CLÚSTERES METÁLICOS COMO ALMACENADORES DE HIDRÓGENO: TRANSFORMACIÓN ISOELECTRÓNICA DE LOS SISTEMAS $E_nAl_{4-n}H_{7+n}^-$ (E=Be, Mg, Ca, Sr y Ba; n=1-4)

LEIDY CAROLINA GIRALDO BARRERA



FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
Medellín
2017

CLÚSTERES METÁLICOS COMO ALMACENADORES DE HIDRÓGENO: TRANSFORMACIÓN ISOELECTRÓNICA DE LOS SISTEMAS $E_nAl_{4-n}H_{7+n}^-$ (E=Be, Mg, Ca, Sr y Ba; n=1-4)

LEIDY CAROLINA GIRALDO BARRERA

Trabajo de investigación para optar al título de Magíster en Ciencias Químicas

Directores:

Ph.D. Edison Humberto Osorio López

Ph.D. Franklin Ferraro Gómez

Coasesor:

Ph.D. Cacier Zilhay Hadad Arriaga

GRUPO DE QUÍMICA-FÍSICA TEÓRICA ($\theta - \varphi\tau$) Y GRUPO SISTEMAS DE INFORMACIÓN Y SOCIEDAD DEL CONOCIMIENTO (SISCO)
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
Medellín
2017

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ACTA NO. 127 DE LA SUSTENTACIÓN DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN DE MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudiante: **LEIDY CAROLINA GIRALDO BARRERA**

Título: **"CLÚSTERES METÁLICOS COMO ALMACENADORES DE HIDRÓGENO: TRANSFORMACIÓN ISOELECTRÓNICA DE LOS SISTEMAS $E_nAl_{4-n}H_{7+n}^-$ (E=Be, Mg, Ca, Sr y Ba; n=1-4)"**

Director: **Edison Osorio López, PhD**
Co-asesor: **Cacier Hadad Arriagada, PhD**
Co-asesor: **Franklin Ferraro Gómez, PhD**

Fecha y Hora: **Septiembre 15 de 2017, 10:30 A.M.**

Lugar: **Auditorio 2-404**

RESULTADO DE LA EVALUACIÓN:

(X) **ACEPTADO** ( ) **INCOMPLETO** ( ) **NO ACEPTADO**

Dr. Wilber Silva López
JURADO

Dra. Sol Milena Mejía Chica
JURADO

Dr. Edison Osorio López
JURADO

Dr. Fanor Mondragón Pérez
COORDINADOR PROGRAMAS DEL POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

CLÚSTERES METÁLICOS COMO ALMACENADORES DE HIDRÓGENO: TRANSFORMACIÓN ISOELECTRÓNICA DE LOS SISTEMAS $E_nAl_{4-n}H_{7+n}^-$ (E=Be, Mg, Ca, Sr y Ba; n=1-4)

LEIDY CAROLINA GIRALDO BARRERA

"Prohibida la reproducción sin la autorización expresa del autor(a)"

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
Medellín
2017

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios porque Él es quien me ha dado todo lo que tengo hasta este momento: "*Porque yo sé los pensamientos que tengo acerca de vosotros, dice el Señor, pensamientos de paz, y no de mal, para daros el fin que esperáis. Entonces me invocaréis, y vendréis y oraréis a mí, y yo os oiré; y me buscaréis y me hallaréis, porque me buscaréis de todo vuestro corazón*" Jer. 29:11-13. A mi esposo por su amor, apoyo, ánimo y preciosa compañía durante estos años de matrimonio. A mis padres y hermano por la confianza, respaldo, amor y formación que me han brindado.

Agradezco a mis asesores Edison Osorio y Franklin Ferraro por brindarme la oportunidad de prepararme como magister a través del fondo: "El Patrimonio Autónomo Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación Francisco José de Caldas" (No. 211665842965) y al profesor Cacier Hadad por recibirme en su grupo de investigación, Química Física Teórica. A todos y cada uno de los profesores que hicieron parte de mi formación en esta etapa, ya que han aportado mucho a mi vida profesional. Finalmente agradezco a la Universidad Católica Luis Amigo y a la Universidad de Antioquia por brindarme cada uno de los recursos utilizados para el desarrollo de esta investigación.

RESUMEN

Los hidruros metálicos son sistemas químicos de alto interés científico y tecnológico gracias a su gran capacidad de incorporar átomos de hidrógeno dentro de su estructura molecular. Dicha particularidad ha potenciado las investigaciones en las últimas décadas hacia la búsqueda y diseño de arreglos atómicos que puedan ser utilizados para la fabricación de nuevos y mejores dispositivos que puedan almacenar hidrógeno en forma sólida, los cuales ocupan un menor volumen comparado con el almacenamiento de hidrógeno en forma gaseosa[1]. Numerosos estudios, tanto experimentales como teóricos, han mostrados que compuestos químicos conformados por elementos del grupo 2 como Be, Mg, Ca, Sr y Ba, y elementos del Grupo 13 como B, Al y Ga, tanto en fase sólida como en forma gaseosa, poseen una alta capacidad y eficiencia en el almacenamiento de hidrógeno en su estructura molecular. Dentro del ámbito de perfeccionar el diseño y búsqueda de sistemas químicos con mejores propiedades, localizamos a los clústeres atómicos, cúmulos o agregados de átomos como un tamaño intermedio entre el nivel molecular y el bulk de un sólido[2], los cuales poseen propiedades físicas y químicas muy particulares, convirtiéndolos en importantes objetos de estudio. La característica de poder cambiar las propiedades al modificar el número y tipo de átomos dentro de los clústeres se debe a su estructura electrónica, la cual cambia drásticamente; razón por lo que establecer reglas predictivas en las propiedades de estos sistemas no es sencillo. Los estudios teóricos en esta área de investigación son necesarios y de gran importancia para comprender el comportamiento y las propiedades de estos sistemas. Existe una estrecha relación entre la estabilidad y las formas estructurales, así como las configuraciones electrónicas y los enlaces químicos; características que pueden llegar a relacionarse con las propiedades medibles experimentalmente.

En este trabajo de investigación se propone el estudio teórico de nuevos hidruros metálicos diseñados o generados a través de transformaciones o modificaciones estratégicas de una especie altamente estable; específicamente para este trabajo fue el clúster atómico $Al_4H_7^-$. Este hidruro metálico fue reportado por el grupo de investigación del profesor Castleman como una especie altamente estable, y con una muy baja reactividad hacia la oxidación con oxígeno molecular[3]. Los diferentes cúmulos atómicos estudiados en este trabajo fueron diseñados a partir de reemplazos sucesivos de un átomo de aluminio por una unidad E-H, donde E corresponde a Be, Mg, Ca, Sr o Ba. Uno de los objetivos de hacer estos tipos de reemplazos fue conservar el mismo número de electrones de valencia dentro del sistema durante todas las transformaciones: 20 electrones, conformación estable en un modelo de superátomo o Jellium. Las búsquedas sobre las superficies de energía potencial (SEP) para cada uno de los sistemas propuestos: $EAl_3H_8^-$, $E_2Al_2H_9^-$, $E_3AlH_{10}^-$ y $E_4H_{11}^-$, mostraron que, excepto para el sistema $E_4H_{11}^-$, las conformaciones más estables poseen una estrecha relación estructural con el sistema de partida, el clúster $Al_4H_7^-$, manifestando así la alta estabilidad de los

sistemas propuestos. En el caso de los reemplazos de los cuatro átomos de aluminio por las cuatro unidades E-H, las series $E_4H_{11}^-$, los sistemas más estables poseen una forma fragmentada $E_4H_9^- + H_2$, mostrando así que estos clústeres han alcanzado su grado máximo de saturación de hidrógeno. El estudio de algunos descriptores electrónicos de estabilidad como la afinidad electrónica, potencial de ionización y el gap HOMO-LUMO, sugieren que las series $EAl_3H_8^-$, $E_2Al_2H_9^-$ y $E_3AlH_{10}^-$ (con E = Be, Mg) deberían de ser los sistemas de mayor estabilidad, lo cual se puede relacionar directamente con una gran probabilidad de poder ser sintetizados experimentalmente en el futuro. El estudio del enlace químico muestra que la gran capacidad de los clústeres dopados con berilio y magnesio para estabilizar átomos de hidrógeno se debe al incremento de los enlaces no clásicos E-H-Al.

Finalmente, uno de los objetivos y retos del estudio teórico de clústeres atómicos es diseñar y proponer estructuras estables que puedan ser usadas en un futuro como unidades ensamble para formar sistemas en tres dimensiones. Con base a este objetivo, se realizaron las exploraciones sobre las SEP para las especies neutras NaE_3AlH_{10}, con E = Be, Mg. Se usa un contraión con el objetivo de estabilizar las conformaciones encontradas, y no permitir que cuando se planteen uniones de dos estructuras, estas colapsen. Las estructuras de mínima energía encontradas en estos análisis sustentan el potencial uso de estas especies como bloques de construcción $E_3AlH_{10}^-$ (con E = Be, Mg).

CONTENIDO

RESUMEN ..... **VI**

ÍNDICE DE TABLAS ..... **X**

TABLA DE ILUSTRACIONES ..... **XI**

INTRODUCCIÓN **1**

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA **3**

OBJETIVOS **4**

1.1 General **4**
1.2 Específicos **4**

MARCO CONCEPTUAL **5**

1.3 Metales del grupo 2 ..... **5**
1.3.1 Berilio. *6*
1.3.2 Magnesio. *7*
1.3.3 Calcio. *7*
1.3.4 Estroncio. *8*
1.3.5 Bario. *8*
1.4 Aluminio **8**
1.5 Hidrógeno **10**
1.6 Acumuladores de Hidrógeno **13**
1.6.1 Hidruros de Aluminio. *13*
1.6.2 Hidruros de metales del grupo 2. ..... *15*
1.6.3 Mezcla de Metales y sus Hidruros. *19*
1.7 Búsqueda de Nuevos Acumuladores de Hidrógeno **20**
1.7.1 Algoritmo Genético de Gradiente Embebido (GEGA). *20*
1.7.2 Especies Propuestas. *21*
1.8 Herramientas teóricas y computacionales **22**
1.8.1 Métodos Basados en la Función de Onda *22*
1.8.2 Métodos DFT (Density Funcional Theory). *23*
1.8.3 Modelo Jellium. *24*
1.9 Propiedades a evaluar **26**
1.9.1 Potencial de Ionización Adiabático. *26*
1.9.2 Afinidad Electrónica. *26*
1.9.3 Energía de Enlazamiento *26*
1.9.4 Gap HOMO-LUMO *26*
1.9.5 Análisis topológico de la densidad electrónica: Teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM) *27*
1.9.6 Análisis del enlace químico basado en la partición de la densidad electrónica. *28*

METODOLOGÍA **30**

1.10 Explorar la superficie de energía potencial multidimensional **30**
1.11 Determinar las conformaciones más estables **30**
1.12 Estudiar algunos criterios de estabilidad y el enlace químico **31**
1.13 Estabilización de la carga **31**

RESULTADOS Y DISCUSIÓN **32**

1.14 Estructuras de mínima energía **32**
1.15 Análisis de estabilidad en los clústeres más estables **40**

1.15.1 Criterios de estabilidades relativas 40
1.15.2 Análisis de las interacciones enlazantes a través de la teoría cuántica de átomos en moléculas 43
1.15.3 Enlaces químicos multicéntricos 48
1.16 Estructuras en forma neutra: clústeres con un átomo alcalino 51

CONCLUSIONES 54

ANEXO: PERSPECTIVAS 55

A.1 Sistema de aluminio sin dopar (Al_4H_7Na) 55
A.2 Sistemas de aluminio dopados con berilio ($Be_3AlH_{10}Na$) y magnesio ($Mg_3AlH_{10}Na$) 57

REFERENCIAS 61

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas de los metales alcalinos térreos[20]. 6
Tabla 2. Propiedades físicas de los isótopos de hidrógeno: protio, deuterio y tritio[38]. 11
Tabla 3.Datos del año 2004 de la producción y consumo de hidrógeno a nivel mundial[17] 12
Tabla 4. Contenido en peso, gravimetría, volumetría de hidrógeno y la temperatura de descomposición de cada hidruro alcalinotérreo[55]. 15
Tabla 5. Alanatos de metales alcalinotérreos y su efecto en la captación de hidrógeno[55]. 19
Tabla 6. Alanatos de metales alcalinotérreos con reacciones y temperaturas de descomposición. 19
Tabla 7. Energías de enlazamiento, por átomo, para los sistemas dopados con unidades de E-H. 43

TABLA DE ILUSTRACIONES

Figura 1. Forma real de cada metal alcalinotérreo aislado[21]. 5
Figura 2. Estados de oxidación, polarizabilidad y radio iónico de metales alcalinotérreos [22]. 6
Figura 3. Consumo de magnesio por año hasta el 2007. 7
Figura 4. Solubilidad de los iones de aluminio en función del pH [38]. 10
Figura 5. Diagrama de fases del gas de dihidrogeno[41]. 11
Figura 6. Resumen de las aplicaciones actuales para la energía del hidrógeno. 12
Figura 7. Producción de hidruro de aluminio a través de alta presión. 13
Figura 8. Clústeres de $Al_4H_x^-$ (x=1-13) expuestos a oxígeno. ***A****. Espectro de masas después de producirse cada clúster metálico con gas de H_2.* ***B****. Cúmulos expuestos a moléculas de oxígeno[3].* 14
Figura 9. Temperatura vs densidad del metal alcalino y alcalinotérreo en los hidruros metálicos[55]. 15
*Figura 10. Especies más estables de $(BeH_2)_n$ y $(MgH_2)_n$ con n=3 y 4, usando teoría de perturbaciones de segundo orden (MP2) con la base de Popple 6-311++G** y refinadas con el nivel QCISD/6-311G**.* 16
Figura 11. Confórmeros de hidruros de berilio con átomos de Be desde 3 hasta 20, obtenidos de cálculos de dinámica molecular ab initio[64]. 18
Figura 12. Proceso del programa GEGA. A) Diagrama de flujo de operación del algoritmo GA, B) apareamiento y C) mutación[75]. 21
Figura 13. Modelo Jellium, Superátomo[80]. 25
Figura 14. Espectro de masas para clústeres de sodio (Na_n)[80]. 25
Figura 15. Diagrama de flujo para el proceso de refinamiento de las estructuras en cada una de las búsquedas para los sistemas $Al_3EH_8^-$, $Al_2E_2H_9^-$, $AlE_3H_{10}^-$ y $E_4H_{11}^-$ (Donde E=Be, Mg, Ca, Sr y Ba). 31
Figura 16. Estructuras de mínima energía para los sistemas $BeAl_3H_8^-$, $Be_2Al_2H_9^-$, $Be_3AlH_{10}^-$ y $Be_4H_{11}^-$ 33
Figura 17. Estructuras de mínima energía para los sistemas $MgAl_3H_8^-$, $Mg_2Al_2H_9^-$, $Mg_3AlH_{10}^-$ y $Mg_4H_{11}^-$ 34
Figura 18. Estructuras de mínima energía para los sistemas $CaAl_3H_8^-$, $Ca_2Al_2H_9^-$, $Ca_3AlH_{10}^-$ y $Ca_4H_{11}^-$. 35
Figura 19. Estructuras de mínima energía para los sistemas $SrAl_3H_8^-$, $Sr_2Al_2H_9^-$, $Sr_3AlH_{10}^-$ y $Sr_4H_{11}^-$ 36
Figura 20. Estructuras de mínima energía para los sistemas $BaAl_3H_8^-$, $Ba_2Al_2H_9^-$, $Ba_3AlH_{10}^-$ y $Ba_4H_{11}^-$ 37
Figura 21. Estructuras más estables para las series $E_nAl_{4-n}H_{7+n}^-$ (E = Be, Mg, Ca, Sr o Ba) con n=1-4. Los valores en corchetes corresponden a las energías relativas, en kcal/mol, obtenidos al nivel de teoría CCSD(T)/Def2-TZVP//PBE0/Def2-TZVP. En todos los casos los singletes son más estables que los tripletes. Los átomos de aluminio y los demás metales del grupo 2 están representados de color azul y verde, respectivamente. 39
Figura 22. Estructura del sistema de referencia $Al_4H_7^{-3}$ 40

