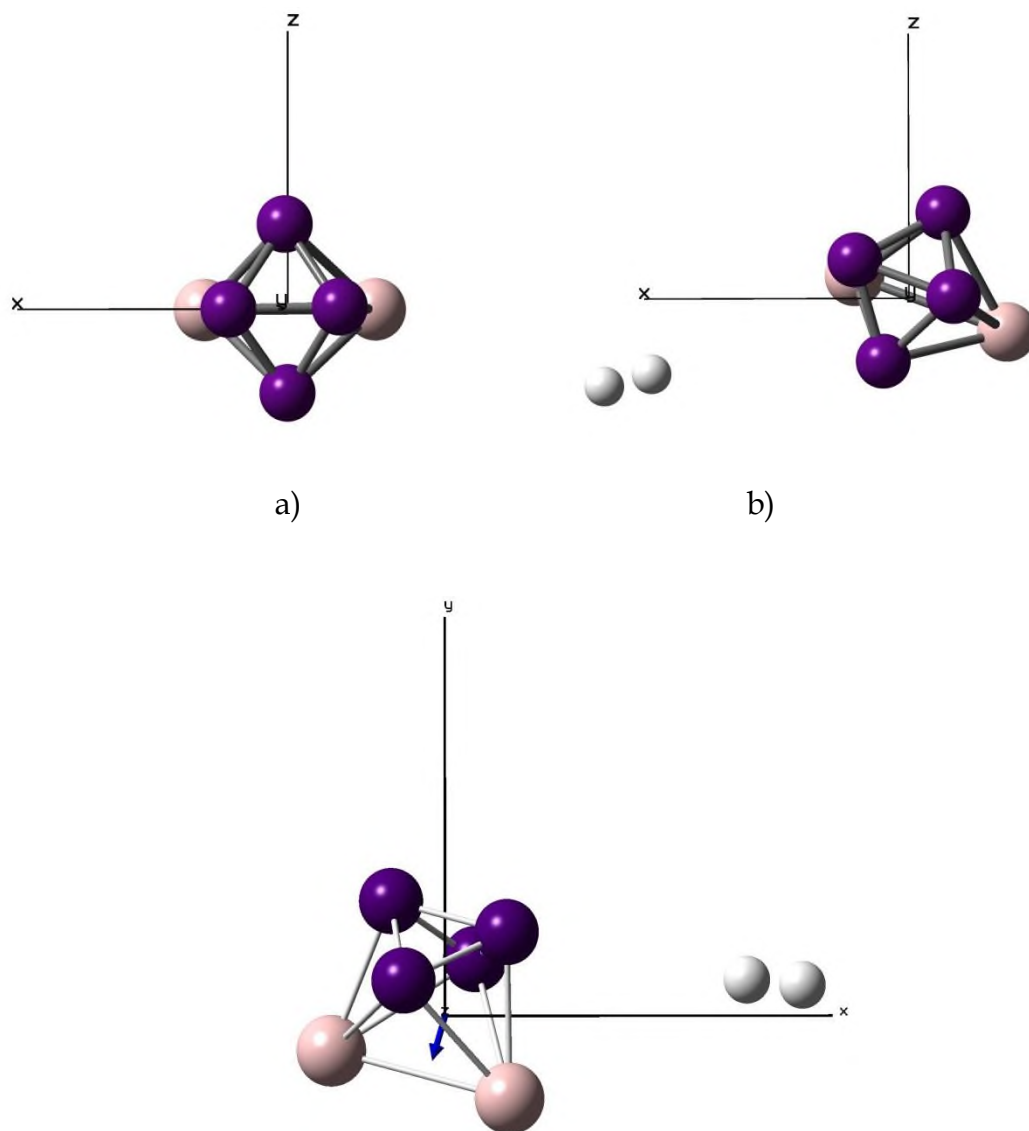


Figura 6.18 – Vista de la geometría de los nanocúmulos a) Al_2B_4 y b) $\text{H}_2@ \text{Al}_2\text{B}_4$ sobre el plano XZ. c) Vector del momento dipolar en $\text{H}_2@ \text{Al}_2\text{B}_4$.

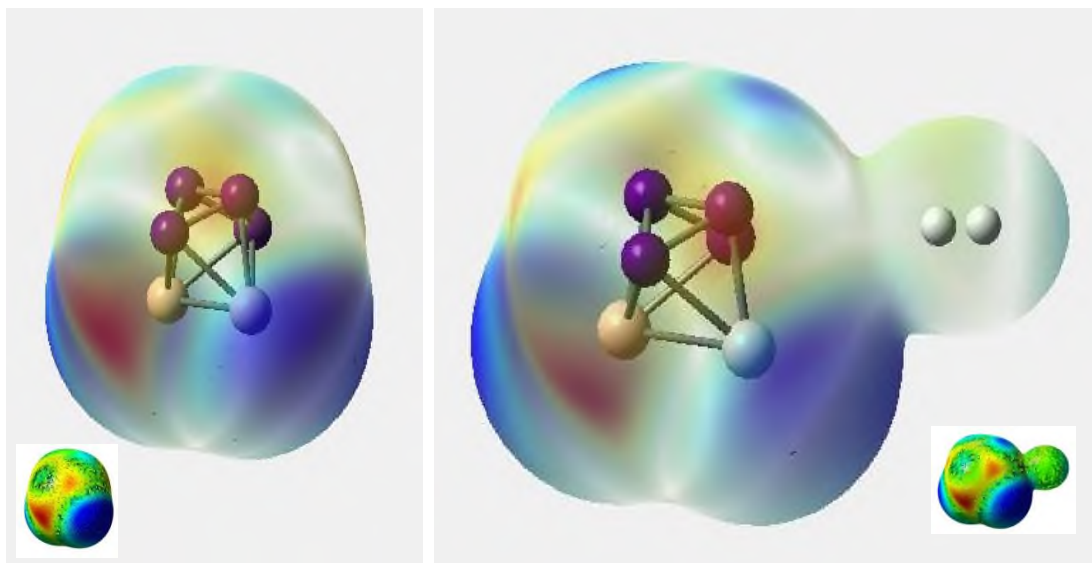
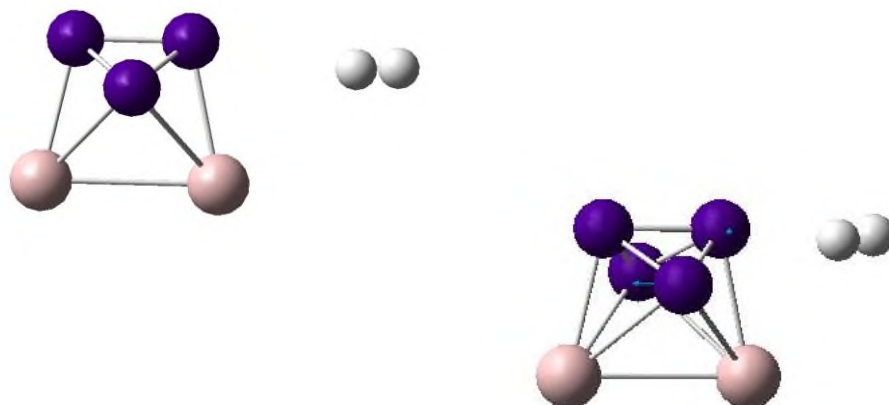


Figura 6.19 - MEP para Al_2B_4 y $\text{H}_2@\text{Al}_2\text{B}_4$

De manera complementaria se presentan el MEP (Potencial Electrostático Molecular) del cluster Al_2B_4 y $\text{H}_2@\text{Al}_2\text{B}_4$ en la [Figura 6.19](#), siendo visible la distribución de cargas entre el cluster y el H_2 . En la [Figuras 6.20](#) y [6.21](#) puede apreciarse las vibraciones entre el cluster y la molécula de hidrógeno, así como el espectro de infrarrojo del cluster sin y con hidrógeno. Por ejemplo, se observa una vibración de tijereteo correspondiente a los boros 4 y 6 en 313.49 cm^{-1} y una vibración de estiramiento asimétrico del hidrógeno en 4439.73 cm^{-1} .



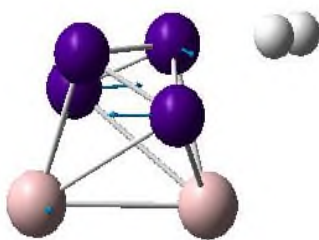


Figura 6.20 - Secuencia de vibraciones del estiramiento asimétrico del hidrógeno en $H_2@Al_2B_4$