Figura 23. Gráfica de afinidad electrónica vertical para las estructuras de mínima energía en los sistemas $E_nAl_{4-n}H_{7+n}^-$ (E = Be, Mg, Ca, Sr y Ba), n = 1-3. La línea punteada representa el valor de referencia para el clúster $Al_4H_7^-$. 41
Figura 24. Gráfica de potencial de ionización vertical para las estructuras de mínima energía en los sistemas $E_nAl_{4-n}H_{7+n}^-$ (E = Be, Mg, Ca, Sr y Ba), n = 1-3. La línea punteada representa el valor de referencia para el clúster $Al_4H_7^-$..... 41
Figura 25. Gráfica HOMO-LUMO gap para las estructuras de mínima energía en los sistemas $E_nAl_{4-n}H_{7+n}^-$ (E = Be, Mg, Ca, Sr y Ba), n = 1-3. La línea punteada representa el valor de referencia para el clúster $Al_4H_7^-$. 42
Figura 26. Gráfica de la energía de enlazamiento para las estructuras de mínima energía en los sistemas $E_nAl_{4-n}H_{7+n}^-$ (E = Be, Mg, Ca, Sr y Ba), n = 1-3. La línea punteada representa el valor de referencia para el clúster $Al_4H_7^-$. 42
Figura 27. Grafos moleculares para los clústeres $Al_4H_7^-$, $BeAl_3H_8^-$, $Be_2Al_2H_9^-$, $Be_3AlH_{10}^-$, $MgAl_3H_8^-$, $Mg_2Al_2H_9^-$ y $Mg_3AlH_{10}^-$. Las líneas punteadas y continuas corresponden a trayectorias enlazantes. Los puntos críticos de enlace están en color verde; los puntos críticos de anillo están en color rojo, y los de caja están en azul. Los puntos fucsia representan atractores no nucleares (NNA). Los átomos de aluminio, berilio y magnesio son de color azul y verde, respectivamente. 45
Figura 28. Laplaciano de la densidad electrónica y criterio $|V(rc)|G(rc)$. (a) Estructura mínima en energía para las sustituciones Be y Mg. (b) Estructura tetraedral más cercana a la conformación de mínima energía..... 46
Figura 29. Gráficas de $H(rc)/\rho(rc)$ vs $\nabla 2\rho(rc)$ para los enlaces Al-H, Mg-H y Be-H con los hidrógenos tipo puente entre metales y con un enlace simple con un solo átomo metálico..... 47
Figura 30. Gráfica de $H(rc)/\rho(rc)$ vs $\nabla 2\rho(rc)$ para los enlaces H-H, Al-NNA y H-NNA, que no son comunes para todos los cúmulos atómicos..... 48
Figura 31. Enlaces analizados por el AdNDP para el sistema $Al_4H_7^-$. 49
Figura 32. Enlaces obtenidos mediante la herramienta AdNDP para los sistemas $BeAl_3H_8^-$, $Be_2Al_2H_9^-$ y $Be_3AlH_{10}^-$. Todos los números de ocupaciones (ON) son cercanos del valor ideal de 2.00 |e|. 50
Figura 33. Enlaces obtenidos mediante la herramienta AdNDP para los sistemas $MgAl_3H_8^-$, $Mg_2Al_2H_9^-$ y $Mg_3AlH_{10}^-$..... 51
Figura 34. Los isómeros de energía más bajos para los sistemas $NaBeAl_3H_8$, $NaBe_2Al_2H_9$ y $NaBe_3AlH_{10}$. Las energías se calcularon al nivel de teoría CCSD(T)/Def2-TZVP//PBE0/Def2-TZVP..... 52
Figura 35. Los isómeros más bajos en energía para $NaMgAl_3H_8$, $NaMg_2Al_2H_9$ y $NaMg_3AlH_{10}$. Las energías se calcularon al nivel de teoría CCSD(T)/Def2-TZVP//PBE0/Def2-TZVP..... 53

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las principales y más populares formas de almacenamiento de hidrógeno se realizan en recipientes metálicos, empleando para esto altas presiones o licuándolo criogénicamente. Ambas metodologías, además que implican un alto costo energético y de insumos[4], constituyen un gran desafío tecnológico para su implementación; debido a estas complicaciones, las investigaciones a nivel mundial se han enfocado en la búsqueda y diseño de nuevos sistemas y procedimientos para almacenar hidrógeno los cuales puedan ser seguros y de fácil implementación. Dentro de estos mecanismos se destacan los basados en fisisorción sobre nanoestructuras de carbono y los procesos de quimisorción en hidruros complejos o metálicos, siendo esta última metodología de gran interés para la comunidad científica gracias a que estos pueden llegar a ser utilizadas como bloques o unidades de ensamble para generar posteriormente nanomateriales[5]. Los clústeres atómicos pueden llegar a ser de gran importancia dentro de este desafío, formar estructuras en tres dimensiones, dado que las propiedades de los clústeres, tanto químicas como físicas, varían respecto al tipo y forma de cada agregado atómico, es decir, sus propiedades presentan una alta variabilidad, lo que conlleva a que cada material tendría una propiedad diferente, dependiendo del tipo y forma del clúster que pueda ser usado como bloque de construcción[6,7]. Es esta razón la que hace a los clústeres atómicos tan interesantes: sus propiedades específicas, y además de eso su estabilidad; pasos claves en la utilización de estos sistemas como posibles unidades de ensamble. Dentro de los clústeres atómicos utilizados como acumuladores de hidrógeno se destacan los alanatos o hidruros de aluminio, los cuales son sistemas químicos de gran estabilidad y un alto porcentaje de hidrógeno dentro de su estructura molecular. Estudios teóricos y experimentales sobre las series $Al_nH_m^-$ revelaron que un sistema en particular, el clúster $Al_4H_7^-$, posee una alta estabilidad y una baja reactividad frente a la reacción con oxígeno molecular, comportamiento atribuido a la configuración electrónica de valencia del clúster: 20 electrones de valencia, configuración electrónica de capa cerrada dentro de un modelo teórico de llenado de electrones como Jellium o superátomo. Adicionalmente, los autores proponen que si se utiliza algún átomo alcalino, como por ejemplo el litio (Li), el cual puede actuar como contraión y estabilizar el sistema, dichos sistemas puede llegar a ser los suficientemente estables para ser usados como unidades de ensamble; dentro de las investigaciones realizadas sobre el sistema de $Al_4H_7^-$, los autores determinaron que cuando se dopa con Li^+ la forma geométrica, tetraedral, se conserva[3]. Una de las estrategias comúnmente utilizadas en el diseño teórico de clústeres atómicos consiste en reemplazar un fragmento o unidad dentro del clúster, por otro fragmento o unidad, lo que provoca un cambio en las conformaciones tanto estructurales como electrónicas del sistema. Uno de los pasos claves es asegurar que dichos canjes generen sistemas estables, por lo cual uno de los pasos claves es realizar reemplazos isoelectrónicos de valencia, es decir que cuando se realice uno o más cambios de átomos del clúster, el

número total de electrones de valencia permanezca constante[8,9]. Ejemplos de dichas estrategias de diseño de clústeres pueden encontrarse en compuestos de la forma AlB_4H_{11}, AlB_5H_{12} y AlB_6H_{13} (Aluminoboranos), donde un átomo de boro (B) es reemplazado por aluminio (Al)[10]. Estudios teóricos han establecido que persiste una analogía estructural en el sistemas Si_5^{2-} cuando se hacen reemplazos sucesivos de un átomo de Silicio por una unidad de B-H o Al-H [11,12].

En este trabajo de investigación se pretende diseñar teóricamente nuevos hidruros metálicos que sean estables y que puedan acumular un alto contenido de hidrógeno dentro de su estructura molecular. Para alcanzar dicho objetivo se pretende diseñar clústeres atómicos realizando modificaciones estratégicas sobre el clúster $Al_4H_7^-$, sistema de partida, el cual ofrece una excepcional estabilidad en el diseño de nuevos materiales acumuladores de hidrógeno. Para alcanzar dicho objetivos nos plantemos la siguiente pregunta: ¿Es posible reemplazar los átomos de aluminio por unidades E-H, donde E corresponde a Be, Mg, Ca, Sr y Ba, para obtener sistemas con una mejor estabilidad y mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno que el sistema de partida? Es importante tener en cuenta que elegimos elementos del grupo 2 de la tabla periódica gracias a que elementos como el berilio (Be)[13] y el magnesio (Mg)[14,15] se caracterizan por retener un gran porcentaje en masa de hidrógeno en su estructura, característica importante en el diseño de nuevos hidruros metálicos.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El consumo energético a nivel mundial ha crecido tan vertiginosamente en las últimas décadas que es bien conocido por toda la comunidad que las reservas energéticas se encuentran en una fuerte decaída, lo que conlleva a una imperante necesidad de desarrollar nuevas fuentes de energía que reemplacen a las usadas actualmente, las cuales en su mayoría son contaminantes y no renovables[16], El gran interés por parte de las empresas, la academia y los gobiernos, en el desarrollo y optimización de nuevas tecnologías renovables, ha conducido a que hoy en día se trate de optimizar los recursos disponibles, así como el perfeccionamiento de artefactos tecnológicos generadores de energía. Dentro de este último ítem, el principal reto es el diseño, desarrollo y producción de materiales que puedan ser usados como celdas para el almacenamiento de hidrógeno como fuente alternativa de energía[17]. Colombia es un país privilegiado que cuenta con una gran variedad de recursos naturales, entre los que podemos encontrar minerales como oro, plata, platino, níquel, hierro, cobre, aluminio, entre otros. Las investigaciones aplicadas están siendo dirigidas hacia como dar o generar valor agregado a nuestros minerales, más allá de los usos tradicionales en las industrias de electricidad, transporte, infraestructura, herramientas y ornamentos. Este hecho promueve nuevas investigaciones en miras de establecer y comprender qué tipo de metales, de los que se extraen en Colombia, pueden ser utilizados en el desarrollo de celdas de hidrógeno[18]. Estas pruebas crean una clara necesidad de estudiar y comprender, desde un punto de vista teórico, que tipos de metales y mezcla de estos podrían ser utilizados en la fabricación de materiales que puedan ser usados como almacenadores de hidrógeno. Para comprender y diseñar teóricamente estos sistemas emplearemos como una primera aproximación un pequeño grupo de metales, y aleaciones de estos, con el objetivo de explorar su potencial aplicación en la formación de clústeres almacenadores de hidrógeno, y su posterior utilidad como posibles unidades de ensamble para la construcción de sistemas extendidos. Para realizar los estudios teóricos deseados se emplearon técnicas computacionales que permitan explorar, con gran exactitud, la superficie de energía potencial y asegurar con una gran fiabilidad cuales son las conformaciones más estables de estos sistemas; acto seguido, se determinarán que tipo de mezclas de metales pueden llegar a ser los mejores agregados como potenciales usos de sistemas que puedan acumulan hidrógeno. Por último, se hará un estudio teórico de las fuerzas intermoleculares que hacen a estos sistemas altamente estables.

OBJETIVOS

1.1 General

Diseñar teóricamente nuevos clústeres atómicos con potencial aplicación como almacenadores de hidrógeno a partir del clúster estable $Al_4H_7^-$ mediante sustituciones sucesivas de un átomo de aluminio por una unidad E-H, con E = Be, Mg, Ca, Sr y Ba.

1.2 Específicos

- Explorar la superficie de energía potencial multidimensional de los sistemas $E_nAl_{4-n}H_{7+n}^-$ (E = Be, Mg, Ca, Sr y Ba; n = 0-4).
- Determinar las conformaciones más estables de los sistemas $E_nAl_{4-n}H_{7+n}^-$ (E=Be, Mg, Ca, Sr y Ba; n = 0-4) empleando diferentes criterios de estabilidad.
- Caracterizar mediante herramientas computacionales el tipo de interacciones y los principales factores del enlace químico que dan estabilidad a los sistemas propuestos teóricamente.
- Establecer el efecto del contraión en la estabilidad de los sistemas más adecuados para la acumulación de hidrógeno.

MARCO CONCEPTUAL

1.3 Metales del grupo 2

Estos metales son bien conocidos como metales alcalinotérreos, sobre todo para aquel del periodo 4 y después del mismo, es decir, calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba) y radio (Ra); este nombre se les atribuye al comportamiento de los respectivos óxidos en solución acuosa, ya que tornan la solución alcalina. La gran mayoría de los metales de este grupo tienen un color de llama característico, el calcio color rojo-naranja, el estroncio un magenta rojizo, el bario verde y el radio un rojo magenta, el berilio y el magnesio no producen color característico[19]. En la *Figura 1* se muestra la forma metálica aislada de cada uno de los elementos pertenecientes a este grupo. El berilio (Be) es el metal con comportamiento más diferente de este grupo, este es muy similar al aluminio (Al), por ello durante muchos años se consideró un elemento trivalente, el magnesio por su parte tiene características químicas similares a las del calcio y del berilio[20]. La configuración electrónica para cada uno de estos metales es de capa cerrada. Algunos de estos metales del grupo 2 se caracterizan por su abundancia relativa en la corteza terrestre, bajo costo y su buena contribución con el medio ambiente pues ayudan en la eficiencia de ciclos biológicos como la fotosíntesis (Magnesio) como en la fortaleza ósea animal y humana (Calcio).

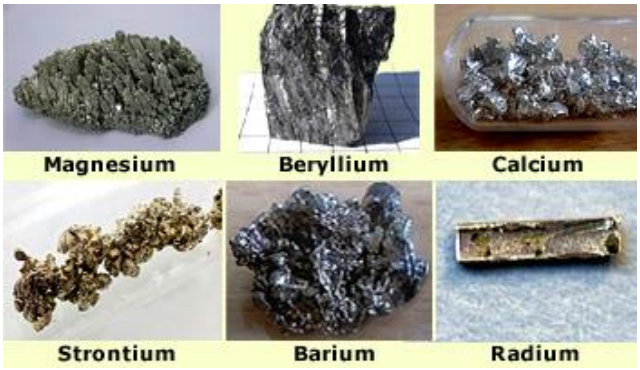


Figura 1. Forma real de cada metal alcalinotérreo aislado[21].

El estado de oxidación más común entre los elementos de este grupo es +2. La polarizabilidad de los iones metálicos de este grupo aumentan al bajar en la tabla periódica y la densidad de carga decrece al aumentar el radio iónico, *Figura 2*; estos metales se han implementado recientemente en reacciones orgánicas debido a sus propiedades catalíticas[22].

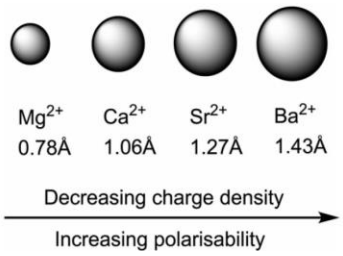


Figura 2. Estados de oxidación, polarizabilidad y radio iónico de metales alcalinotérreos [22].

En la *Tabla 1* se encuentran algunas de las propiedades físicas para cinco de los metales del grupo 2, además de mostrar su abundancia relativa en la corteza terrestre. En esta tabla se observa que la temperatura de ebullición y de fusión varía al bajar en el grupo, esto se debe muy probablemente al tipo de estructura cristalina de cada metal (empaquetamiento).

Tabla 1. Propiedades físicas de los metales alcalinos térreos[20].

	Propiedades físicas de los metales del Grupo 2				
	Be	**Mg**	**Ca**	**Sr**	**Ba**
Número atómico	4	12	20	38	56
Configuración electrónica	$[He]2s^2$	$[Ne]3s^2$	$[Ar]4s^2$	$[Kr]5s^2$	$[Xe]6s^2$
Radio atómico (nm)	0.09	0.13	0.174	0.191	0198
Punto de ebullición (°C)	2970	1107	1187	1366	1537
Punto de fusión (°C)	1283	651	851	800	725
Abundancia (% en masa)	0.006	2.1	3.63	0.042	0.039

1.3.1 Berilio.

Descubierto en 1798 por L.Vauquelin en silicatos de aluminio y berilio ($Be_3A_{12}Si_6O_{18}$) y asilado por primera vez en 1828[23,24]. Este elemento es poco abundante en la tierra, aproximadamente 0,0005%, las dos terceras partes (2/3) del berilio extraído es usado para aleaciones, el resto se utiliza en las industrias aeroespaciales, informáticas, electrónicas e industrias nucleares. El Berilio posee una buena conductividad térmica y eléctrica, además es un metal extremadamente ligero y tóxico[25]. Este metal también se usa para la construcción de tubos de rayos X; en los últimos tiempos ha cobrado interés tanto teórico como experimental debido a su sencilla configuración electrónica y sus propiedades anómalas como ser mucho más ligero que el Aluminio y seis vez más fuerte que el acero[24,26].

El berilio es un sólido gris con una temperatura de fusión de 1440K, debido a la estructura cristalina hexagonal. Al estar en el grupo 2 de la tabla periódica posee una configuración electrónica de capa cerrada pero con facilidad para la excitación de electrones del nivel 2s al 2p[27].

1.3.2 Magnesio.

El magnesio se extrae del agua de mar y del mineral dolomita ($CaCO_3.MgCO_3$), es el octavo elemento más abundante en la corteza terrestre y el tercer elemento más abundante disuelto en el agua de mar[23]; fue descubierto en 1755 por Joseph Black y aislado por primera vez en 1808. Este metal fue utilizado ampliamente en la primera y segunda Guerra Mundial, en la industria nuclear y de aviones militares, pero el interés decayó después de la guerra; la aplicación más importante fue su uso en el escarabajo de Volkswagen, pero incluso esto se agotó cuando se requería un mayor rendimiento. Actualmente el magnesio es utilizado en dispositivos electrónicos e instrumentos del hogar, aumentando se consumó al pasar de los años, *Figura 3* [28,29].

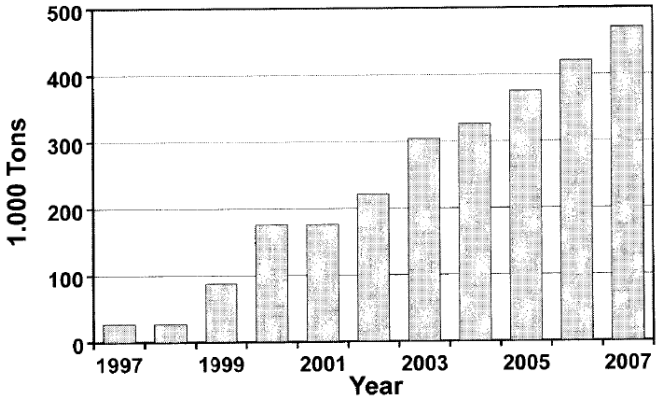


Figura 3. Consumo de magnesio por año hasta el 2007.

La alta concentración de sales de magnesio y calcio en el agua ocasionan que no sea apta para el consumo y el uso doméstico, industrial, entre otros; ese tipo de agua es bien llamada agua dura; adicionalmente en el área de la salud el hidróxido de magnesio es muy utilizado para tratar la acidez estomacal. Su configuración electrónica es de capa cerrada [Ne] $2s^2$, es sólido y de color blanco[30].

1.3.3 Calcio.

Este metal pertenece al grupo 2 de la tabla periódica, conocidos como metales alcalino-térreos, posee una configuración electrónica de capa cerrada [Ar]$4s^2$, el enlace entre dos átomos de calcio presenta una energía baja de 0.14 eV[31]. El calcio en forma iónica es indispensable para nuestra salud, ya que hace parte de la estructura ósea, además de mejorar ciertas funciones neuronales al ser ingerido en la dieta diaria[32].

El calcio es el quinto elemento más abundante en la corteza terrestre, pero sólo el séptimo más común en el agua de mar debido a la baja solubilidad del $CaCO_3$[23], se extrae por electrolisis de cloruros fundidos, el calcio se usa principalmente en la ingeniería de la química del carbono por ejemplo como absorbente del dióxido de

carbono[33], en los lentes para láseres excimer que se usan actualmente en operaciones ópticas y en deposición de iones[34].

1.3.4 Estroncio.

Posee un color plata-blanco en forma aislada, *Figura 1*, descubierto en 1790 por Adair Crawford; posee 4 isotopos estables, pero el Sr-90 (que resulta de explosiones nucleares) puede reemplazar al Ca^{2+} en los tejidos óseos, causando daño radiactivo en el cuerpo[35]. El estroncio es un metal químicamente reactivo, al estar expuesto al aire toma un color amarillento, se encuentra naturalmente en la tierra en los minerales celestina y estrontianita, $SrSO_4$ y $SrCO_3$ respectivamente. Es el quinceavo metal más abundante en toda la corteza terrestre[19]. En las últimas décadas se ha incrementado el interés en el estudio de cúmulos de este metal porque permite investigar las interacciones de tipo Van der Waals[36]. Al igual que todos los metales del grupo 2 tiene una configuración de capa cerrada, [Kr] $5s^2$. Es usado en la producción de color en los tubos de rayos catódicos en la TV(los cuales están siendo reemplazados por tecnología LCD y LED), materiales ópticos, entre otros.

1.3.5 Bario.

Penúltimo metal de grupo 2, posee una configuración de capa cerrada. El bario posee un peso de 137,332 g/mol, tiene un color plateado suave, *Figura 1*, y la abundancia terrestre es de 0,0425%[19]. Descubierto en 1774 en el mineral baryta, este metal es usado principalmente en pinturas, en imágenes radiográficas, en bujías de encendido y en fabricación de vidrio; mientras que los minerales, Baryta ($BaSO_4$) se utiliza en los fluidos de perforación para la exploración de petróleo y gas, y la witherite ($BaCO_3$) es utilizada como veneno para ratas. Los nitratos y cloratos de bario se usan en los fuegos artificiales de color verde.

1.4 Aluminio

El Aluminio toma su nombre de la alumbre ($KAl(SO_4)_2.12H_2O$), usada antiguamente como un contractor de tejidos y del flujo sanguíneo mediante uso tópico. En 1828 Friedrich Wöhler fue el responsable de aislar el aluminio además de acreditársele el aislamiento del berilio (El nombre aluminio lo propuso inicialmente Davy, pero hasta 1925 la American Chemical Society aprueba el nombre de Aluminium sugerido por Davy). En 1850 este metal fue considerado como un metal precioso, pero a partir del año académico entre 1882-1883, Charles Martin Hall, tomó un curso de química con el profesor Franklin Jewett, quien declaró lo siguiente desafiando a la clase: "Cualquier persona que descubra un proceso por el cual el aluminio pueda hacerse a escala comercial bendecirá a la humanidad y hará una fortuna para sí mismo", desde ese instante Hall quedó con esas palabras en su cabeza y es en 1886 con ayuda de su hermana y profesor desarrolla un método de extracción del aluminio a través de electrodos de carbono, Ec. 0-1[30].

Ec. 0-1. $$C_{(s)} + Al^{3+}_{(ac)} + 6O^{2-}_{(ac)} \xrightarrow{Electrólisis} Al_{(s)} + 3CO_{2(g)}$$

El aluminio es el metal más abundante en la litósfera, se encuentra sobre todo en forma de arcillas. De la arcilla se extrae el mineral llamado bauxita por medio de una lixiviación, este mineral se produce en ambientes cálidos y húmedos, principalmente los cercanos al ecuador, siendo la mayor fuente Australia, seguido por China, Guinea, Brasil, Jamaica y Surinam[37,38]. En Colombia se producen arcillas pero su principal uso radica en la elaboración de tejas, ladrillos y adoquines, es decir, estas arcillas no son lixiviadas para producir la bauxita de donde se extrae el aluminio, por tanto el aluminio existente en Colombia en su gran mayoría es importado y se emplea en la fabricación de artefactos tradicionales en las industrias de electricidad, transporte, infraestructura, herramientas e instrumentos de cocina[18]. Es un metal altamente tóxico, pertenece al bloque p de la tabla periódica, tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ quedando con tres electrones de valencia, que se pueden perder fácilmente tomando un estado de oxidación +3 por lo general. Es un metal bastante reactivo ya que si se expone a atmosfera de oxígeno se forma fácilmente una capa de óxido (Al_2O_3) de aproximadamente 10^{-5} mm de espesor[39]. El aluminio es un buen conductor del calor, pero no lo hace de una manera tan uniforme como el cobre, por eso es utilizado en amalgamas para utensilios de cocina. También es un buen conductor de la electricidad, pero al ser tan reactivo cualquier humedad puede generar corrosión, ya que posee un potencial de reducción estándar de -1.66 eV y por tanto no es aconsejable para ser usado en las redes eléctricas. Se comporta de manera anfotérica, puesto que puede reaccionar tanto con ácidos como con bases[30,38].

Ec. 0-2. $$2Al_{(s)} + 6H^{+}_{(ac)} \rightarrow 2Al^{3+}_{(ac)} + 3H_{2(g)}$$

Ec. 0-3. $$2Al_{(s)} + 2OH^{-}_{(ac)} + 6H_2O_{(l)} \rightarrow 2[Al(OH)_4]^{-}_{(ac)} + 3H_{2(g)}$$

En las anteriores reacciones (Ec. 0-3 y Ec. 0-4) se puede evidenciar que el aluminio en medio básico o ácido puede generar hidrógeno lo que deja planteado al aluminio como una sustancia que puede hacer parte de una estructura que acumule hidrógeno o que libere hidrógeno[30,40]. Cuando el aluminio está en forma de clorhidrato es usado como aditivo en los productos de desodorantes, el cual bloquea los poros de la piel para evitar la transpiración formando un producto gelatinoso, que después se disuelve en forma de hidróxidos. Los hidróxidos de aluminio son usados en fórmulas antiácidas por su carácter anfótero, en la *Figura 4* se muestra cómo cambian los iones de aluminio 3+ al variar el pH, mostrando que a pH's cercanos a siete los hidróxidos de aluminio son insolubles en medio acuoso.

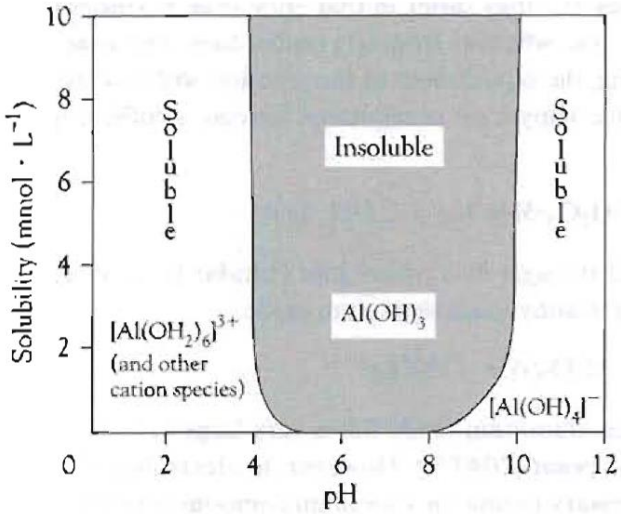


Figura 4. Solubilidad de los iones de aluminio en función del pH [38].

Finalmente este metal en estado sólido posee una estructura cúbica centrada en las caras; en forma iónica (Al^{3+}) puede formar enlaces de tipo covalente ya que posee una alta densidad de carga la cual puede polarizar cualquier anión que se acerque produciendo el enlace de tipo covalente, pero adicionalmente también puede formar enlaces tipo iónico[30,38]. Los óxidos de aluminio al ser tan poco corrosivos se pueden usar para absorber tintes de diversos colores, los cuales son utilizados en revestimiento, muebles, toldos, y una variedad de aplicaciones. Adicionalmente el aluminio también fue implementado como cobertura en forma de papel en la década de 1940 por Richard S. Reynolds, con el propósito de proteger a los cigarrillos y caramelos de la humedad, aun se sigue utilizando en envases, platos, parillas, entre otras.

1.5 Hidrógeno

Es un elemento único, con una química diferente a los demás elementos, fue descubierto hace casi 200 años. El hidrógeno posee tres isótopos, el protio, el deuterio descubierto por Harold C. Urey (químico) y el tritio, siendo este último el menos abundante pero el más radiactivo[38]. Cada uno de estos isótopos forman enlaces de tipo covalentes entre sí, porque en cada uno de ellos se tiene un solo electrón de valencia en su estructura electrónica, lo único que varía es su masa nuclear[41], *Tabla 2*. Cabe resaltar que el protio aunque es el más abundante también se puede separar en orto y para-hidrógeno, con un 75% y 25% respectivamente a temperatura ambiente, esta característica afecta ligeramente las propiedades físicas de las moléculas, pero no la reactividad química[17].

Tabla 2. Propiedades físicas de los isótopos de hidrógeno: protio, deuterio y tritio[38].

Propiedades físicas de los isótopos de hidrógeno			
Isótopo	**Masa Molar (g/mol)**	**Punto de ebullición (K)**	**Energía de enlace (kJ/mol)**
H_2	2.02	20.6	436
D_2	4.03	23.9	443
T_2	6.03	25.2	447

Aun se discute el lugar real que debe ocupar en la tabla periódica este elemento; algunos dicen que debe estar en los metales alcalinos (Grupo 1) por que su estado de oxidación es +1 como especie sola (H^+), pero como no es un metal y tiene alta electronegatividad debería pertenecer a los halógenos (Grupo 17). El hidrógeno es un gas no tóxico, incoloro e inodoro, este elemento en estado gaseoso posee una densidad de 0.089886 kg/m^3 y en estado sólido de 70.6 kg/m^3, la región en donde la molécula de dihidrógeno es líquida en un diagrama de fases es muy pequeña, *Figura 5*, se encuentra entre las temperaturas de -253°C a -259°C[17,38].

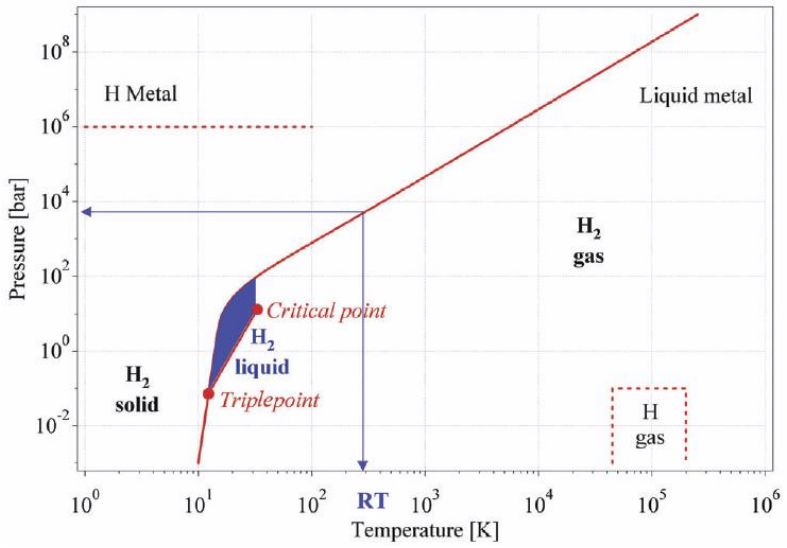


Figura 5. Diagrama de fases del gas de dihidrogeno[41].

El hidrógeno es al igual que la luz un alto portador de energía, puede ser utilizado con alta eficiencia, ya que deja casi cero residuos. Actualmente se ha demostrado que se puede usar para calefacción, transporte y energía. En la *Tabla 3* se muestra la cantidad de hidrógeno producido a nivel mundial, el cual se consume principalmente en dos procesos no combustibles: alrededor del 60% se usa para producir amoniaco (NH_3) y el resto (alrededor del 40%) se usa en los sectores petroquímicos, refinería y los productos químicos. La principal fuente de producción del gas de hidrógeno actualmente se da a través del gas natural, pero también puede ser producido con la biomasa y la electrólisis del agua[42,43].