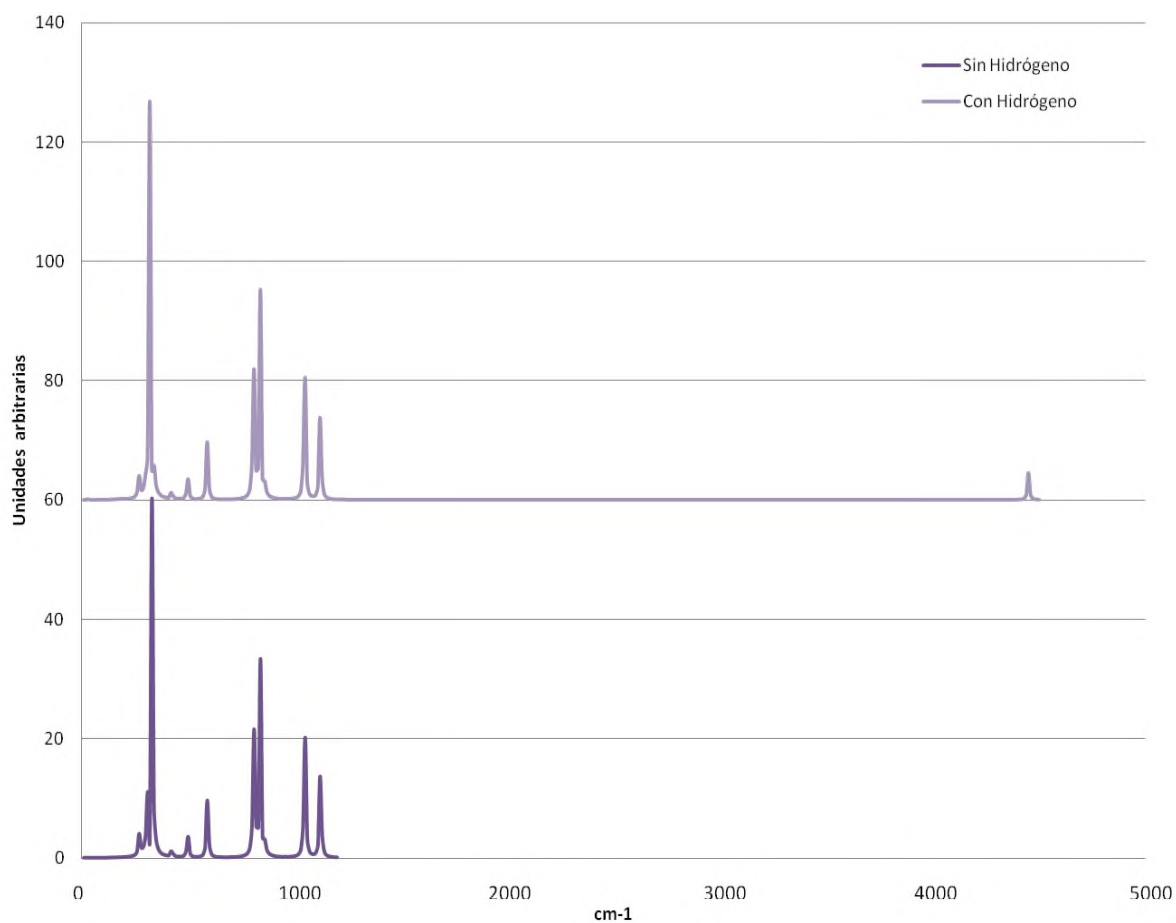
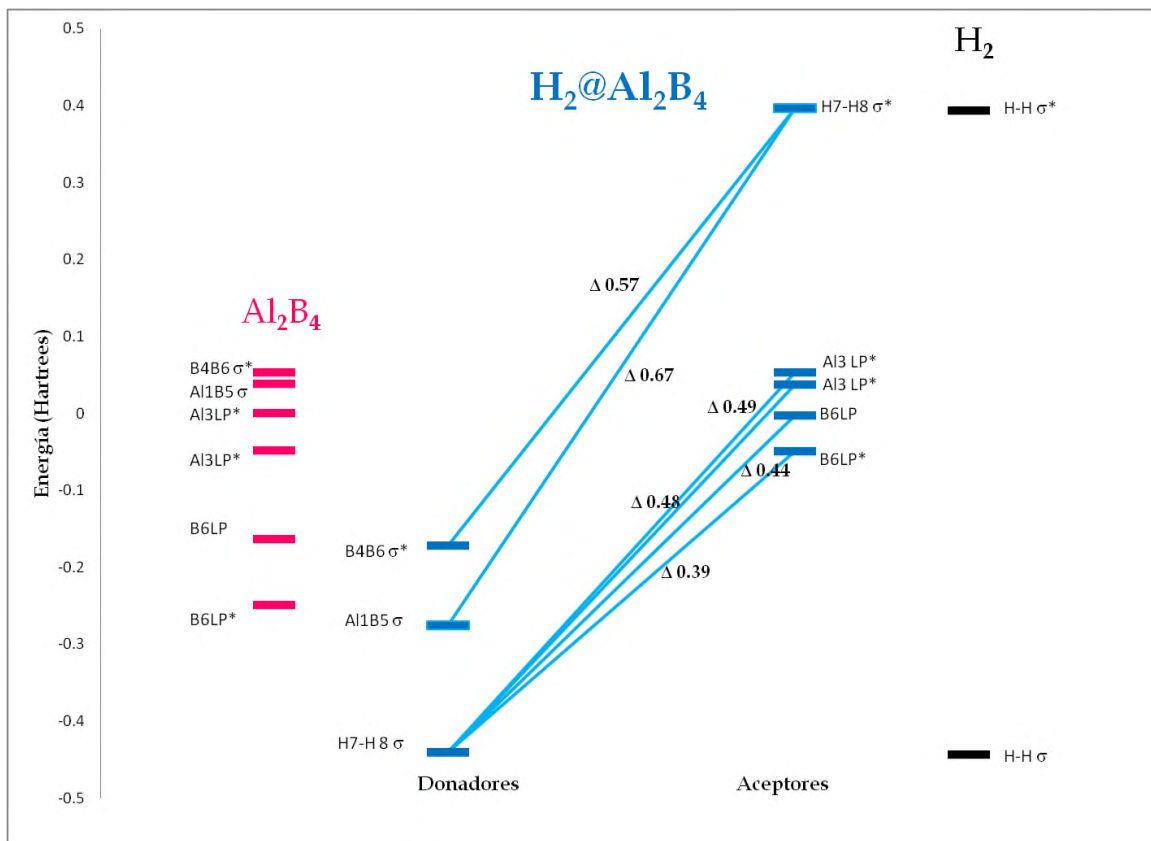


Figura 6.21 - IR de Al_2B_4 y $H_2@Al_2B_4$



(LP=Par Libre, *=Antienlace)

Figura 6.22 - Donadores y aceptores de los OM para Al_2B_4

De acuerdo con la [Figura 6.22](#), se observa que la donación del H-H al LP* del B6 posee la menor diferencia de energía (0.39 Hartrees), es decir, el H-H es el donante de electrones en la reacción. Por el contrario, la donación del enlace σ en AlB_5 es la más energética con una diferencia de 0.67 Hartrees. Además la energía de los aceptores es mayor en $\text{H}_2@ \text{Al}_2\text{B}_4$ que en Al_2B_4 , mientras que la energía de los donadores es menor. La energía para H-H se mantiene muy parecida con respecto a H_2 . Confirmando la interacción nucleofílica del hidrógeno hacia el nanocúmulo Al_2B_4 .

Capítulo 7.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

La estabilidad de los nanocúmulos bielementales es mayor para los que parten de los nanocúmulos de aluminio. El nanocúmulo con mayor porcentaje de adsorción de hidrógeno molecular es el Al_2B_4 , con un porcentaje de 67%B y 33%Al. Mientras que el de menor adsorción es el Al_3B con un porcentaje 29%B y 71%Al. Es decir, la adsorción de hidrógeno molecular se lleva a cabo mejor en nanocúmulos con porcentajes mayoritarios de boro. La reactividad entre Al_2B_4 y la molécula de hidrógeno se observa al disminuir la distancia entre ambos en 0.64 Å. El análisis de los OM confirma que la adsorción de hidrógeno en Al_2B_4 ocurre sobre el átomo No. 6 de boro, con una donación de electrones del H-H al par libre del boro No. 6.

En las perspectivas del trabajo se espera adicionar una mayor cantidad de moléculas de H_2 al nanocúmulo (fisorción) para la formación de $n\text{H}_2@\text{Al}_x\text{B}_y$ y llevar a cabo una serie de reacciones químicas consecutivas (quimisorción) para lograr la formación de enlaces y, en su caso, mejorar la estabilidad de los nanocúmulos $\text{Al}_x\text{B}_y\text{H}_{2n}$. Además de realizar un análisis poblacional detenidamente, pues en la quimisorción tendrá mayor importancia debido a la formación de enlaces.

REFERENCIAS

- [1] B.P. Statistical Review of World Energy June 2013. Disponible en: <<http://www.bp.com/statisticalreview>> [Del 1 de noviembre 2016].
- [2] OECD. Climate Change: Meeting the Challenge to 2050 (2008). Disponible en: <<http://www.oecd.org/bookshop>> [Del 1 de noviembre 2016].
- [3] A. Züttel, A. Borgschulte y L. Schlapbach (2008) Hydrogen as a Future Energy Carrier. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Alemania, p. 5, 57-58.
- [4] R.B. Gupta (2009) Hydrogen Fuel: Production, Transport and Storage. Taylor & Francis Group, EE. UU., p. 9, 20-26, 338, 382.
- [5] L. Schlapbach y A. Zuttel (2001) Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* 414, 353.
- [6] L.K. Heung (2003) Using Metal Hydride to Store Hydrogen. Third Annual BCC Conference.
- [7] B. Sørensen (2005) Hydrogen and Fuel Cells: Emerging technologies and applications. Elsevier, Reino Unido, p. 83.
- [8] J.C. Crivello, T. Nobuki y T. Kuji (2009) Improvement of Mg-Al alloys for hydrogen storage applications. *Int. J. Hydrogen Energ.* 34, 1937.
- [9] K. Srinivasu, K.R.S. Chandrakumar y S.K. Ghosh (2010) Ab initio studies on the electronic structure and properties of aluminum hydrides that are analogues of boron hydrides. *J Phys Chem.* 114 (46), 12244.

-
- [10] K. Gopalsamy, M. Prakash, R. Mahesh Kumar y V. Subramanian (2011) Density functional studies on the hydrogen storage capacity of boranes and alanes based cages. *Int. J. Hydrogen Energ.* 37, 9730.
- [11] D. Ravnsbæk, Y. Filinchuk, Y. Cerenius, H.J. Jakobsen, F. Besenbacher, J. Skibsted y T.R. Jensen (2009) A Series of Mixed-Metal Borohydrides. *Angew Chemie Int. Ed.* 48, 6659.
- [12] G. Ramírez-Galicia, E. Ma. Peña-Méndez, S. D. Pangavhane, M. Alberti y J. Havel (2010) Mass spectrometry and *ab initio* calculation of AsS_n^+ ($n = 1-7$) ion structures. *Polyhedron* 29. 1567.
- [13] M. Alberti, Z. Spalt, E. Ma. Peña-Méndez, G. Ramírez-Galicia y J. Havel (2005) Laser ablation synthesis of selenium superoxide anion SeO_4^- via selenium trioxide photolysis. Time-of-flight mass spectrometry and *ab initio* calculations. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 19, 3405.
- [14] X. Feng y Y. Luo (2007) Structure and Stability of Al-Doped Boron Clusters by the Density-Functional Theory. *J. Phys. Chem. A* 111, 2420.
- [15] W. Lee, C. Romanescu, T.R. Galeev, L. Wang y A.I. Boldyrev (2011) Aluminum Avoids the Central Position in AlB_9^- and AlB_{10}^- : Photoelectron Spectroscopy and *ab Initio* Study. *J. Phys. Chem. A* 115, 10397.
- [16] J.C. Smith, A.C. Reber, S.N. Khanna y A.W. Castleman, Jr. (2014) Boron Substitution in Aluminum Cluster Anions: Magic Clusters and Reactivity with Oxygen. *J. Phys. Chem. A* 118, 8485.