Tabla 3.Datos del año 2004 de la producción y consumo de hidrógeno a nivel mundial[17].

United States and World Hydrogen Consumptions by End-Use Category

Captive Users	United States		World Total		U.S. Share of World Total (%)
	Billion m^3	Share (%)	Billion m^3	Share (%)	
Ammonia producers	33.7	38	273.7	61	12
Oil refiners	32.9	37	105.4	23	31
Methanol producers	8.5	10	40.5	9	21
Other	3.4	4	13.6	3	25
Merchant users	10.8	12	16.1	4	67
Total	89.3	100	449.3	100	20

En la *Figura 6* se encuentran resumidas cada una de las aplicaciones para la energía proveniente del hidrógeno, los cuales van desde aplicación es la industria automotriz hasta en aplicaciones espaciales[17]. El gas de hidrógeno no se adsorbe (soluble) favorablemente en líquidos, pero en metales como el paladio o en aleaciones como el acero se puede adsorber con más facilidad, casi 1000 veces más que en un líquido[17].

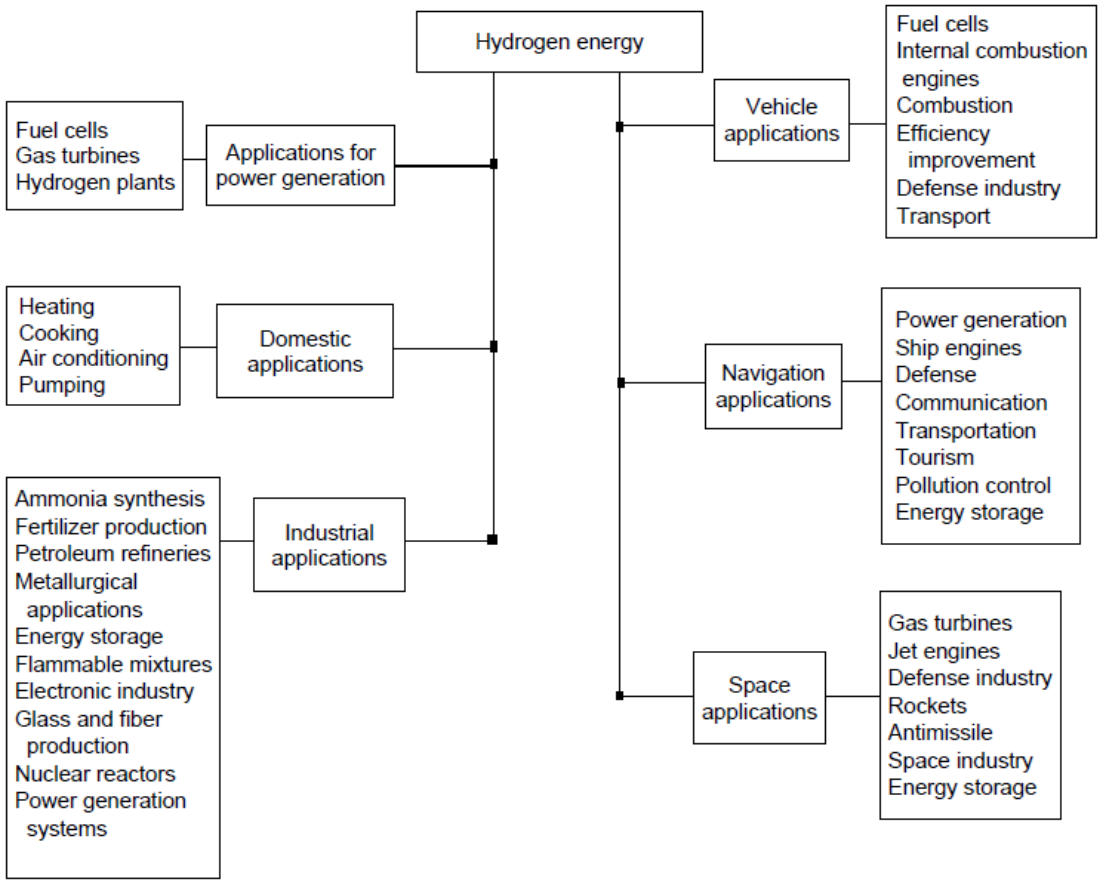


Figura 6. Resumen de las aplicaciones actuales para la energía del hidrógeno.

1.6 Acumuladores de Hidrógeno

Durante los últimos años, el interés en fuentes de energía limpia y de bajo costo ha venido en aumento, debido al incremento de la población y del nivel de vida en el mundo. Tanto la industria, como el transporte, la iluminación y las telecomunicaciones entre otros, dependen de los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural), ya que proveen una buena cantidad de energía en forma portátil; pero el uso excesivo de estos combustibles fósiles ha tenido un dramático impacto negativo sobre el medio ambiente y la salud de las personas[16,44,42]. Por todo lo anteriormente dicho se ha pensado en el hidrógeno como el candidato ideal para almacenar energía portable o fija, pues no genera residuos dañinos para el medio ambiente; el almacenamiento de hidrógeno se ha convertido en uno de los principales desafíos en la actualidad, el cual se almacena como: (I) gas a presión, (II) líquido criogénico o (iii) combustible sólido como producto químico o combinación física de materiales, tales como hidruros metálicos e hidruros de carbono o boro. Siendo esta última posibilidad de almacenamiento de hidrógeno la más adecuada y conveniente porque se da en estado sólido, y en teoría no habría perdida de la eficiencia y cantidad de hidrógeno, los hidruros metálicos tienen una mayor densidad de almacenamiento de hidrógeno (6.5 átomos de H por 1 cm^3 para MgH_2) de gas de hidrógeno. Por lo tanto, los hidruros metálicos como método de almacenamiento es un método seguro debido a que los metales interaccionan fácilmente con el H_2 y su estado de agregación es sólido[45,5]. En este trabajo se estudia la acumulación de hidrógeno a través de la quimisorción en metales[40].

1.6.1 Hidruros de Aluminio.

El aluminio es un metal del grupo 13 de la tabla periódica reconocido por su capacidad para la absorción y acumulación de hidrógeno en forma sólida. Con base a eso se han desarrollado diferentes estudios teóricos, computacionales y experimentales para la búsqueda de nuevas estructuras que acumulen cada vez más porcentaje de hidrógeno, que para el 2015 era de 9% en masa[46]. En el año 1994 Anthony y Colin establecen por medio de un trabajo experimental y computacional, que un átomo de aluminio solo puede absorber un máximo de tres átomos de hidrógeno (AlH_3) y cada una de esas unidades se unen para formar un polímero sólido a bajas temperaturas[47].

$$\mathrm{Al}_{(s)} + \frac{3}{2}\mathrm{H}_{2(g)} \xrightarrow{10^5\, bar\ 25°C} \mathrm{AlH}_{3(s)}$$

Figura 7. Producción de hidruro de aluminio a través de alta presión.

La síntesis de los hidruros de aluminio (AlH_3) se hace a través de la evaporación del metal con posterior enfriamiento implicando un alto gasto energético, *Figura 7*, por eso se propone en el año 2009 una síntesis electroquímica partiendo del aluminio sólido[46]. Para poder comprender el proceso de formación, las conformaciones más estables de las estructuras sólidas de estos acumuladores de

hidrógeno y sobretodo el tope máximo de absorción de hidrógeno, se han realizado estudios usando herramientas teóricas y computacionales. En el año 2007 se descubrió que un agregado de 4 átomos de Al en forma aniónica puede absorber de manera estable y poco reactiva 7 átomos de hidrógeno en su estructura. La estabilidad es evaluada experimentalmente respecto a la degradación de cada uno de los clústeres generados ($Al_nH_m^-$), en presencia de oxígeno (O_2), siendo el pico del $Al_4H_7^-$ la única que persiste a lo largo del experimento, dejando como precedente un sistema de alta estabilidad y poca reactividad frente a una atmósfera oxidante como el aire[39]. En ese mismo año se realizaron estudios computacionales usando algunos criterios de estabilidad como por ejemplo: afinidad electrónica, gap HOMO-LUMO de cada clúster del tipo $Al_4H_m^-$ (m=1-13) y la energía de enlazamiento de cada clúster con una molécula de O_2, mostrando que el clúster $Al_4H_7^-$ es el sistema de más alta estabilidad respecto a los demás sistemas formados[3], *Figura 8*. cabe resaltar que el clúster más estable cumple con el número mágico de los electrones de valencia igual a $20e^-$ (modelo Jellium)[48].

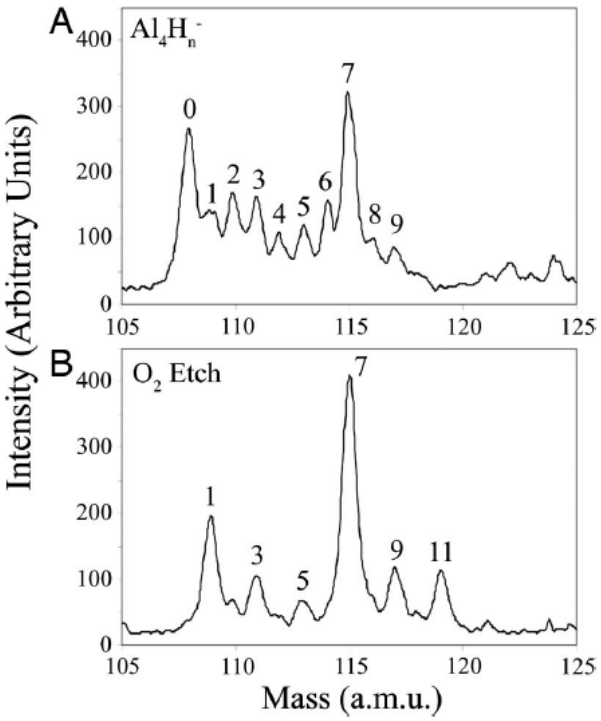


Figura 8. Clústeres de $Al_4H_x^-$ (x=1-13) expuestos a oxígeno. ***A****. Espectro de masas después de producirse cada clúster metálico con gas de H_2.* ***B****. Cúmulos expuestos a moléculas de oxígeno*[3]*.*

Es bien conocido en la ciencia de los clústeres atómicos, que el dopaje de ciertos sistemas con metales específicos se traduce en la mejora tanto de las propiedades físicas como químicas del sistema[49–51]. En este orden de ideas, los materiales lábiles para la acumulación de hidrógeno basados en átomos de aluminio se han tratado de mejorar adicionando cierto tipo de metales del grupo I

(como por ejemplo Na, Li y K) y elementos del grupo 2 (como por ejemplo Mg, Ca y Sr)[46,52,53], además de algunos metales de transición (Sc, Ti, V)[54].

1.6.2 Hidruros de metales del grupo 2.

En la *Tabla 4* se presentan los metales pertenecientes a este grupo que son bien conocidos por la capacidad que poseen en formar hidruros metálicos, con el fin de ser utilizados como reservorios de hidrógeno debido a que pueden almacenar un buen porcentaje en su estructura y metales como el Berilio pueden almacenar hasta un 18,2% en peso.

Tabla 4. Contenido en peso, gravimetría, volumetría de hidrógeno y la temperatura de descomposición de cada hidruro alcalinotérreo[55].

Hidruro	Masa molar (g/mol)	H (m/m%)	H (kg/m^3)	T_d (°C)
BeH_2	11.01	18.16	138.08	250.00
MgH_2	26.31	7.60	110.03	327.00
CaH_2	42.09	4.75	92.37	600.00
SrH_2	89.62	2.23	74.00	675.00
BaH_2	139.34	1.44	60.41	675.00

Al contrario de los hidruros metálicos del grupo 1 de la tabla periódica los hidruros metálicos del grupo 2 de la tabla periódica necesitan mayores temperaturas de descomposición al ir bajando en el grupo, ya que va aumentando la densidad del metal y las interacciones son más fuertes, *Figura 9*.

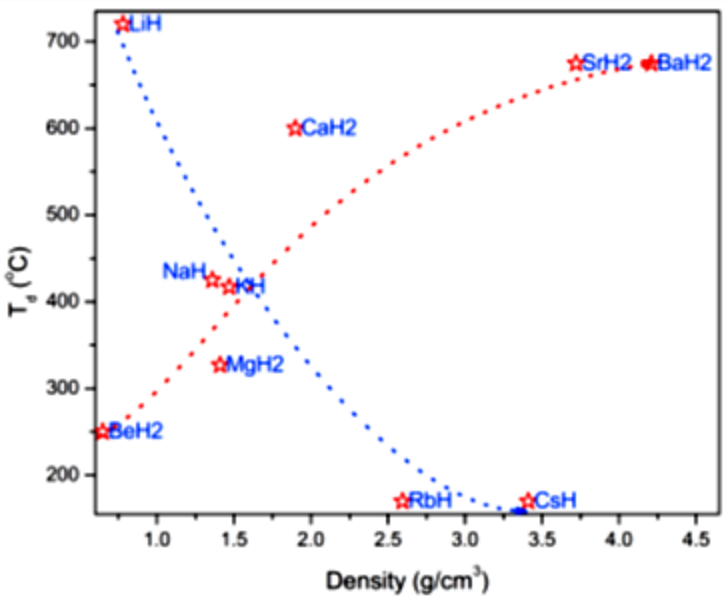


Figura 9. Temperatura vs densidad del metal alcalino y alcalinotérreo en los hidruros metálicos[55].

El metal más empleado ha sido el magnesio (Mg), dado que el hidruro de magnesio (MgH_2) posee la capacidad de almacenar en forma sólida cerca al 7,6% en peso; además es de bajo costo y posee una buena reversibilidad[56]. La dificultad de este hidruro es que posee una alta estabilidad termodinámica y por tanto se hace difícil la descomposición cinética del mismo, es decir, necesita entre 300-400°C para su descomposición[57]. En el 2005 un estudio teórico de pequeños clústeres de LiH, NaH, BeH_2 y MgH_2, muestra que se obtienen nueve estructuras claves para los clústeres del tipo $(BeH_2)_n$ y $(MgH_2)_n$ (n=1-4) con las siguientes simetrías $D_{\infty h}$, D_{2h}, D_{3h}, C_{2V} sombrero, cadena C_{2V}, T_d, C_1, C_2, y la cadena D_{2h}, de donde los clústeres más estables son la cadena C_{2v} y la D_{2h} para n=3 y 4 respectivamente, *Figura 10*. Adicionalmente se concluye que al incrementar el número de la coordinación, las distancias de enlace aumentan debido a que los tipos de enlaces varían de los enlaces dicéntricos y tricéntricos a enlaces tetracéntricos[58].

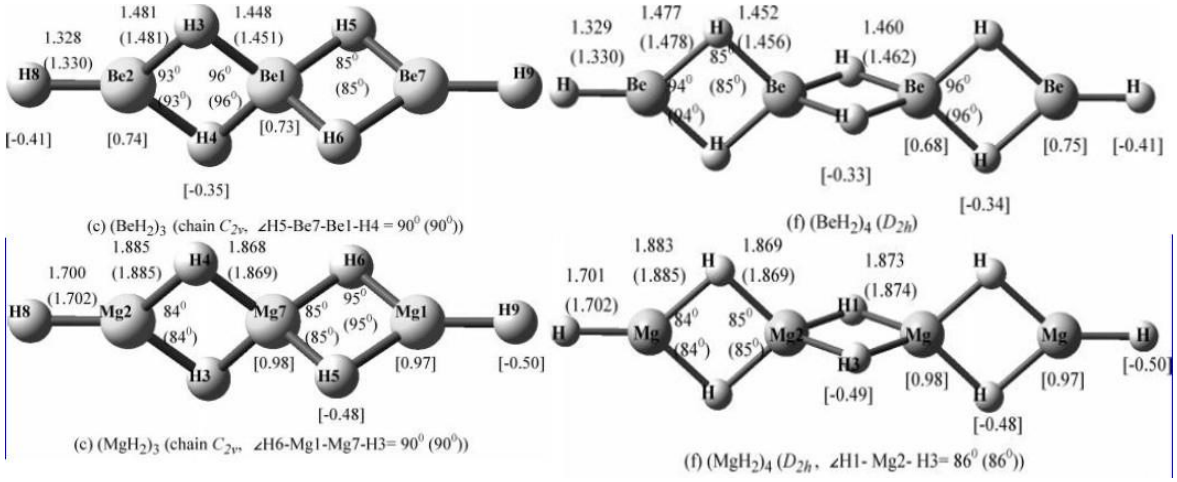


*Figura 10. Especies más estables de $(BeH_2)_n$ y $(MgH_2)_n$ con n=3 y 4, usando teoría de perturbaciones de segundo orden (MP2) con la base de Popple 6-311++G** y refinadas con el nivel* QCISD/6-311G**.

El sistema MgH_2 puede sintetizarse experimental por medio de un proceso electroquímico partiendo de magnesio sólido (Mg) e hidruro de litio (LiH), Ec. 0-4[14,59]. También se ha usado el sodio (Na) y el potasio (K) para generar la especie $MMgH_2$ (M=Li, Na o K) por medio de hidrógeno a presión, donde se demuestra que la adición de un metal alcalino a la estructura ayuda a la liberación de manera más eficiente del H_2[60].

Ec. 0-4. $$Mg_{(s)} + 2LiH_{(l)} \longrightarrow MgH_{2_{(s)}} + 2Li_{(ac)}$$

El berilio por su parte tiende a formar hidruros de berilio con un almacenamiento de hidrógeno de aproximadamente 18,2% en peso de H_2 y la temperatura de desorción del hidrógeno es cercana a los 250°C, pero al tener una alta toxicidad no es tan apetecido[61]. La molécula de BeH_2 fue sintetizada por primera vez en el año 2002[58], pero con anterioridad fue detectada como impureza en la síntesis de

un cristal de silicio; la síntesis de este compuesto se puede dar a través de una descarga eléctrica dentro de un horno de alta temperatura resultando el $BeH_{2(g)}$ o por medio de una compactación de alta presión catalizada por litio obteniendo un sólido cristalino de BeH_2[62,63].

Adicionalmente se ha reportado a través de un estudio teórico que para 4 átomos de berilio en forma lineal la máxima captación de hidrógeno es de 4 moléculas de H_2, además que al aumentar el número de átomos de berilio los cúmulos pueden variar de estar en forma lineal a ser cíclicos, pero la disposición de los hidrógenos sigue igual en cada conformación, se forman preferiblemente puentes de hidrógeno, *Figura 11*. además en este artículo se resalta que al tener un número par de átomos de Be los sistemas se hacen mucho más estables debido a que la energía de enlazamiento es mucho mayor y que este efecto se ve mucho más marcado para los clústeres con un número mayor a 9 átomos de berilio[64].

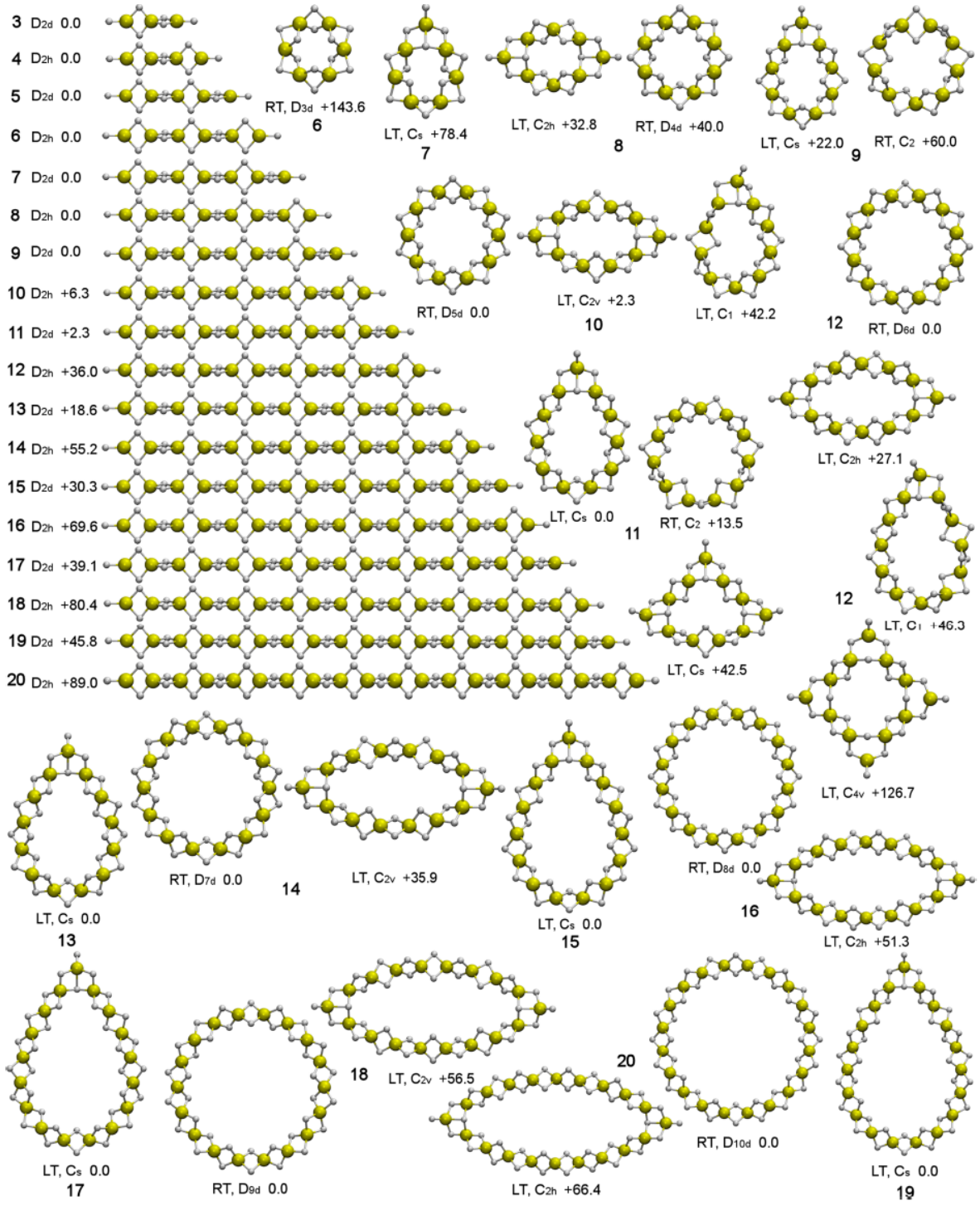


Figura 11. Confórmeros de hidruros de berilio con átomos de Be desde 3 hasta 20, obtenidos de cálculos de dinámica molecular ab initio[64].

En el caso del Calcio (Ca), Estroncio (Sr) y Bario (Ba), la cantidad de información reportada es limitada. Existen pocos reportes sobre estudios experimentales,

teóricos o computacionales acerca de la estructura cristalina y demás propiedades, sin embargo se encuentra reportado que la estructura cristalina de estos sólidos es hexagonal[65]. En la actualidad se sabe que el hidruro de bario posee una mayor conductividad que el hidruro de calcio[66], y que el hidruro de bario es tratado como una sal metálica que es capaz de solubilizar el bario metálico[67].

1.6.3 Mezcla de Metales y sus Hidruros.

El aluminio (Al) se ha logrado combinar con cada uno de los metales del grupo 2 formando unas especies llamadas alanatos, los cuales poseen una mejoría notable tanto en la estabilidad de los materiales para la acumulación de hidrógeno, *Tabla 5*, como en la capacidad de liberación del hidrógeno[68,69].

Tabla 5. Alanatos de metales alcalinotérreos y su efecto en la captación de hidrógeno[55].

Hidruro	Masa molar (g/mol)	H (wt%)	H (Kg/m^3)
$Be(AlH_4)_2$	71.04	11.35	-
$Mg(AlH_4)_2$	86.3	9.27	98.15
$Ca(AlH_4)_2$	102.04	7.84	96.97
$Sr(AlH_4)_2$	149.65	5.39	-
$Ba(AlH_4)_2$	199.36	4.04	-

En la actualidad se encuentran con mayor detalle tanto la producción como la descomposición de los alanatos de magnesio ($Mg(AlH_4)_2$) y calcio ($Ca(AlH_4)_2$)[70,71], en comparación con el Be, el Ba y el Sr son poco o casi nada los reportes presentes en la literatura. En la *Tabla 6* se muestran las reacciones de descomposición junto a las temperaturas de dichos procesos, mostrando así que tanto el porcentaje de hidrógeno por compuesto como las temperaturas de descomposición mejoran[55].

Tabla 6. Alanatos de metales alcalinotérreos con reacciones y temperaturas de descomposición.

Hidruro	Reacción de descomposición	T_d (°C)
$Mg(AlH_4)_2$	**a)** $Mg(AlH_4)_2 \longrightarrow MgH_2 + 2Al + 3H_2$	110-200
	$MgH_2 \longrightarrow Mg + H_2$	240-380
	$2Al + Mg \longrightarrow 0.5Al_3Mg_2 + 0.5Al$	400
	b) $Mg(AlH_4)_2 \longrightarrow MgAlH_5 + Al + 1.5H_2$	120-155
	$MgAlH_5 + Al \longrightarrow MgH_2 + 2Al + 1.5H_2$	210-255
$Ca(AlH_4)_2$	$Ca(AlH_4)_2 \longrightarrow CaAlH_5 + Al + 1.5H_2$	200
	$CaAlH_5 + Al \longrightarrow CaH_2 + 2Al + 1.5H_2$	260-550
	$CaH_2 \longrightarrow Ca + H_2$	600-700

Adicionalmente el Al se ha combinado con otros metales como los de transición de la tabla periódica, con el fin de mejorar sus propiedades como captador de hidrógeno[54,45].

1.7 Búsqueda de Nuevos Acumuladores de Hidrógeno

Para la búsqueda de nuevos acumuladores de hidrógeno uso un algoritmo de muestreo estocástico, llamado algoritmo genético de gradiente embebido (GEGA, por sus siglas en inglés). Los sistemas que se muestran son $Al_4H_7^-$, $Al_3EH_8^-$, $Al_2E_2H_9^-$, $AlE_3H_{10}^-$ y $E_4H_{11}^-$ con E= Be, Mg, Ca, Sr y Ba.

1.7.1 Algoritmo Genético de Gradiente Embebido (GEGA).

Programa escrito por Anastassia N. Alexandrova en lenguaje de programación C++, para ser usado en Gaussian, este programa se basa en el proceso de evolución Darwiniana y optimización estratégica[72,73]. El algoritmo genético (GA siglas en inglés), basa la búsqueda en un espacio configuracional de 3N-6 con un valor de energía inicial, a medida que avanza la búsqueda las estructuras generadas por el GEGA se optimizan al punto estacionario más cercano utilizando las técnicas convencionales del gradiente de energía de forma ab initio que converge rápidamente (gradiente embebido, GE) y adicionalmente se hace cálculo de frecuencias para eliminar los punto de silla[74].

- *Generación de la población inicial (Padres)*

  El primer paso del algoritmo es crear una población inicial de individuos, el proceso es semejante a la simulación de tipo Monte Carlo, ya que es una generación aleatoria de individuos y se escogen los de mejor ajuste. La generación de la población comienza con especies de 1D (isómeros lineales), es decir, con las coordenadas y y z iguales a cero, posteriormente se pasan a 2D y 3D, obteniendo así las estructuras iniciales cada vez más compactas[74].

- *Generación de hijos (apareamiento)*

  Para la generación de los hijos se usa la técnica llamada *Juegos de azar en círculo* que es introducido para selección de parejas, al tener las parejas seleccionadas se usa la técnica de apareamiento robusta de Daeve y Ho, el cual toma las coordenadas arrojadas por Gaussian de un par de padres o parientes y se cortan por un plano xy, yz o xz, posteriormente se recombinan para formar la cría o hijo. Si al hacer el apareamiento persiste la misma estructura hasta la veinteava iteración el programa converge, pero sino sucede se procede a hacer una mutación[74].

- *Mutaciones*

  Las mutaciones se pueden dar por medio de una transformación drástica en la geometría del mutante y en un alto porcentaje de mutaciones. Esas mutaciones se hacen para especies de la población altas en energía. Durante este proceso de mutación se pueden cambiar mínimos locales por la especie mutada debido a que la especie mutante baja en energía al ser optimizada, pero esto sucede en un porcentaje del 33,33%. Las mutaciones se hacen principalmente a los hijos resultantes del proceso anterior y que no convergieron[74].

- *Salida final*

En el archivo se consignan todas y cada una de las generaciones y mutaciones hechas por el algoritmo, pero es al final del mismo archivo donde se encuentra la última generación y la energía de cada especie final clasificadas respecto al mínimo global en kcal/mol[74].

- *Detalles del algoritmo*

El algoritmo solicita la siguiente información: (i) tipo y número de átomos en el cúmulo, (ii) la carga y la multiplicidad, (iii) la distancia interatómica media, (iv) la mínima distancia interatómica permitida, (v) máximo valor de la mutación, y (vi) el número de individuos de la población. Por lo general, el verdadero mínimo global se puede encontrar dentro de tres a cinco ciclos de reproducción y mutaciones[74].

En forma resumida el algoritmo genético con gradiente embebido (GEGA), se expone en la *Figura 12*, donde se muestra cada paso del cálculo para un sistema molecular[75], pero se debe resaltar que este algoritmo inicialmente fue creado para la búsqueda en la superficie de energía potencial para clústeres atómicos.

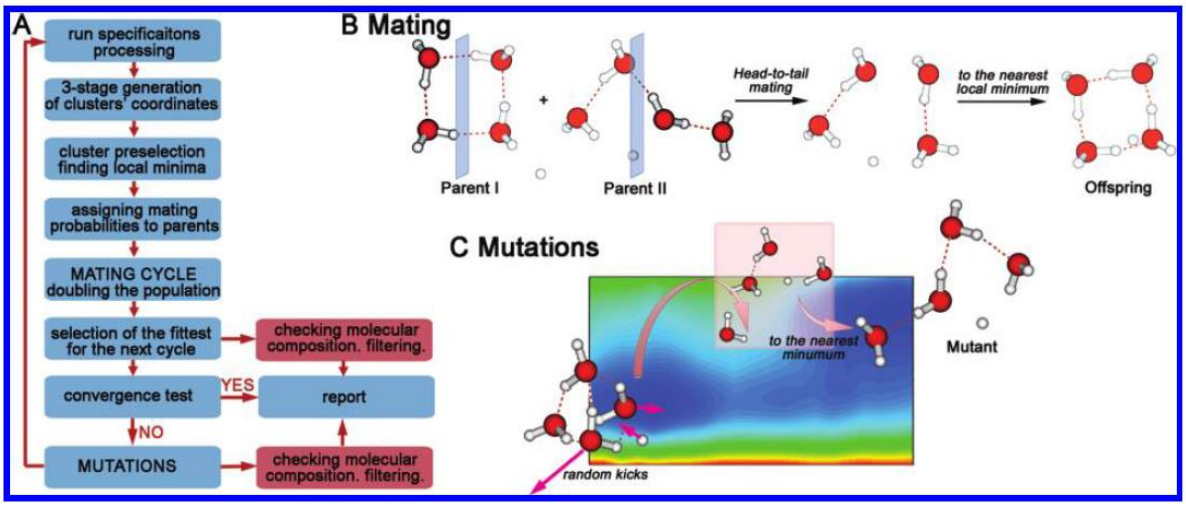


Figura 12. Proceso del programa GEGA. A) Diagrama de flujo de operación del algoritmo GA, B) apareamiento y C) mutación[75].

1.7.2 Especies Propuestas.

Es bien conocido que muchos de los programas de búsqueda estocástica olvidan estructuras y/o mínimos que pueden ser relevantes para la investigación, por ese motivo se hace necesario proponer estructuras atómicas de acuerdo a los conocimientos químicos, información extraída de la literatura y aún de especies que dentro de un mismo grupo de la tabla periódica pueden presentar el mismo comportamiento.