-
- [17] M.I. Nicolás Bravo, E. Marín Chiñas, F.M. Castro Martínez y R. Miranda Ruvalcaba (2006) Algunos aspectos básicos de la química computacional. Universidad Nacional Autónoma de México, México, p. 9, 10.
- [18] E.G. Lewars (2011) Computational chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics. Springer, Holanda, p. 1.
- [19] D. Cruz-Garriz, J.A. Chamizo y A. Garriz (1986) Estructura atómica, Un enfoque Químico. Fondo Educativo Interamericano, México, Cap. 2, 3 y 6.
- [20] O. Mó y M. Yáñez (2011) La química computacional en la nueva frontera. *Arbor* 187, 143.
- [21] F. Jensen (2007) Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, Reino Unido, p. 17, 18, 160, 161, 235, 236, 244, 245 y 492.
- [22] I.N. Levine (2005) Química cuántica. Prentice Hall, España, p. 638-640.
- [23] U. Burkert y N.L. Allinger (1983) Molecular mechanics. *J. Comput. Chem.* 4, 605.
- [24] N.L. Allinger y L. Yan (1993) Molecular mechanics (MM3). Calculations of furan, vinyl ethers, and related compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 11918.
- [25] N.L. Allinger, K. Chen y J. Lii (1996) An improved force field (MM4) for saturated hydrocarbons. *J. Comput. Chem.* 17, 642.
- [26] S.J. Weiner, P.A. Kollman, D.T. Nguyen y D.A. Case (1986) An all atom force field for simulations of proteins and nucleic acids. *J. Comput. Chem.* 7, 230.

[27] B.R. Brooks, R.E. Bruccoleri, B.D. Olafson, D.J. States, S. Swaminathan y M. Karplus (1983) CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *J. Comput. Chem.* 4, 187.

[28] Conceptos básicos de la química computacional. Disponible en: <<http://www.fis.unam.mx/~ramon/CursoDF/Material%20Didactico/Varios/Principios%20Quimica%20Computacional%203%20Edicion.pdf>> [Del 1 de noviembre 2016].

[29] J.B. Foresman y Æ. Frisch (1996) Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Gaussian Inc., EE. UU., p. 3-7, 42 y 43.

[30] G. Cuevas y F. Cortés (2003) Introducción a la química computacional. Fondo de Cultura Económica, México, p. 103.

[31] G. Ramírez Galicia (2002) Comportamiento y caracterización de los orbitales moleculares y de las propiedades electrónicas durante el estudio de la evolución de mecanismos de reacción. Uso de la química computacional. Tesis de Doctorado. UNAM, Facultad de Química, México, Capítulo 3: Conceptos generales de la teoría.

[32] P. Hohenberg y W. Kohn (1964) Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B.* 136, 864.

[33] W. Kohn y L. J. Sham (1965) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev. A.* 140, 1133.

[34] R.G. Parr y W. Yang (1989) Density-Functional Theory. Oxford University Press, Reino Unido, Cap. 3 y 4.

[35] P. Geerlings, F. De Proft y W. Langenaeker (2003) Conceptual Density Functional Theory. *Chem. Rev.* 103, 1973.

[36] Red Latinoamericana de Química. Disponible en:
< http://www.relaq.mx/RLQ/mecanica_cuantica.html> [Del 11 de octubre 2016].

[37] ABINIT. Disponible en:
< <http://www.abinit.org>> [Del 11 de octubre 2016].

[38] Q-CHEM. Disponible en:
< <http://www.q-chem.com>> [Del 11 de octubre 2016].

[39] Quantum Espresso. Disponible en:
< <http://www.quantum-espresso.org/>> [Del 11 de octubre 2016].

[40] W. Kohn y L.J. Sham (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A.* 140, 1133.

[41] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias y J.D. Joannopoulos (1992) Iterative minimization techniques for *ab initio* total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* 64, 1050.

[42] L.R. Domingo, M. Ríos-Gutiérrez y P. Pérez (2016) Applications of the Conceptual Density Functional Theory Indices to Organic Chemistry Reactivity. *Molecules.* 21, 748.

[43] R.G. Parr, L.v. Szentpaly y S. Liu (1999) Electrophilicity Index. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 1922.

[44] T. Clark y R. Koch (2000) Libro electrónico de los orbitales para el químico. Springer, España, p. 55.

[45] Escuela Internacional de Catálisis, VII Simposio Colombiano de Catálisis, VI Simposio de Química Aplicada. Disponible en: <http://molphys.org/Curso_colombia/adf/nbo.html> [Del 1 de noviembre 2016].

[46] A.E. Reed, R.B. Weinstock y F. Weinhold (1985) Natural population analysis. *J. Chem. Phys.* 83, 735.

[47] What Are NBOs (and Other "Natural"-Type Orbitals)? Disponible en: <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5/web_nbo.htm> [Del 1 de noviembre 2016].

[48] J.M. Costa (2005) Diccionario de Química Física. Díaz de Santos Ediciones, España, p. 414.

[49] M.C. Izquierdo Sañudo, F. Peral Fernández, M.A. de la Plaza Pérez y M.D. Troitiño Núñez (2013) Evolución histórica de los principios de la química. UNED Ediciones, España, p. 190-192.

[50] Centro Nacional de Cálculo Científico (CeCalCULA). Tutoriales sobre Gaussian 94. Disponible en: <<http://www.cecalc.ula.ve/documentacion/tutoriales/gaussian/g94/node40.html>> [Del 1 de noviembre 2016].

[51] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer y J.A. Pople (2005) Ab Initio Molecular Orbital Theory. John Wiley & Sons, E.E. U.U., Cap. 4.

[52] Gaussian 09, Revision-D.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[53] D. J. Henry, P.Szarek, K. Hirai, K. Ichikawa, A. Tachibana e I. Yarovsky (2011) Reactivity and Regioselectivity of Aluminum Nanoclusters: Insights from Regional Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. C.* 115, 1714.

[54] P.N. Day, K.A. Nguyen y R. Pachter (2011) Alternative Mechanisms in Hydrogen Production by Aluminum Anion Clusters. *J. Chem. Theory Comput. C.* 8, 152.

[55] S.E. Mason, K.W. Corum y J.L. Bjorklund (2016) Determination of Shape-Reactivity Relationships in Al- Nanoclusters. *J. Phys.: Conf. Ser.* 750, 012007.

[56] E. Chigo-Anota, M. Salazar-Villanueva y H. Hernández-Cocoletzi (2011) Electronic Properties of Boron Nitride Oxide Nanoclusters. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 5515.

[57] F. Tian y Y. Wang (2008) The competition of double-, four-, and three-ring tubular B_{3n} ($n=8-32$) nanoclusters. *J. Chem. Phys.* 129, 024903.

[58] Æ. Frisch, M.J. Frisch y G.W.Trucks (2009) Gaussian 09, User's Reference. Gaussian Inc., EE. UU., p. 77, 105, 22, 128, 130, 147, 193, 201, 218, 242 y 270.

[59] Gaussian 09 Keywords. Disponible en:

<http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/l_keywords09.htm> [Del 1 de noviembre 2016].

[60] WebElements Periodic Table: the periodic table on the web.

Disponible en: <<http://www.webelements.com/>> [Del 1 de noviembre 2016].

[61] W. Ostwald y J.H. Vant Hoff (1889) Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. Leipzig:Verlag von Wilhelm Engelmann.

[62] B. Callmer (1977) An Accurate Refinement of the β -Rhombohedral Boron Structure. *Acta Cryst.* B33, 1951.

[63] B. Rosen (1970) Spectroscopic Data Relative to Diatomic Molecules. Pergamon Press: Oxford, Reino Unido.

[64] F. Weigend y R. Ahlrichs (2010) Quantum chemical treatments of metal clusters. *Phil. Trans. R. Soc. A* 1245, 368.

[65] A. Varano, D.J. Henry e I. Yarovsky (2010) DFT study of H adsorption on magnesium-doped aluminum clusters. *J. Phys. Chem. A* 114, 3602.

[66] V.O. Kiohara, E.F.V. Carvalho, C.W.A. Paschoal, F.B.C. Machado y O. Roberto-Neto (2013) DFT and CCSD(T) electronic properties and structures of aluminum clusters: Al_x^n ($n=1-9$, $x=0, \pm 1$). *Chem. Phys. Lett.* 568, 42.

[67] KnowledgeDoor Solutions Manuals. Disponible en: <http://www.knowledgedoor.com/2/elements_handbook/cohesive_energy.html> [Del 24 de agosto 2016].

[68] I. Fleming (2010) *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Wiley, Reino Unido, Cap. 1 y 2.

[69] D.P. Chong, O.V. Gritsenko y E.J. Baerends (2002) Interpretation of the Kohn-Sham orbital energies as approximate vertical ionization potentials. *J. Chem. Phys.* 116, 1760.

[70] N.N. Greenwood y A. Earnshaw (2005) *Chemistry of elements*. Elsevier, Reino Unido, p. 222.

[71] M.L. Drummond, V. Meunier y B.G. Sumpter (2007) Structure and Stability of Small Boron and Boron Oxide Clusters. *J. Chem. Phys. A.* 111, 6539.