1.8 Herramientas teóricas y computacionales

Con el fin de obtener información sobre el comportamiento y las propiedades de un sistema químico es necesario emplear un tratamiento teórico, cada propiedad a medir se puede describir por medio de un operador mecano cuántico, $\hat{O}$, el cuál cumple la función de instrumento de medida. El operador actúa en el sistema de estudio para extraer la información necesaria. Por tanto el problema mecano cuántico para obtener la información se reduce, a la solución de la ecuación diferencial $\hat{O}\Psi = \lambda\Psi$, donde Ψ es la función de onda, la cual no se conoce y λ son los valores propios de dicho operador actuando sobre la función. Para obtener la energía de cada estado en un sistema químico el operador utilizado es el operador hamiltoniano ($\hat{H}$). Está ecuación es soluble analíticamente sólo para unos pocos sistemas, la razón principal por la cual algunos sistemas no se pueden solucionar de forma analítica, se debe al tipo de ecuación diferencial que se genera, la cual es de segundo orden con variables no separables. Para solucionar dicha ecuación se hace uso de alguna aproximación.

1.8.1 Métodos Basados en la Función de Onda

Estos métodos se basan en las leyes de la física, de la mecánica cuántica y hacen uso de las constantes físicas fundamentales. Estos métodos son Hartree-Fock (HF), y post-Hartree-Fock que incluyen interacción de configuraciones (CI) y clúster acoplados (CC). A continuación se describen los métodos HF y CC.

- *Método Hartree-Fock (HF)*

Para este método se hace uso del operador de Fock, el cual da cuenta de las contribuciones a la energía por parte de los electrones, incluso de las interacciones entre ellos mismos.

Ec. 0-5. $$F = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{Ext}(r) + \frac{1}{2}\sum_b^N [J_b(r) - K_b(r)]$$

Donde J_b y K_b son los operadores de coulomb e intercambio, respectivamente. El operador de Fock se aplica a la función de onda total del sistema (Ψ), que se puede escribir como un determinante de Slater de N orbitales monoelectrónicos.

Ec. 0-6. $$|\Psi\rangle = |\varphi_1 \varphi_2 \ldots \varphi_N\rangle \;\Rightarrow\; \varphi_i = \sum_\mu c_{\mu_i} \emptyset_i$$

Donde φ_i representa cada orbital monoelectrónico, y cada uno de ellos a su vez se puede escribir como una combinación lineal de otras funciones llamadas base, $\emptyset_i$ (*basis set, en inglés*). Cuando se aplica el operador de Fock a cada uno de los orbitales monoelectrónicos, se obtiene una ecuación matricial.

Ec. 0-7. $$\boldsymbol{FC = SC\epsilon}$$

Donde **F** corresponde a las matrices de Fock, **S** la matriz solapamiento, **C** los coeficientes y $\boldsymbol{\epsilon}$ la energía. La Ec. 0-7 debe resolverse de forma iterativa, debido

al carácter no lineal de las ecuaciones, es decir, se considera que **F** depende de los coeficientes **C**[76,77].

- *Método de Clústeres acoplados (CC)*

Este método es ventajoso respecto al FULL CI (FCI) debido a que FCI solo incluyen parametrizaciones lineales y tratamiento de estructuras electrónicas, lo que implica una falta en la consistencia del tamaño de CI truncado. El método CC fue propuesto originalmente en los años 50 para el tratamiento de núcleos, pero solo fue hasta la década del 70 que comenzaron a desarrollarse las primeras ideas para incorporarlo al tratamiento de estructuras electrónicas. El método de clúster acoplado es una técnica numérica que describe la interacción de muchos cuerpos. El procedimiento que es empleado consta en tomar los orbitales moleculares del método HF y construir funciones de onda multielectrónicas usando el operador de clúster para dar cuenta de la correlación electrónica.

$$Ec.\ 0\text{-}8. \qquad |\Psi\rangle = e^{T}|\phi_0\rangle$$

Donde $|\phi_0\rangle$ es la función de onda de referencia (determinante de tipo Slater) y T es el operador de cluster que se puede escribir como la Ec. 0-9, en donde los subíndices del operador indican si las excitaciones consideradas son simples (CCS), dobles (CCSD), triples (CCSD (T)), etc.[76,77].

$$Ec.\ 0\text{-}9. \qquad T = T_1 + T_2 + T_3 \ldots$$

1.8.2 Métodos DFT (Density Funcional Theory).

Estos métodos están basados en la teoría del funcional de la densidad ($\rho(r)$), que parte de la demostración hecha por Hohenberg y Kohn, la cual dice que la energía se puede expresar en término de la densidad electrónica del sistema ($E(\rho)$), esta aproximación es útil pues facilita la formulación y desarrollo matemático, debido a que ella sólo depende de las tres coordenadas espaciales, mientras que la función de onda depende de *3n* coordenadas con *n* igual al número de partículas, además de poseer una interpretación física pues es un observable. Y como la densidad electrónica es el cuadrado de la función de onda tenemos la Ec. 0-10.

$$Ec.\ 0\text{-}10. \qquad \Psi * \Psi = \rho$$

La densidad en el estado fundamental posee toda la información de interés del sistema, tal cual lo demostraron Hohenberg y Kohn. De modo que en este formalismo el objetivo es solucionar la Ec. 0-11, en la cual $F[\rho]$ es el funcional universal, este da cuenta de la energía cinética y la interacción entre electrones, se sabe que existe pero no se conoce su forma matemática[78].

$$Ec.\ 0\text{-}11. \qquad E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r) v(r)\, dr$$

Este método también es variacional y por lo tanto exige varias iteraciones hasta que la energía converja, el inconveniente principal radica en el funcional universal. Por lo tanto, Kohn y Sham[79] en aras de superar este inconveniente desarrollaron una forma para aproximar el funcional universal, Ec. 0-12.

$$\textit{Ec. 0-12.} \qquad F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$$\textit{Ec. 0-13.} \qquad E_{xc}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] - T_s[\rho] - J[\rho]$$

De la Ec. 0-13 surge la Ec. 0-14 que integra un diferencial.

$$\textit{Ec. 0-14.} \qquad \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r)$$

En la Ec. 0-14, $\varphi_i(r)$, son los orbitales de Kohn-Sham que satisfacen la ecuación, y son hallados por un procedimiento iterativo[79]. Sin embargo, el funcional de intercambio y correlación ($E_{xc}[\rho]$) permanece aún sin conocerse, por lo que ha sido necesario hacer aproximaciones al funcional y de allí vienen los famosos funcionales B3LYP, PBE1PBE, BP86, PW91, entre otros. Esta es una de las razones por las cuales los métodos DFT pueden dar resultados diferentes para el mismo cálculo, ya que dependen del funcional elegido, la base que incluso con el mismo funcional puede generar resultados que difieren a partir de ciertas cifras decimales.

1.8.3 Modelo Jellium.

Es un modelo derivado de la teoría del estado sólido diseñado por Lang y Kohn entre 1970-1973; este modelo funciona muy bien para clúster de tipo metálico, donde se puede decir que los electrones de valencia forman un mar de electrones en donde se encuentran sumergidos de forma cercana los núcleos de cada átomo perteneciente al cumulo y/o agregado atómico, es decir, existe un fondo positivo debido a los núcleos iónicos, denominado Jellium. Matemáticamente se expresa de acuerdo a la Ec. 0-15.

$$\textit{Ec. 0-15.} \qquad n^+ = \left(\frac{3}{4}\pi r_s^3\right)^{-1}$$

Donde n^+ es la densidad positiva de una esfera cargada y r_s es el radio electrónico de Wigner-Seitz definido para un conglomerado atómico[80]. Este modelo plantea que para clústeres atómicos metálicos se genera un superátomo, con nuevos orbitales, *Figura 13*.

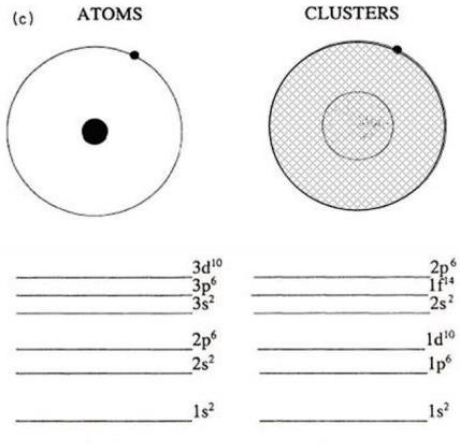


Figura 13. Modelo Jellium, Superátomo[80].

Un ejemplo de este modelo se presenta en las intensidades detectadas en un espectro de masa para clústeres de sodio (Na)[80] los cuales mostraron una gran variación en función del tamaño. Clústeres que contenían 2, 8, 18, 20, 34, 40…electrones de valencia exhibían una gran intensidad comparados con los clústeres vecinos, tales clústeres se denominaron clústeres mágicos pues cumplían con la regla de los números mágicos[48] para electrones de valencia, pero adicionalmente el modelo de Jellium ofrecía un modelo simplificado que explicaba el comportamiento observado en el espectro (*Figura 14*).

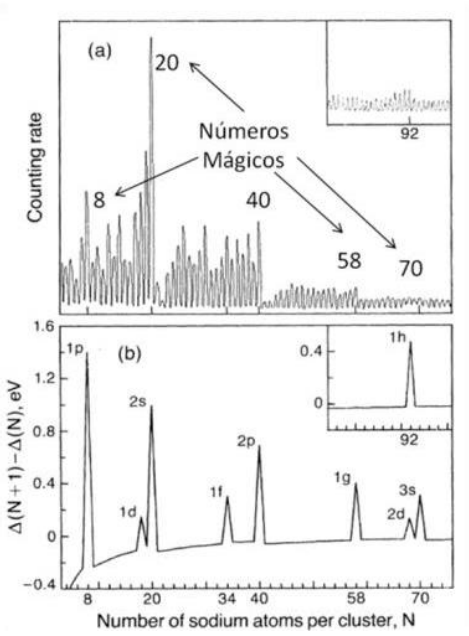


Figura 14. Espectro de masas para clústeres de sodio (Na_n)[80].

1.9 Propiedades a evaluar

1.9.1 Potencial de Ionización Adiabático.

También conocido actualmente como energía de ionización adiabática, se define como la energía requerida para remover un electrón de una especie neutra en su estado fundamental. La energía de ionización adiabática se refiere a la formación del ion molecular en su estado vibracional basal y la energía de ionización vertical que se aplica a la transición del ion molecular sin cambio en la geometría.

$$X \rightarrow X^{+} + e^{-}$$

Esta propiedad también brinda información de la capacidad donora de densidad electrónica de la especie. En el caso de los metales del grupo 2 y el aluminio sus potenciales de ionización no son tan altos comparados con los gases o metales Nobles. En general se calcula haciendo la diferencia de energía entre el catión y la especie neutra[81,82].

1.9.2 Afinidad Electrónica.

Se define como la energía liberada o consumida cuando se adiciona un electrón a una especie neutra en su estado basal, es decir, para un átomo describe la energía del proceso de formación del anión. En general se hace la diferencia de energía entre la especie neutra y el anión sin cambio de la geometría[81,82].

$$X + e^{-} \rightarrow X^{-}$$

1.9.3 Energía de Enlazamiento

Es la diferencia entre la energía total de un sistema molecular y la energía de los átomos por separados que lo componen en sus respectivas valencias[81].

$$BE = \left(\sum E_{átomos/fragmentos}\right) - E_{Total}$$

Esta energía depende del arreglo geométrico de cada una de las unidades atómicas.

1.9.4 Gap HOMO-LUMO

Corresponde a la diferencia entre los niveles energéticos calculados HOMO y LUMO (E_{HOMO}-E_{LUMO}). Esta cantidad puede ser aproximada como la diferencia entre el potencial de ionización y la afinidad electrónica[83].

$$E_{Fund} = IP - EA$$

1.9.5 Análisis topológico de la densidad electrónica: Teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM)

Es una aproximación para analizar diferentes interacciones intra e intermoleculares, particularmente interacciones átomo-átomo con enlaces covalentes típicos, más o menos polarizados, contactos no enlazantes átomo-átomo y enlaces de hidrógeno. Se basa en un análisis topológico de la densidad electrónica de sistemas moleculares, iónicos, complejos y pares iónicos.

La densidad electrónica se puede considerar como una función multivariable con tres (3) coordenadas espaciales (x, y, z). Los máximos, mínimos y puntos de silla de la densidad electrónica corresponden a puntos críticos que son distinguibles a través de los valores propios de la segunda derivada de la densidad electrónica, resolviendo la matriz hessiana ($\mathrm{A}(\mathrm{r_c})$, con $\mathrm{r_c}$ como la posición del punto crítico), que se muestra a continuación:

Ec. 0-16. $$A(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}$$

Al diagonalizar la matriz (Ec. 0-16), mediante la correspondiente transformación unitaria, se obtiene:

Ec. 0-17. $$A(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}$$

λ_1, λ_2 y λ_3 son los valores propios, que al sumarse dan la traza de la hessiana o el correspondiente valor del laplaciano en el punto crítico r_c.

Ec. 0-18. $$\nabla^2\rho = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$$

Los puntos críticos son clasificados de acuerdo a dos criterios: el rango (ω) y la signatura (σ). ω es el número de valores propios diferentes de cero y σ es la suma de los signos de los valores propios. A continuación se listan los diferentes puntos críticos con sus respectivos (ω, σ) [84]:

- (3,-3) máximo local (atractor no nuclear)
- (3,-1) punto crítico de enlace (BCP)
- (3,+1) punto crítico de anillo (RCP)
- (3,+3) mínimo local (CCP, punto crítico de caja)

Los puntos críticos de enlace (BCP) en medio de una trayectoria enlazante (Camino por el cual dos átomos comparten la mayor densidad electrónica) se pueden analizar bajo el criterio de la segunda derivada de la densidad electrónica con el cual se obtiene la siguiente caracterización:

$\nabla^2\rho > 0$, La densidad electrónica en este punto crítico de enlace es mínima, para la trayectoria enlazante

$\nabla^2\rho < 0$, La densidad electrónica en este punto crítico de enlace es máxima, para la trayectoria enlazante

Por otro lado, la aplicación local del teorema del virial da lugar a la relación entre el laplaciano de la densidad electrónica y dos propiedades topológicas, a través de la siguiente ecuación:

Ec. 0-19. $$\frac{1}{4}\nabla^2\rho = 2G_{r_c} + V_{r_c}$$

Ec. 0-20. $$H_{r_c} = G_{r_c} + V_{r_c}$$

Donde G_{r_c} es la densidad de energía cinética, V_{r_c} es la densidad de energía potencial y H_{r_c} es el total de la energía debida a la densidad electrónica, todos los valores referidos al punto crítico r_c. Con la Ec. 0-20, se obtiene el criterio de cuantificación de la covalencia, según lo reportado por Espinosa y colaboradores y de acuerdo al siguiente esquema:

$$\frac{|V(r_c)|}{G(r_c)} = \begin{cases} < 1 & \text{interacción de capa cerrada} \\ \in [1,2] & \text{interacción de tipo intermedio} \\ > 1 & \text{interacción covalente} \end{cases}$$

1.9.6 Análisis del enlace químico basado en la partición de la densidad electrónica.

Para este análisis se hace uso de una nueva herramienta teórica desarrollada por Subarev y Boldyrev para explicar patrones de enlace químico en cualquier tipo de sistemas, este algoritmo recibe el nombre *Adaptive Natural Density Partitioning* (AdNDP). El programa es una generalización del programa NBO[85] y se basa en la transformación óptima de una función de onda multielectrónica a una forma localizada consistente con el modelo teórico de enlace de Lewis (concepto de pares electrónicos que forman un enlace químico). El proceso de análisis del programa inicia a partir del operador densidad de primer orden de espín libre $\gamma(1|1')$ para un sistema de capa cerrada que se escribe como la Ec. 0-21,

Ec. 0-21. $\gamma(1|1') = N \int \psi(1,2,\dots,N)\psi^*(1',2',\dots,N)d2\dots dN$

Donde 1 y 1' son abreviaciones de x_1 y $x_{1'}$ y la matriz elemento se escribe de acuerdo a la siguiente ecuación:

Ec. 0-22. $P_{kl} = \int \chi_k^*(1)\gamma(1|1')\chi_l(1')\, d1 d1'$

Entonces $\gamma(1|1')$ puede expandirse en un set completo de bases ortonormales de los orbitales atómicos $\{\chi_k\}$, así:

Ec. 0-23. $\gamma(1|1') = \sum_{kl} P_{kl}\chi_k(1)\chi_l^*(1')$

Los elementos de la diagonal P_{kk} de la matriz de la densidad $\boldsymbol{P} = \{P_{kl}\}$ corresponden a los números de ocupancia (NO) de los orbitales χ_k. Si χ_k son orbitales de enlace con máxima ocupancia, el conjunto de los híbridos atómicos que los forman deben ser considerados óptimos en el sentido de que la función de onda aproximada encontrada y construida usando los orbitales de enlace tendrá la mejor superposición con la función de onda original. La búsqueda de estos híbridos de "máxima ocupancia" se puede realizar numéricamente en función de la condición de ocupación máxima, pero es un procedimiento costoso desde el punto de vista computacional, por lo que se utiliza un enfoque alternativo. La matriz de densidad P, Ec. 0-24, se representa en la forma de bloque.