[72] A. P. Sergeeva, I. A. Popov, Z. A. Piazza, W. Li, C. Romanescu, L. Wang y A. I. Boldyrev (2014) Understanding Boron through Size-Selected Clusters: Structure, Chemical Bonding, and Fluxionality. *J. Am. Chem. Soc.* 47, 1349.

[73] W. Hayami y S. Otani (2011) Structural Stability of Boron Clusters with Octahedral and Tetrahedral Symmetries. *J. Chem. Phys. A.* 115, 8204.

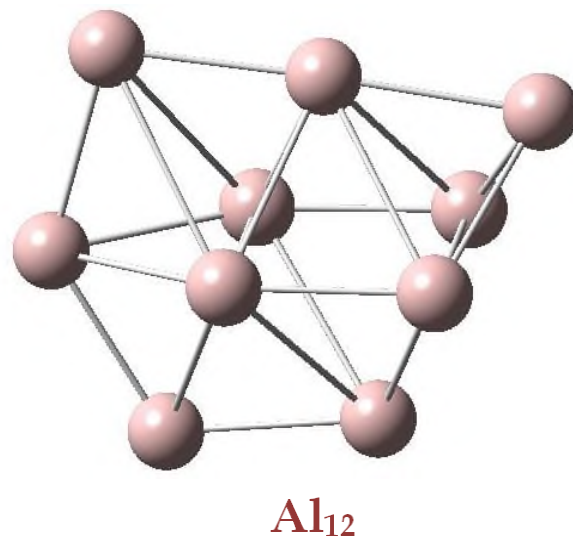
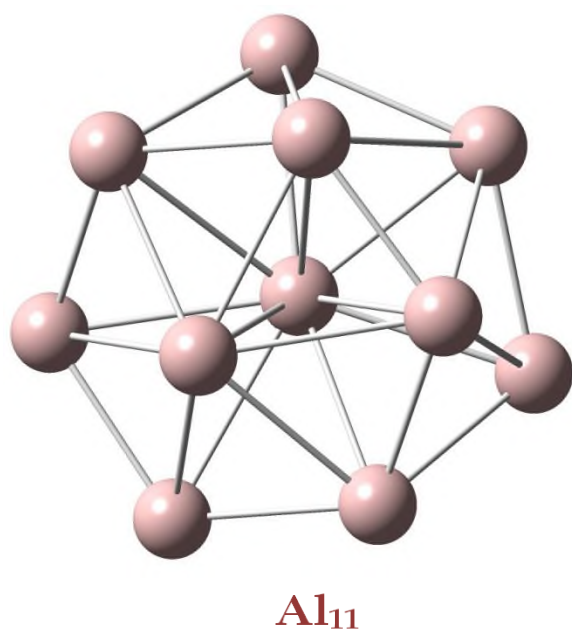
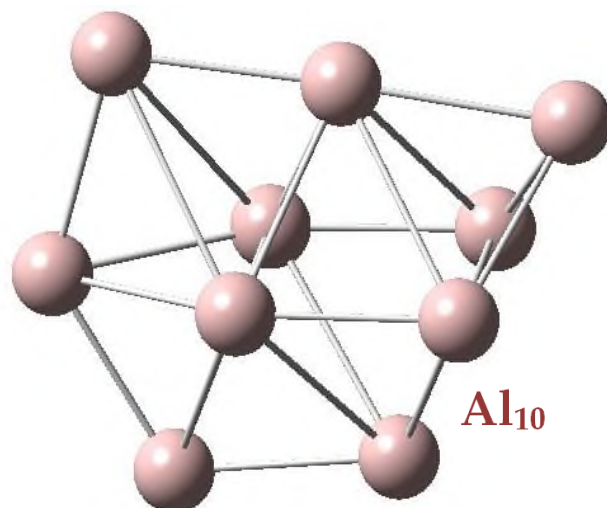
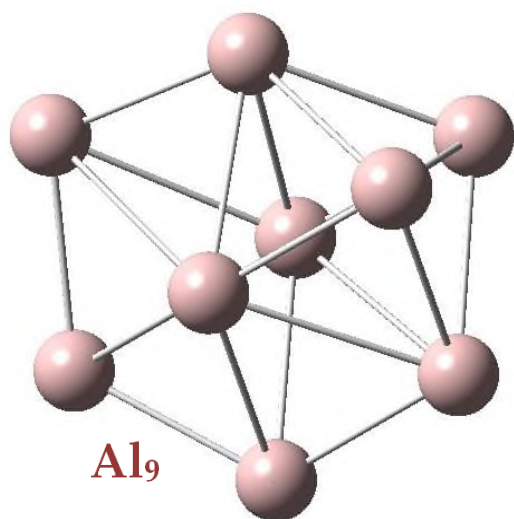
9. APÉNDICE

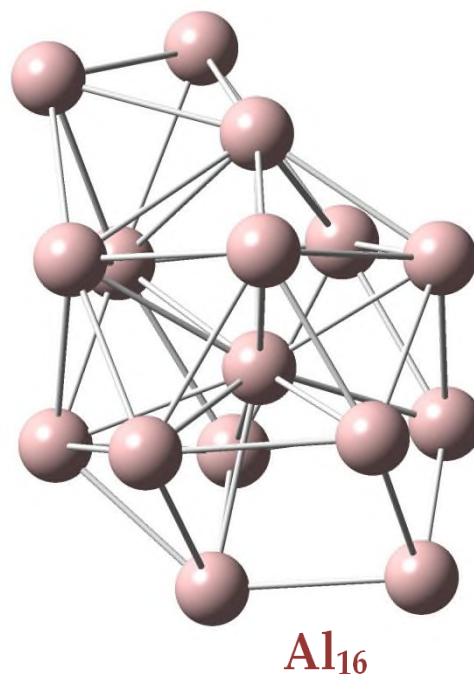
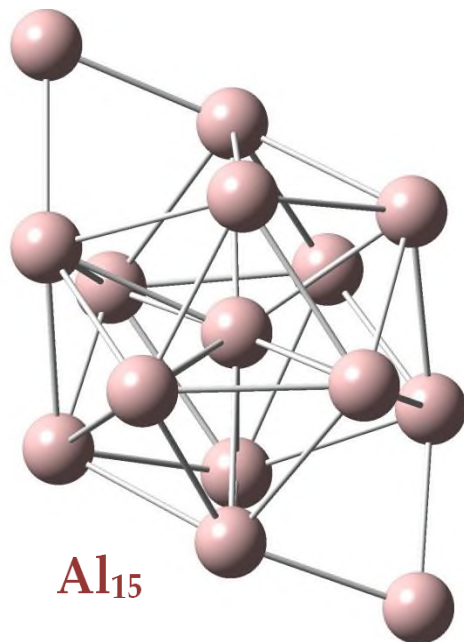
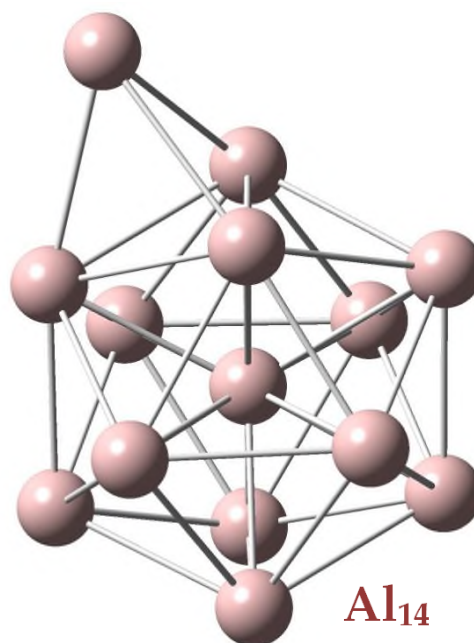
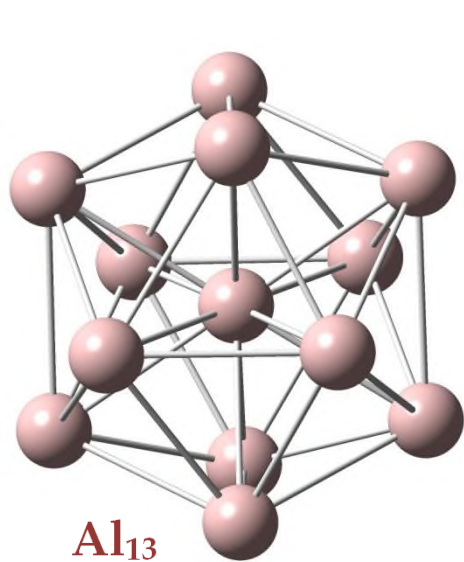
Tabla 9.1. Distancias de enlace para los nanocúmulos Al₁₃ y Al₂₀ en Å