Ec. 0-24. $P = \begin{vmatrix} P_{11} & \dots & P_{1N} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ P_{N1} & \dots & P_{NN} \end{vmatrix}$

Donde el bloque P_{jj} corresponde al j-ésimo centro atómico. Como los orbitales naturales de espín con ocupancias máximas son vectores propios de la matriz de densidad completa P, es posible obtener orbitales híbridos, maximizando la ocupación en un centro atómico dado la diagonalización por sub-bloques de la matriz P, involucrando el centro de interés. Ejemplo de este proceso se muestra en la Ec. 0-25 donde $P^{(ij)}$ y $P^{(ijk)}$ representan interacciones enlazantes del tipo 2c-2e y 3c-3e (c: centros (i, j y k; e: electrones), respectivamente en forma de sub-bloques de la matriz de densidad completa.

Ec. 0-25. $P^{(ij)} = \begin{bmatrix} P_{ii} & P_{ij} \\ P_{ji} & P_{jj} \end{bmatrix},\ P^{(ijk)} = \begin{bmatrix} P_{ii} & P_{ij} & P_{ik} \\ P_{ji} & P_{jj} & P_{jk} \\ P_{ki} & P_{kj} & P_{kk} \end{bmatrix}$

Esta herramienta representa la estructura electrónica en términos de enlace del tipo nc-2e, donde n varía desde uno hasta el número total de átomos del sistema involucrados en el enlace. AdNDP logra una muy buena descripción de los sistemas que poseen enlaces localizados y deslocalizados sin necesidad de hacer uso del concepto de resonancia[86].

METODOLOGÍA

Para alcanzar el objetivo principal del proyecto se empleó la siguiente metodología.

1.10 Explorar la superficie de energía potencial multidimensional

Se hace un muestreo estocástico con el Algoritmo Genético de Gradiente Embebido (GEGA, por sus siglas en inglés) para encontrar nuevos cúmulos atómicos de un conjunto pequeño de metales estratégicos. La exploración se realizó sobre las superficies de energía potencial de los clústeres metálicos en forma aniónica, $Al_3EH_8^-$, $Al_2E_2H_9^-$, $AlE_3H_{10}^-$ y $E_4H_{11}^-$ (Donde E = Be, Mg, Ca, Sr y Ba). El algoritmo empleado utiliza la energía como parámetro de control para determinar las conformaciones y/o arreglos atómicos más estables, esta energía se evalúa mediante cálculos de estructura electrónica.

1.11 Determinar las conformaciones más estables

Para determinar la estabilidad de los clúster metálicos y sus aleaciones, se realizó una optimización de la geometría utilizando el funcional PBE0 el cual pertenece a la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y posee 25% de intercambio y 75% de correlación, por medio del pseudopotencial Def2-TZVP (el cual posee funciones de polarización y difusas, dando una gran flexibilidad a la función de onda, incluyendo las correcciones relativistas necesarias). Posteriormente los sistemas son evaluados usando cálculos de energía (single point) a un nivel de teoría elevado como el Coupled Cluster con excitaciones simples, dobles y triples (CCSDT), para determinar cuáles de los clúster son los más estables[87–91]. Todos los cálculos se llevan a cabo en el programa Gaussian 09[92]. Cabe resaltar que este procedimiento se realiza, debido a que la búsqueda estocástica sobre la superficie de energía potencial generalmente no da resultados muy exactos, por esta razón se toman conformaciones respecto al mínimo global que tengan energías hasta 15 kcal/mol por encima, y se establecen las conformaciones más estables.

En la ***¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.*** se resume el paso a paso de los numerales anteriores 5.1 y 5.2 donde se describe el proceso de búsqueda, selección y refinamiento de las estructuras encontradas para cada una de las superficies de energía potencial testeadas.

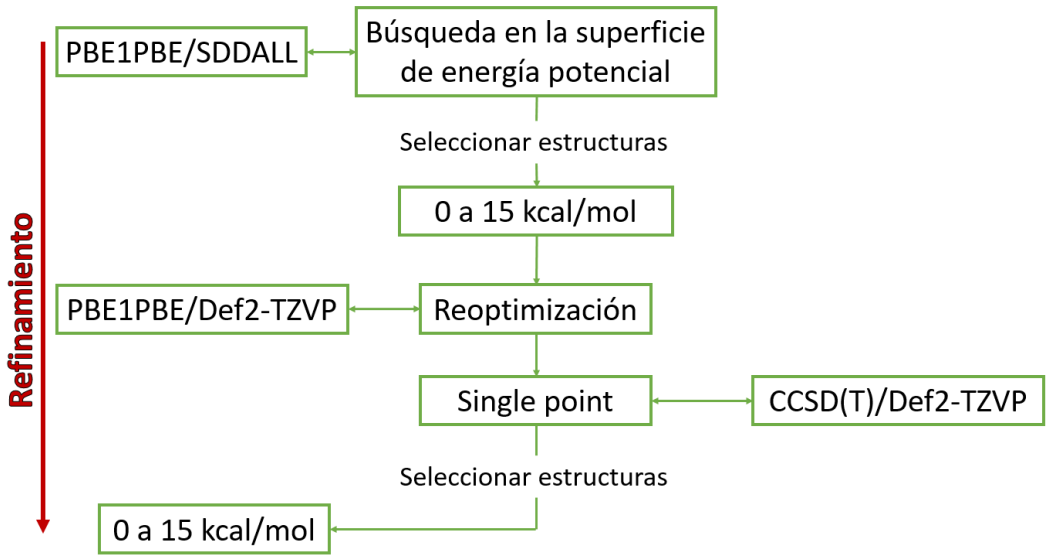


Figura 15. Diagrama de flujo para el proceso de refinamiento de las estructuras en cada una de las búsquedas para los sistemas $Al_3EH_8^-$, $Al_2E_2H_9^-$, $AlE_3H_{10}^-$ y $E_4H_{11}^-$ (Donde E=Be, Mg, Ca, Sr y Ba).

1.12 Estudiar algunos criterios de estabilidad y el enlace químico

Los arreglos atómicos más estables, es decir, los mínimos locales son sometidos a una serie de análisis para evaluar su estabilidad, entre los que se encuentran: el potencial de ionización, afinidad electrónica, HOMO-LUMO gap y la energía de enlazamiento por átomo. Está ultima se calcula como se muestra en la siguiente ecuación.

Ec. 0-1. $$BE = \frac{[nE(E^0)+(4-n-1)E(Al^0)+1E(Al^-)+(7-n)E(H^0)]-[E(E_nAl_{4-n}H_{7+n})^-]}{n+(4-n)+(7+n)}$$

Se realizó análisis NBO para todos estos sistemas, determinando cargas y órdenes de enlace. El estudio del enlace químico para estos sistemas se realizó utilizando el código Adaptative Density Natural Partition (AdNDP), el cual particiona la densidad electrónica en regiones del espacio donde hay un enlace químico que involucran dos o más centros atómicos y finalmente se realizó el análisis topológico de densidad electrónica a través de la teoría cuántica de átomos en moléculas evaluando las interacciones entre pares de átomos.

1.13 Estabilización de la carga

Finalmente se realizó el último muestreo con el GEGA tomando las mismas composiciones establecidas para los clústeres aniónicos solo que en este punto se adiciona un contraión con el propósito de que cada sistema quede neutro y sea posible el uso de estos clústeres como bloques de construcción para un material que almacene hidrógeno. El metal alcalino empleado es el sodio (Na).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.14 Estructuras de mínima energía

En las *Figuras 16-20*, se muestran las cuatro estructuras más estables para la exploración de la superficie de energía potencial (SEP) de los reemplazos sucesivos, desde 1 hasta 4 átomos de aluminio, por las unidades Be-H, Mg-H, Ca-H, Sr-H y Ba-H, respectivamente. Se provee un orden de estabilidad respecto a la energía calculada como single-point al nivel de teoría CCSD(T)/Def2-TZV; es importante aclarar acá que todas las estructuras fueron optimizadas al nivel PBE0/Def2-TZVP.

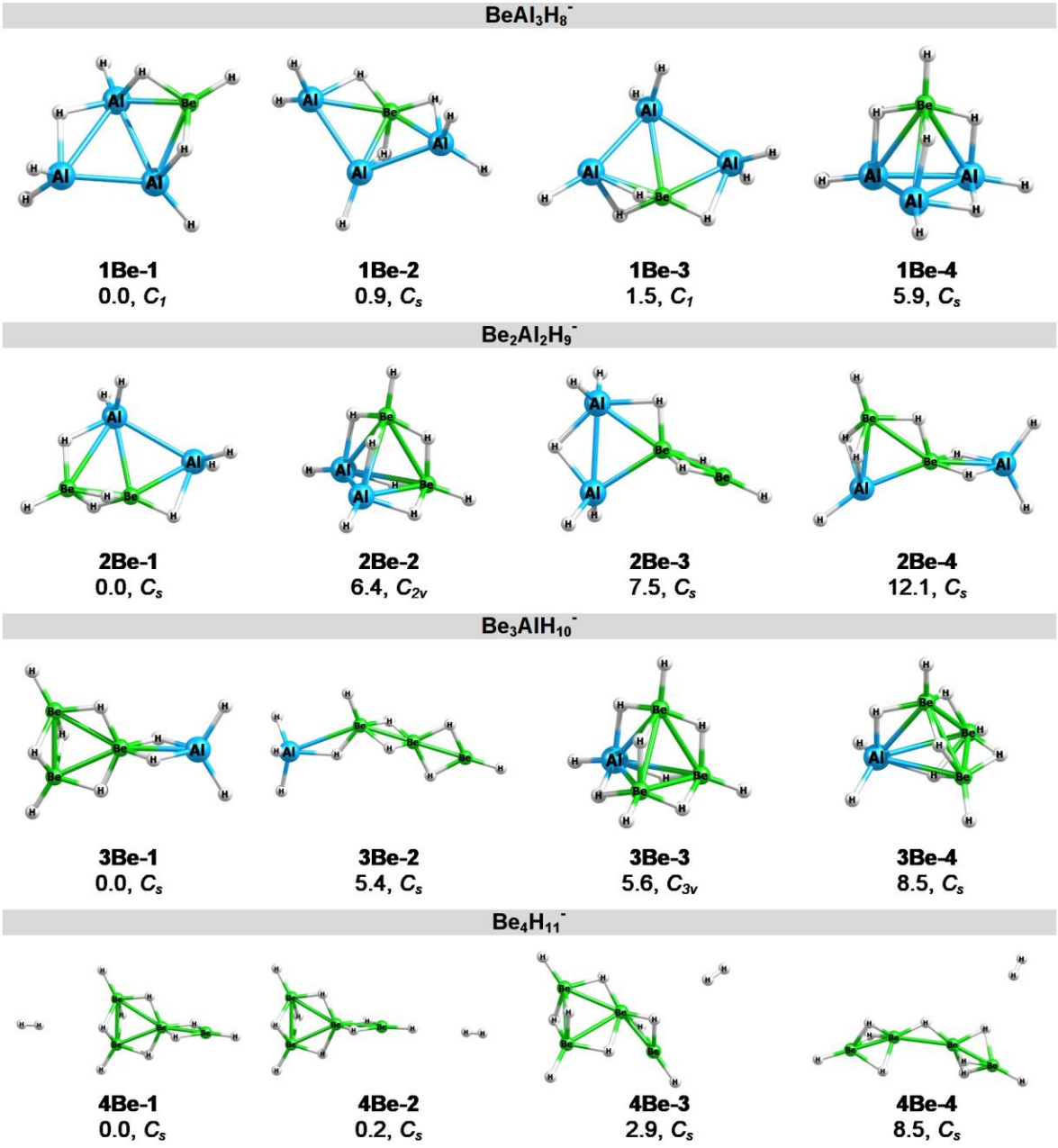


Figura 16. Estructuras de mínima energía para los sistemas $BeAl_3H_8^-$, $Be_2Al_2H_9^-$, $Be_3AlH_{10}^-$ y $Be_4H_{11}^-$.

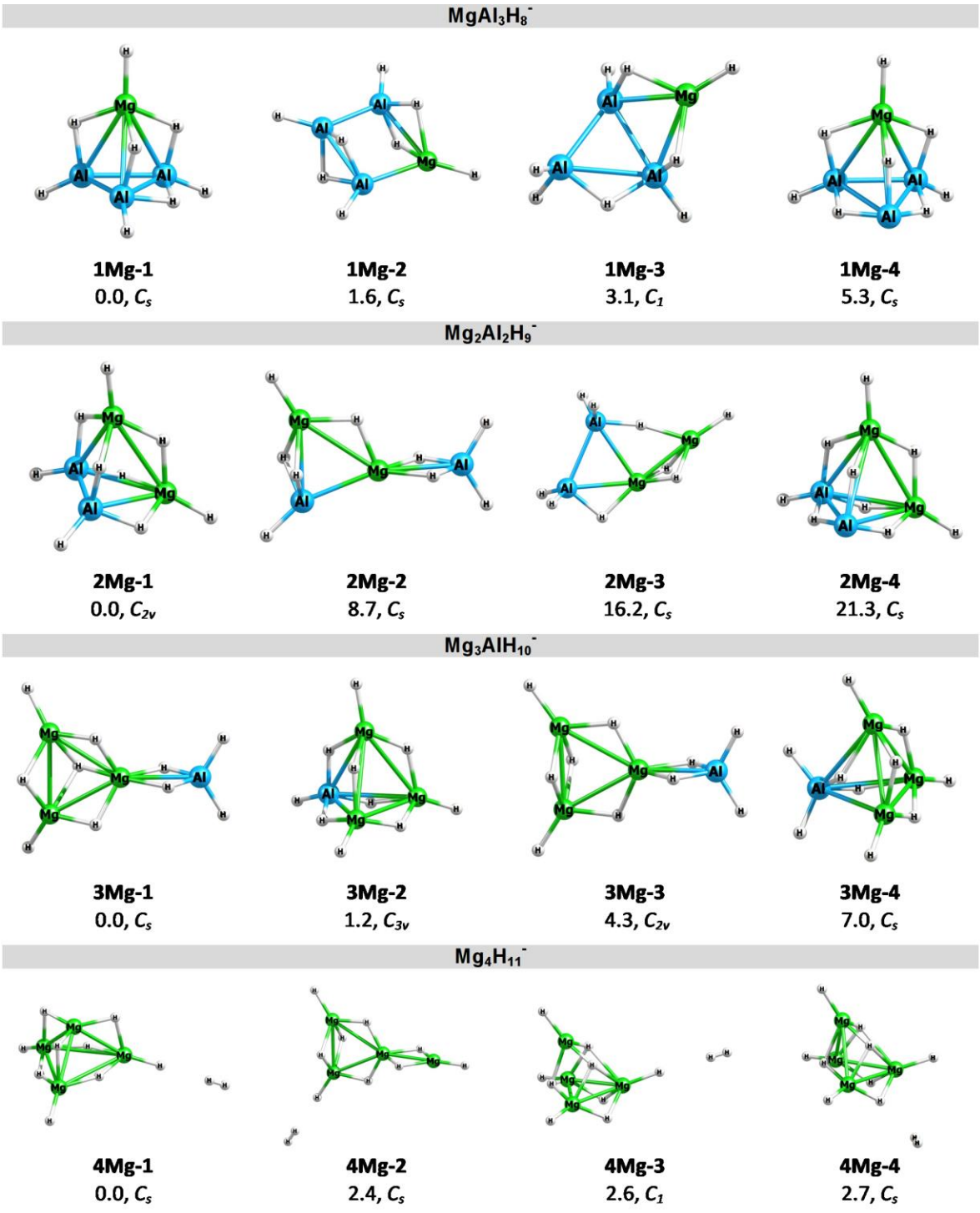


Figura 17. Estructuras de mínima energía para los sistemas $MgAl_3H_8^-$, $Mg_2Al_2H_9^-$, $Mg_3AlH_{10}^-$ y $Mg_4H_{11}^-$