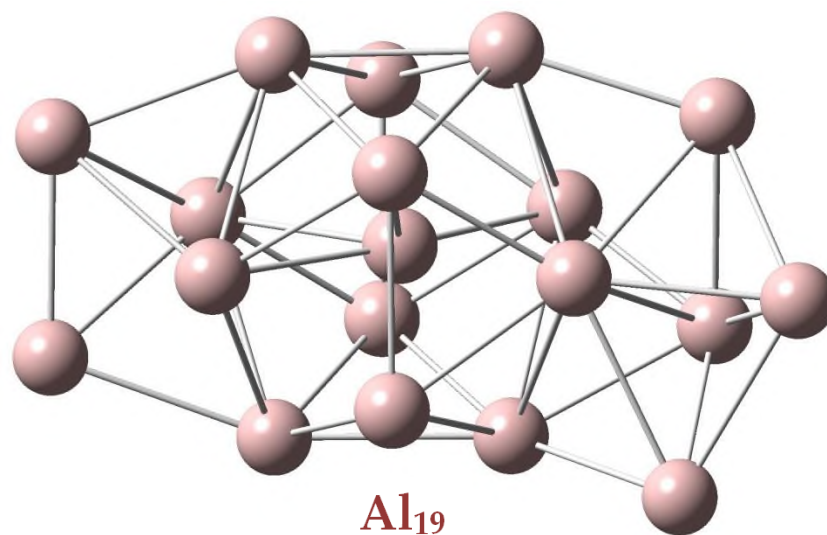
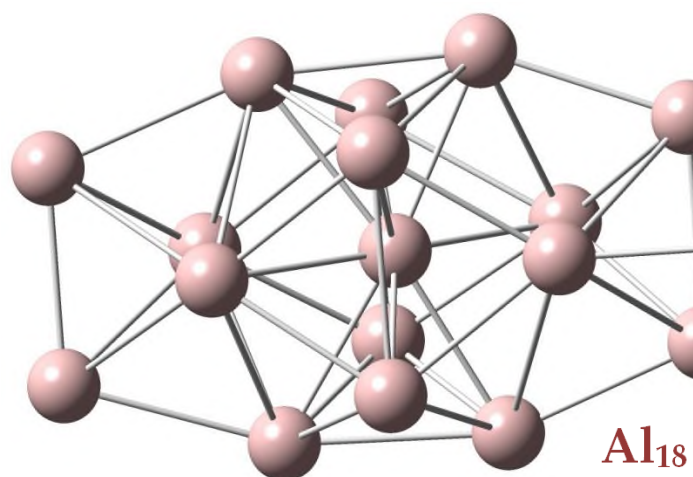
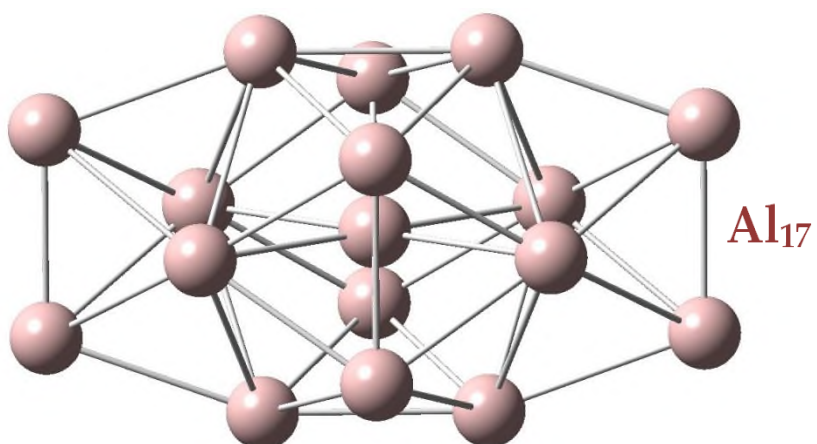
| | Al ₁₃ | Al ₂₀ | | Al ₁₃ | Al ₂₀ |
|-------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|
| 1-2 | 2.92 | 2.88 | 6-7 | | 2.69 |
| 1-5 | 2.75 | 2.63 | 6-8 | 2.69 | 2.66 |
| 1-6 | 2.65 | | 6-9 | 2.69 | |
| 1-7 | 2.75 | 2.63 | 6.10 | 2.65 | 2.68 |
| 1-11 | 2.78 | | 6.11 | 2.65 | 2.66 |
| 1-13 | 2.74 | 2.88 | 6-12 | 2.70 | 2.68 |
| 1-14 | | 2.76 | 6-13 | 2.70 | |
| 1-16 | | 2.76 | 7-10 | 2.74 | 2.73 |
| 2-5 | 2.75 | 2.86 | 7-13 | 2.88 | |
| 2-6 | 2.65 | | 8-9 | 2.86 | 2.77 |
| 2-8 | 2.75 | 2.83 | 8-11 | 2.74 | 2.71 |
| 2-11 | 2.94 | 2.77 | 8-12 | | 2.77 |
| 2-12 | 2.75 | 2.65 | 9-10 | 2.74 | 2.77 |
| 2-14 | | 2.72 | 9-11 | 2.75 | 2.71 |
| 3-4 | 2.91 | | 9-13 | 2.88 | 2.83 |
| 3-6 | 2.65 | | 10-13 | 2.74 | 2.65 |
| 3-8 | 2.75 | 2.82 | 10-15 | | 2.52 |
| 3-9 | 2.74 | 2.82 | 11-13 | | 2.78 |
| 3-10 | 2.98 | 3.05 | 11-14 | | 2.79 |
| 3-12 | 2.75 | 3.05 | 11-16 | | 2.79 |
| 3-18 | | 2.89 | 12-20 | | 2.53 |
| 3-19 | | 2.89 | 13-16 | | 2.72 |
| 4-5 | 2.75 | 2.72 | 14-16 | | 2.71 |
| 4-6 | 2.65 | 2.63 | 15-17 | | 2.68 |
| 4-7 | 2.75 | 2.72 | 15-18 | | 2.50 |
| 4-10 | 2.96 | 3.06 | 17-18 | | 2.72 |
| 4-12 | 2.76 | 3.06 | 17-19 | | 2.72 |
| 4-17 | | 2.58 | 17-20 | | 2.67 |
| 5-6 | 2.70 | 2.67 | 18-19 | | 2.57 |
| 5-7 | 2.85 | 2.86 | 19-20 | | 2.50 |
| 5-12 | 2.83 | 2.73 | Promedio | 2.77 | 2.73 |

Tabla 9.2. Distancias de enlace para los nanocúmulos B₁₁, B₁₃ y B₁₇ en Å.

| | B ₁₁ | B ₁₃ | B ₁₇ | | B ₁₁ | B ₁₃ | B ₁₇ |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1-2 | 1.81 | | | 5-10 | 1.74 | 1.67 | 1.66 |
| 1-3 | 1.59 | 1.54 | 1.63 | 5-12 | | 1.73 | |
| 1-5 | 1.81 | | | 6-7 | | | 1.53 |
| 1-9 | 1.59 | | | 6-8 | | | 1.6 |
| 1-11 | | | 1.64 | 6-9 | | | |
| 1-12 | | 1.69 | | 6-10 | 1.56 | 1.62 | |
| 1-13 | | 1.57 | | 6-11 | | | |
| 1-16 | | | 1.56 | 6-12 | | | |
| 2-5 | 1.73 | 1.73 | | 6-13 | | | |
| 2-6 | | | 1.72 | 7-8 | 1.56 | 1.54 | |
| 2-7 | 1.71 | 1.69 | 1.72 | 7-9 | 1.56 | 1.57 | |
| 2-8 | 1.74 | 1.72 | 1.79 | 7-13 | | | 1.54 |
| 2-9 | 1.75 | 1.89 | | 8-11 | 1.55 | 1.58 | |
| 2-11 | 1.88 | | | 8-14 | | | 1.70 |
| 2-12 | | 1.81 | 1.89 | 8-15 | | | 1.64 |
| 2-13 | | | 1.87 | 9-10 | | | 1.68 |
| 2-14 | | | 1.71 | 9-12 | | | 1.86 |
| 3-5 | 1.75 | | 1.59 | 9-13 | | 1.55 | |
| 3-6 | 1.56 | 1.58 | | 9-17 | | | 1.61 |
| 3-10 | | | 1.80 | 10-11 | | | 1.68 |
| 3-11 | | | 1.77 | 10-12 | | | 1.76 |
| 3-12 | | 1.72 | | 10-14 | | | 1.74 |
| 3-19 | | | | 11-14 | | | 1.73 |
| 4-5 | 1.88 | 1.67 | | 11-15 | | | 1.72 |
| 4-10 | 1.55 | 1.67 | | 11-16 | | | 1.63 |
| 4-11 | 1.57 | 1.62 | | 12-13 | | 1.89 | |
| 4-12 | | | 1.78 | 12-14 | | | 1.77 |
| 4-13 | | | 1.58 | 12-17 | | | 1.69 |
| 4-17 | | | 1.52 | 14-15 | | | 1.82 |
| 5-6 | 1.71 | 1.81 | | 15-16 | | | 1.61 |
| 5.9 | | | 1.61 | Promedio | 1.68 | 1.68 | 1.69 |







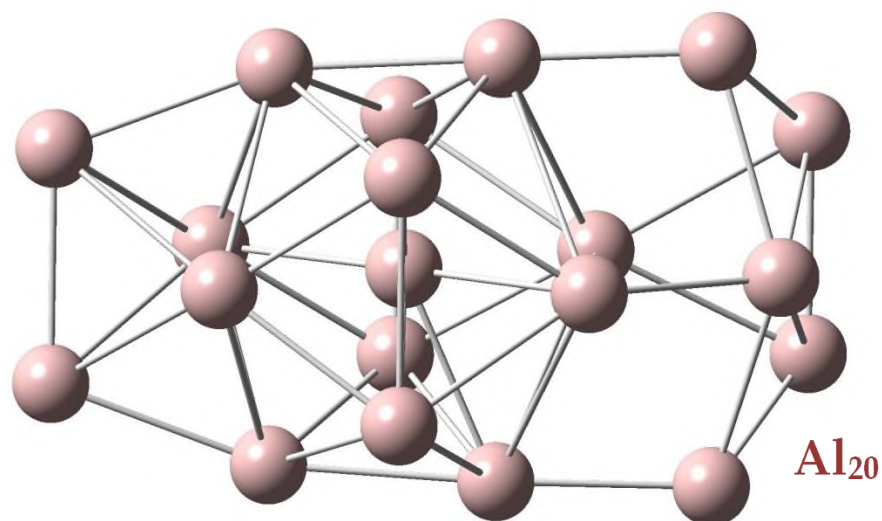
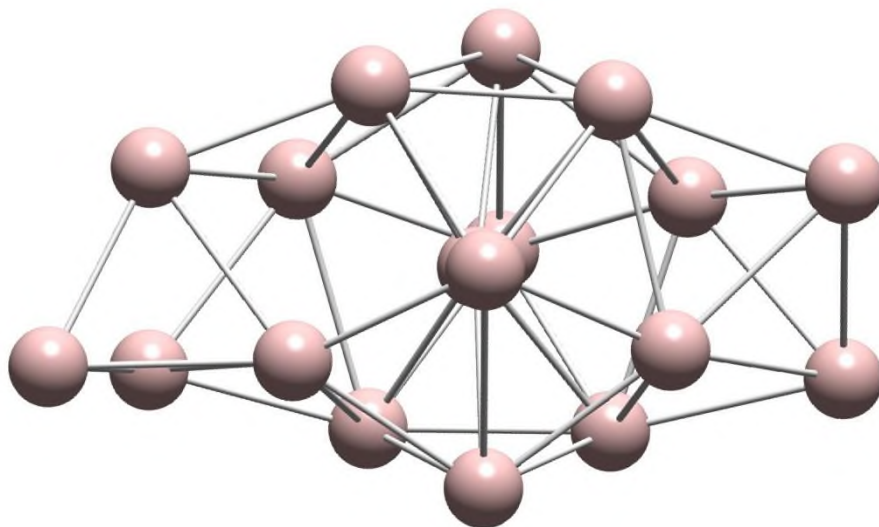


Figura 9.1 - Nanocúmulos de Al_9 a Al_{20}

El Al_{13} , es el nanocúmulo con mayor simetría de la serie de aluminio. Presenta una geometría icosaedra, es decir, es un poliedro con 20 caras triangulares equiláteras.



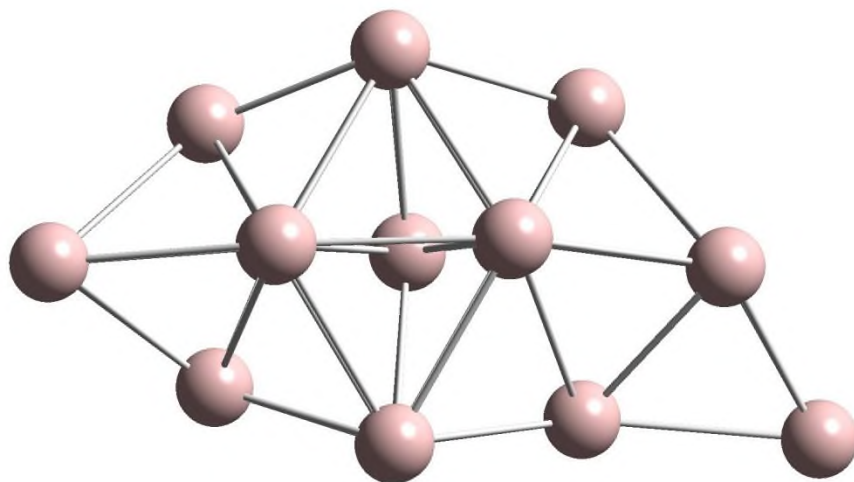


Figura 9.2 - Nanocúmulos de Al₁₈

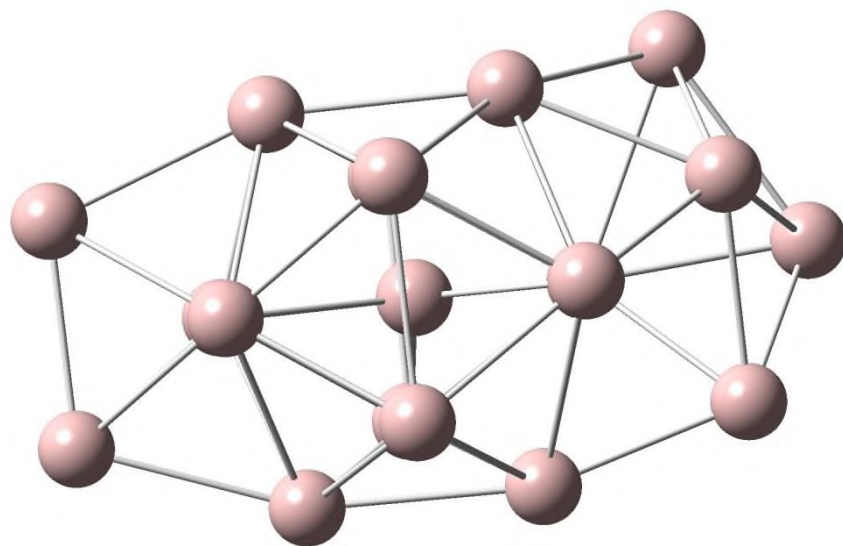
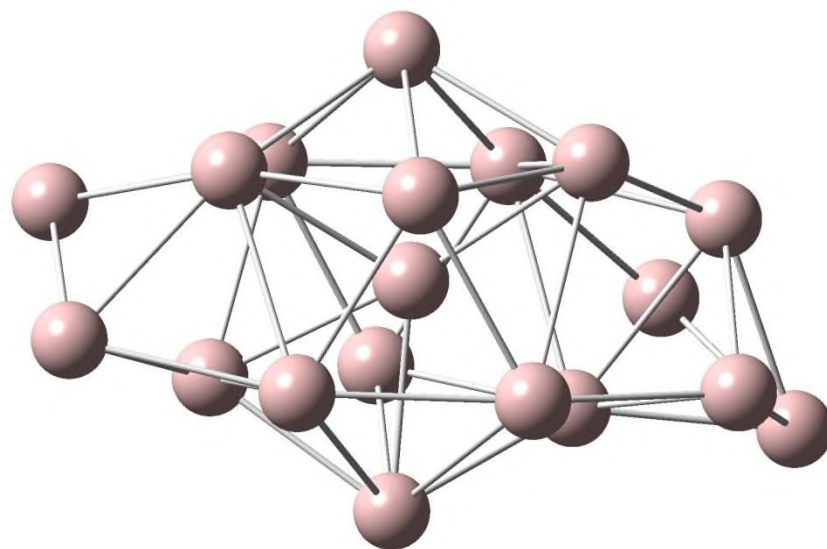


Figura 9.3 - Nanocúmulos de Al₁₉

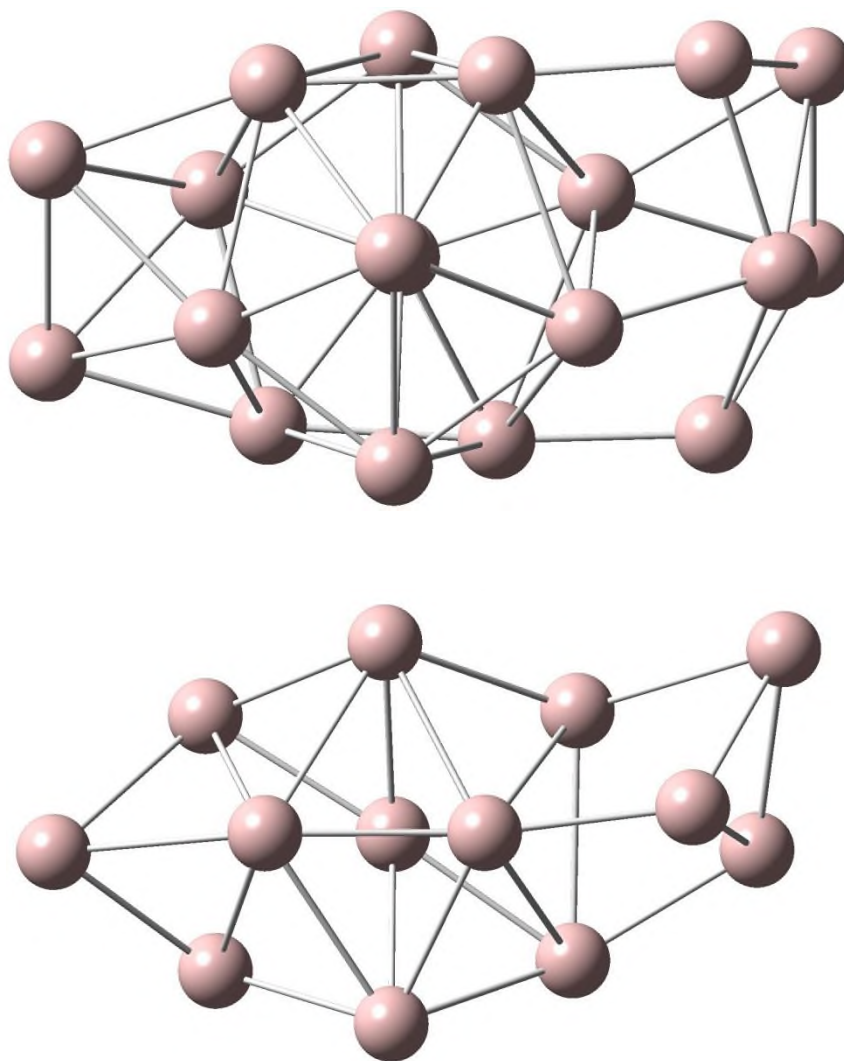
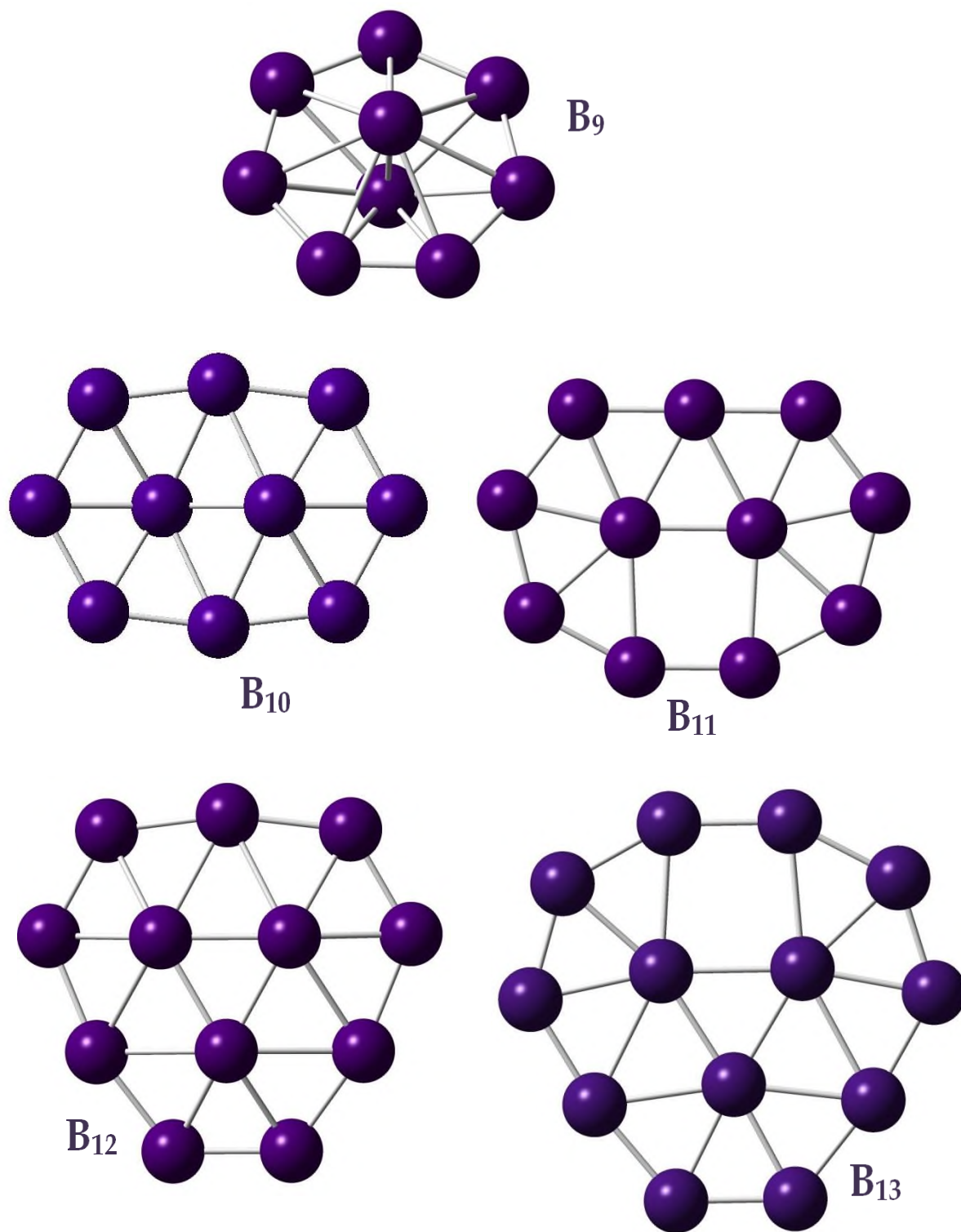
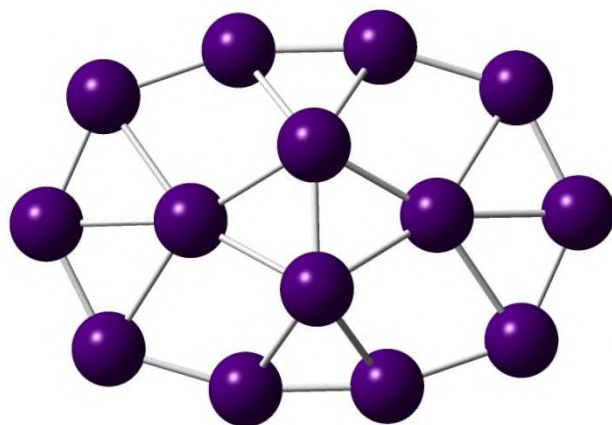
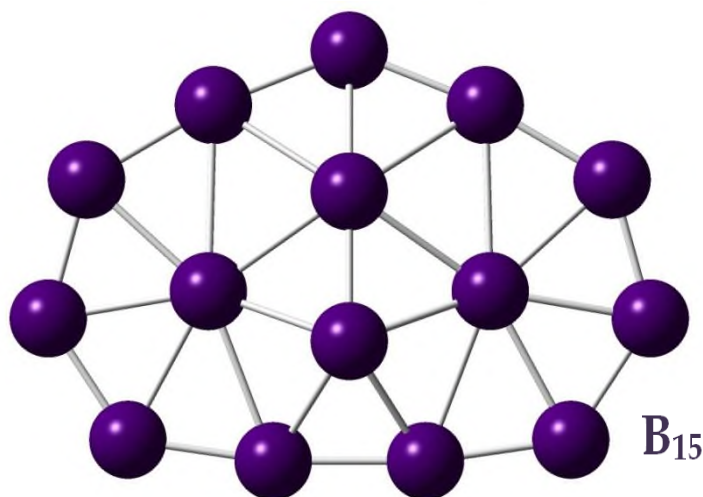
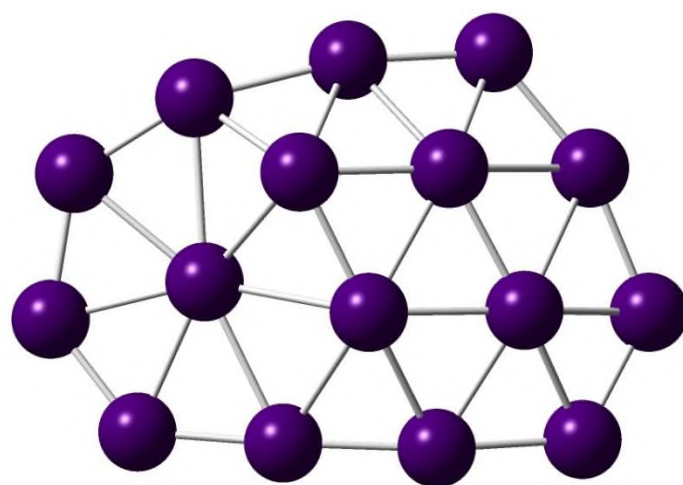
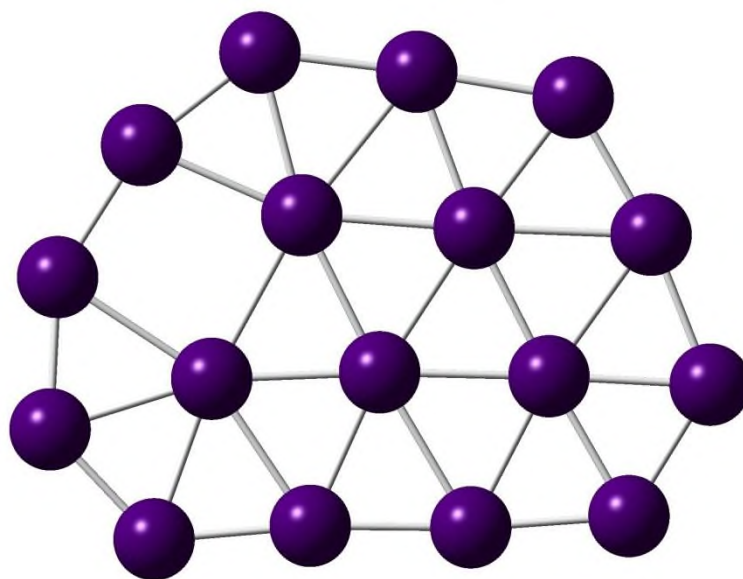


Figura 9.4 - Nanocúmulos de Al₂₀



**B₁₄****B₁₅****B₁₆**



B_{17}

Figura 9.5 - Nanocúmulos de B_9 a B_{17}

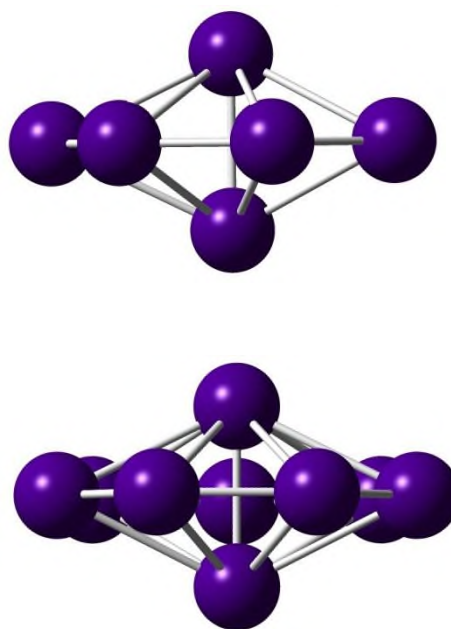


Figura 9.6 - Nanocúmulos de B_9

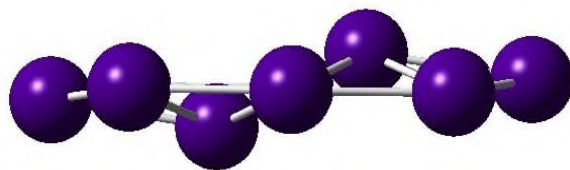


Figura 9.7 - Nanocúmulos de B₁₀

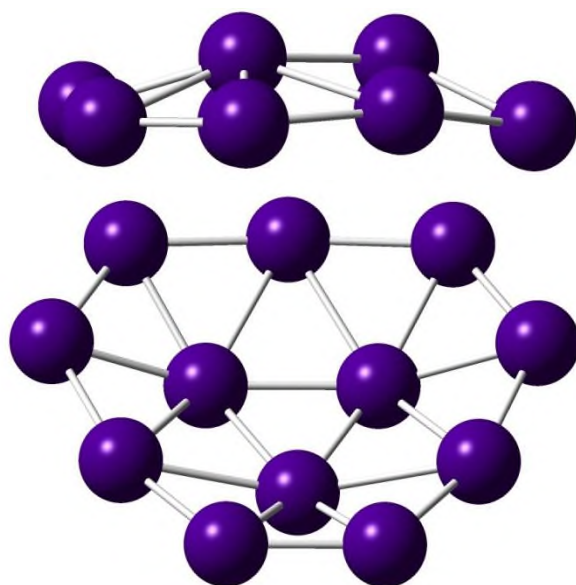


Figura 9.8 - Nanocúmulos de B₁₂

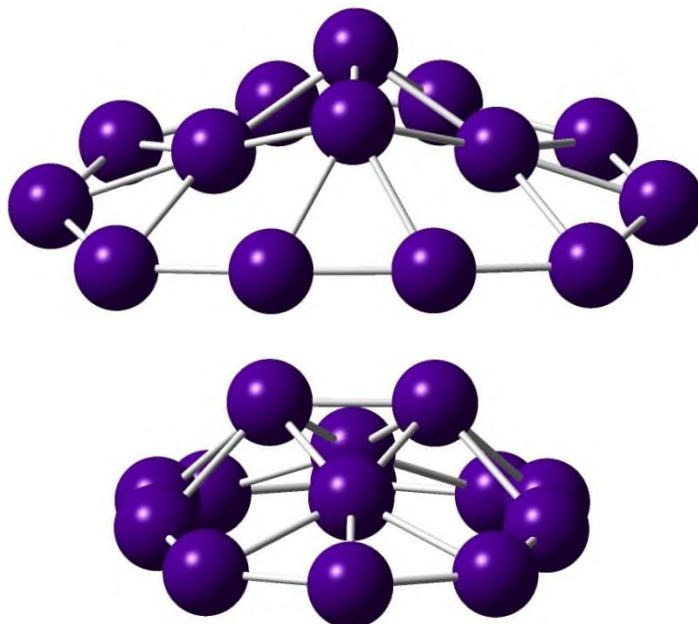


Figura 9.9 - Nanocúmulos de B₁₄

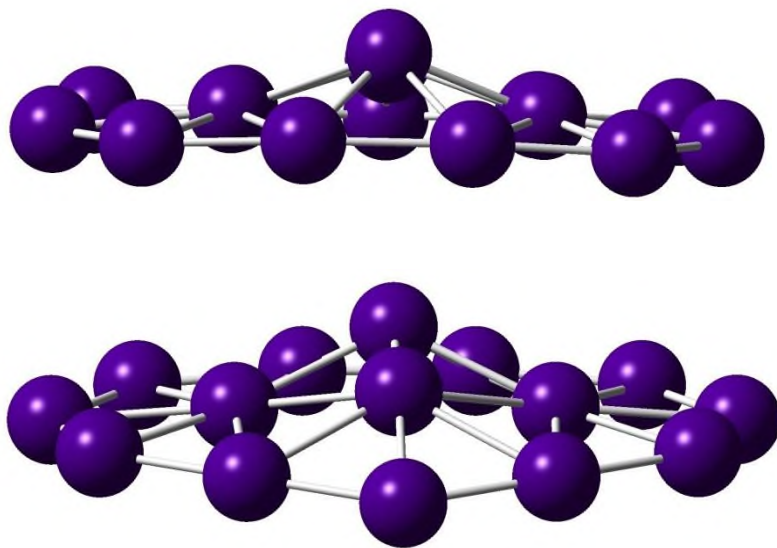


Figura 9.10 - Nanocúmulos de B_{15}

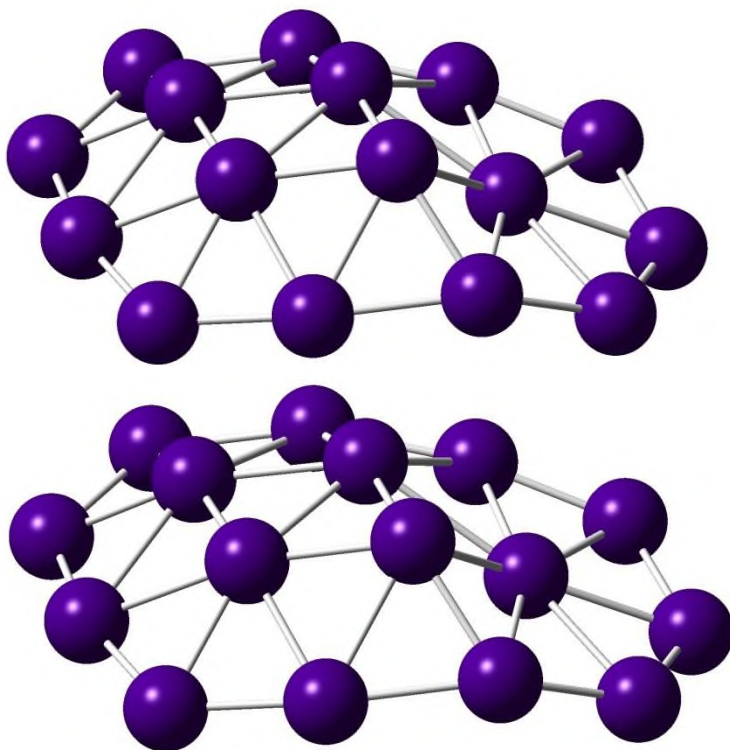


Figura 9.11 - Nanocúmulos de B_{16}

Ecuaciones de la sección 3.1.1

Radiación del cuerpo negro:

$$u_{\lambda}^P = \frac{c_1 v^5}{c^5} \frac{1}{e^{\frac{c_2 v}{cT}} - 1}$$

u_{λ}^P = Densidad de la energía por unidad de intervalo de λ

c_1 y c_2 son constantes

T= Temperatura

v = Frecuencia

Efecto fotoeléctrico:

$$\varepsilon_f = E_{máx} + \omega$$

ε_f =Efecto fotoeléctrico (Energía)

$E_{máx}$ = Energía de fotones

ω = Energía de enlace del electrón

Modelo de Bohr:

$$E = \frac{-2\pi^2 k^2 Z^2 e^4 m}{n^2 h^2}$$

E= Energía

k = Constante de Coulomb

Z= Número atómico

e = Carga del electrón

m = Masa de electrón

$n=1, 2, 3, \dots$

h = Constante de Planck

Onda-Partícula de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

λ = Longitud de onda

p = Cantidad de movimiento

Møller-Plesset:

$$H=H_0 + \lambda H'$$

$$H_0\Phi_i = E_i\Phi_i \quad i=0,1,2, \dots, \infty$$

H= Operador Hamiltoniano

H₀=Operador de referencia, solución al Hamiltoniano

λ= Variable (determina la fuerza de la perturbación)

H'=Operador de perturbación

E_i = Energía de los orbitales

Φ_i = Determinante de Slater para cada estado excitado

$$H\Psi=W\Psi$$

W=Energía del estado perturbado

$$W= \lambda^0W_0 + \lambda^1W_1 + \lambda^2W_2 + \lambda^3W_3 + \dots$$

$$\Psi= \lambda^0\Psi_0 + \lambda^1\Psi_1 + \lambda^2\Psi_2 + \lambda^3\Psi_3 + \dots$$

Para $\lambda=1$, se tiene que $\Psi_0=\Phi_0$ y $W_0=E_0$, es la función de onda no perturbada y de orden cero. Ψ_1, Ψ_2, \dots y $W_1, W_2 + \dots$ son las correcciones de primer orden, segundo orden, etc.

Sección 5.4

*Nanocúmulos de aluminio y boro

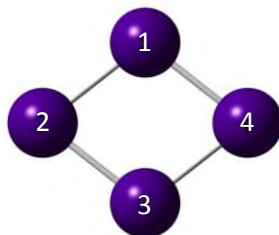
En este trabajo nos enfocamos en la construcción y cálculo de los nanocúmulos bielementales para realizar los cálculos de absorción de hidrógeno, por eso la construcción de los nanocúmulos de boros se terminó en 17 átomos. Como información complementaria, el nanocúmulo más estable de Al₁₅ tardó 10 horas y 20 minutos en ser calculado mientras que el nanocúmulo más estable de Al₂₀ tardó 2 días en ser calculado (para este nanocúmulo se calcularon 109 moléculas con sus respectivas frecuencias). El nanocúmulo más estable de B₁₅ tardó 16 horas en ser

calculado y el nanocúmulo de B_{17} tardó un día y 12 horas en ser calculado (se calcularon 189 nanocúmulos de B_{17} con sus respectivas frecuencias). Para las series de B_xAl_y y Al_xB_y , se calcularon 172 y 117 nanocúmulos (son sus frecuencias) respectivamente.

*Matriz Z

Ejemplo: B_4

Para la construcción del nanocúmulo de B_4 , el primer átomo se colocó en el origen de las coordenadas cartesianas. Para el enlace B-B ($y=2$) el segundo átomo se colocó a 2.0 Å sobre el eje X. Para B_3 ($y=3$) el tercer átomo se colocó a 2.0 Å de los dos boros originales. Finalmente para B_4 , el nanocúmulo más estable fue el que enlazó el cuarto átomo de boro al primer y tercer átomos de boro.



| B4 | | | | | | |
|----|---|---|--------------|---|----|----|
| O | 1 | | | | | |
| B | | | | | | |
| B | | 1 | B1 | | | |
| B | | 2 | B2 | 1 | A1 | |
| B | | 1 | B3 | 2 | A2 | 3 |
| | | | | | | D1 |
| B1 | | | 1.53737024 | | | |
| B2 | | | 1.53736071 | | | |
| B3 | | | 1.53735914 | | | |
| A1 | | | 76.37717025 | | | |
| A2 | | | 103.62276688 | | | |
| D1 | | | 0.04448339 | | | |

| B4 | | | | | | |
|----|---|-------------|-------------|-------------|--|--|
| O | 1 | | | | | |
| B | | 0.00001600 | 0.95047900 | 0.00029000 | | |
| B | | -1.20833800 | 0.00001200 | -0.00029000 | | |
| B | | -0.00001500 | -0.95047900 | 0.00029000 | | |
| B | | 1.20833700 | -0.00001200 | -0.00029000 | | |
| 1 | 2 | 1.0 | 4 | 1.0 | | |
| 2 | 3 | 1.0 | | | | |
| 3 | 4 | 1.0 | | | | |
| 4 | | | | | | |

Figura 9.12 - Matriz Z y matriz de coordenadas cartesianas de B_4