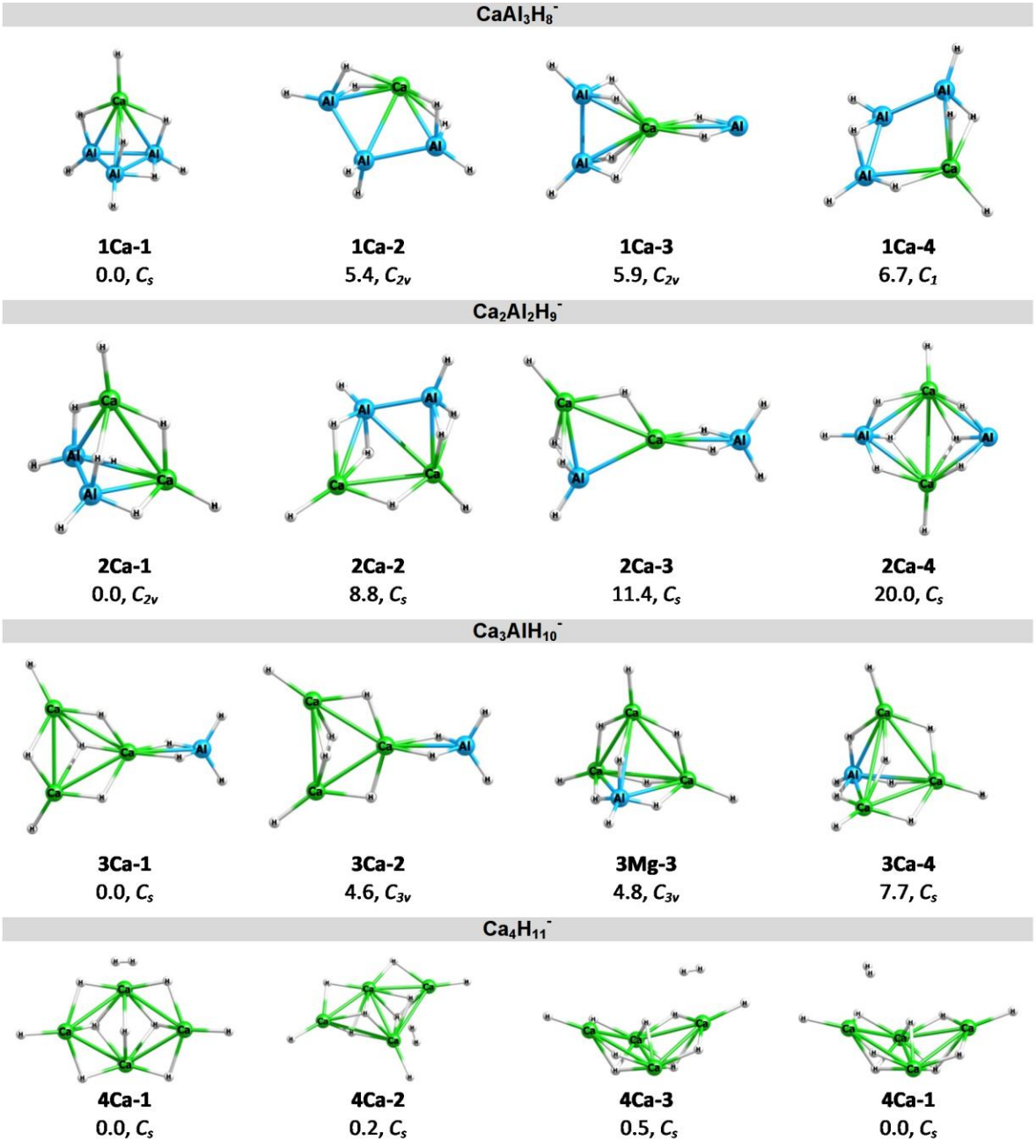


Figura 18. Estructuras de mínima energía para los sistemas $CaAl_3H_8^-$, $Ca_2Al_2H_9^-$, $Ca_3AlH_{10}^-$ y $Ca_4H_{11}^-$.

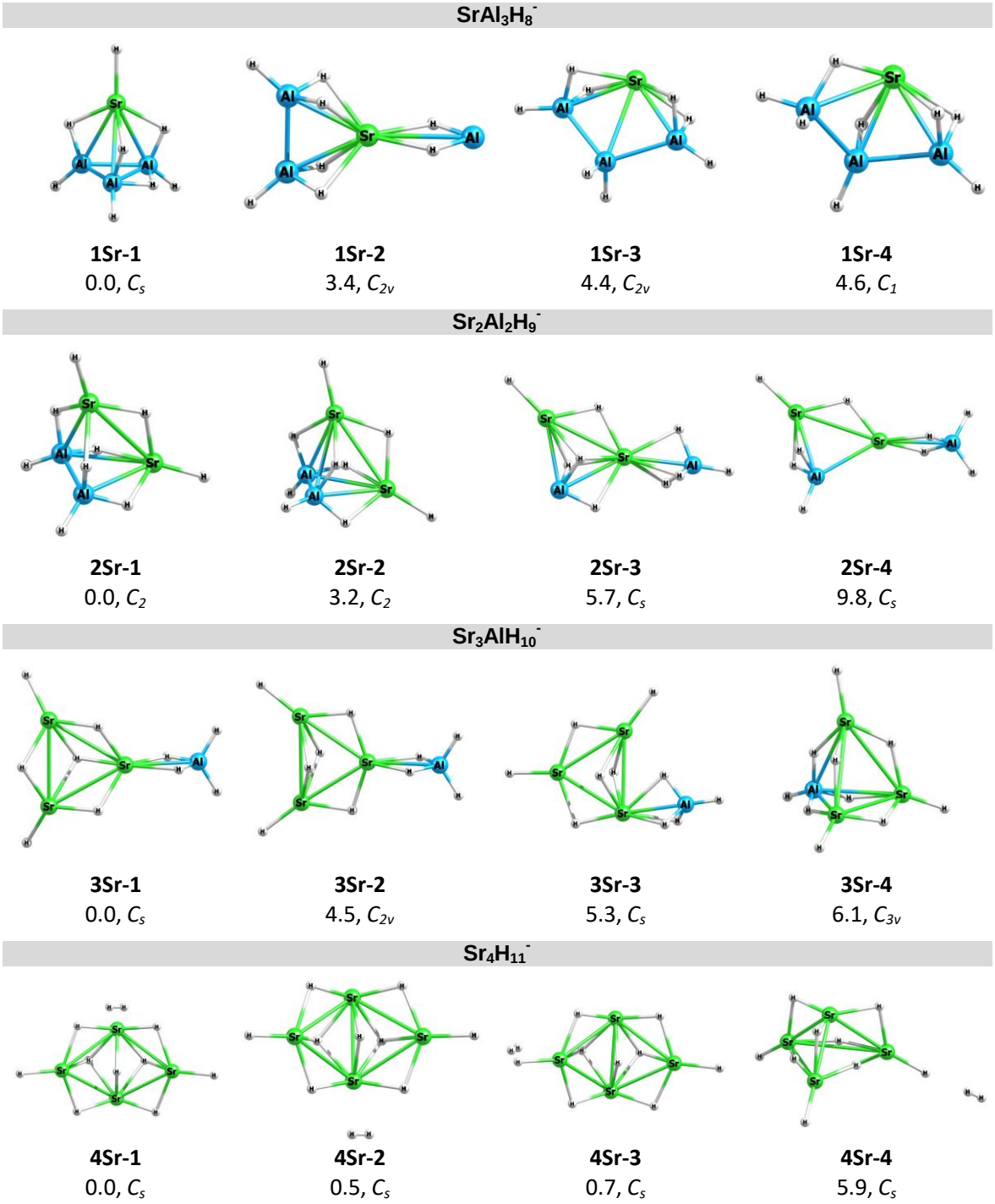


Figura 19. Estructuras de mínima energía para los sistemas $SrAl_3H_8^-$, $Sr_2Al_2H_9^-$, $Sr_3AlH_{10}^-$ y $Sr_4H_{11}^-$.

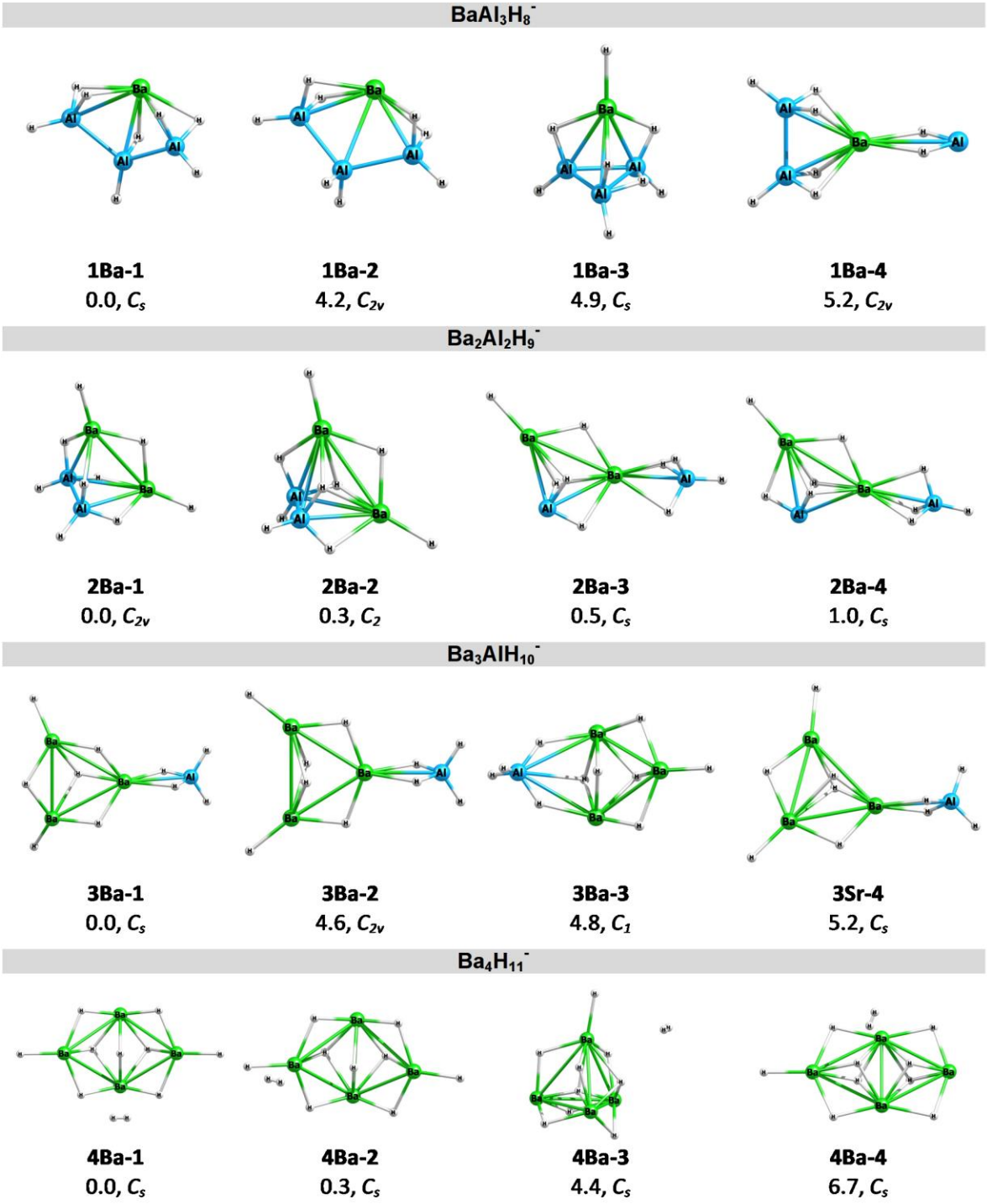


Figura 20. Estructuras de mínima energía para los sistemas $BaAl_3H_8^-$, $Ba_2Al_2H_9^-$, $Ba_3AlH_{10}^-$ y $Ba_4H_{11}^-$.

En la *Figura 21* se reportan de manera abreviada las estructuras más estables para los sistemas $E_nAl_{4-n}H_{7+n}$, donde E = Be, Mg, Ca, Sr o Ba, y n=1-4. Así mismo hacemos referencia a la geometría de tipo tetraedral, la cual es un análogo estructural a la forma más estable del sistema de partida, $Al_4H_7^-$. Cuando se realiza la primera sustitución, un átomo de aluminio por una unidad E-H, los mínimos globales designados como **1E-1** para E = Mg, Ca y Sr, exhiben una estructura tetraédrica análoga al sistema $Al_4H_7^-$. Es importante traer a colación que cuando se tiene un sistema capa cerrada en un modelo de superátomo o Jellium las estructuras en tres dimensiones con alta simetría tienden a ser más estables que las formas en dos dimensiones o planas. Por otro lado, cuando E = Be y Ba, las estructuras de mínima energía obtenidas por el GEGA poseen una simetría C_1 para **1Be-1** y C_s para **1Ba-1**; ambas conformaciones con una forma de bote. Por otro lado, los análogos tetraédricos para estos sistemas son menos estables que los mínimos globales por 6.2 y 4.9 kcal/mol, respectivamente; estas diferencias en estabilidad pueden ser atribuidas al tamaño atómico del berilio y bario, los cuales son extremos, muy pequeño y muy grande, respecto a las dimensiones de los demás átomos como aluminio, magnesio, calcio y estroncio. Para la segunda sustitución se encontró igualmente que los mínimos globales, designados como **2E-1** exhiben una forma tetraédrica para E = Mg, Ca, Sr y Ba. En el caso del sistema transmutado con Berilio, **2Be-1**, la conformación más estable muestra una estructura plana de simetría C_s, la cual se encuentra estabilizada por la presencia de un dímero Be-Be, y es 6.4 kcal/mol más estable que su isómero tetraédrico. En el caso de los sistemas con tres sustituciones, las búsquedas sobre la superficie de energía potencial reporta que los isómeros tetraédricos son alrededor de 5.0 kcal/mol menos estables que los mínimos globales **3E-1**; existe un único caso, el magnesio, donde la conformación tetraédrica se estabiliza y se logra localizar a tan solo 1.2 kcal/mol del mínimo global. La estabilidad del análogo tetraédrico **3Mg-2** podría atribuirse a la similitud en el tamaño atómico entre los átomos de aluminio y magnesio. Estructuralmente, las conformaciones más estables **3E-1** se caracterizan por la presencia de dos fragmentos: el AlH_4 y un cumulo triangular E_3 estabilizado por la presencia de seis átomos de hidrógeno. Finalmente reportamos la sustitución total de los átomos de aluminio por unidades E-H. Los mínimos globales encontrados tras la búsqueda sobre la superficie de energía potencial muestran que las conformaciones más estables poseen una forma disociada, $E_4H_9^- + H_2$, donde se evidencia que estos sistemas no permiten incorporar más de 9 átomos de hidrógeno dentro de su estructura molecular y sin formar un isómero compacto. En este punto podemos concluir que para las series estudiadas en esta investigación ($E_nAl_{4-n}H_{7+n}$, donde E = Be, Mg, Ca, Sr y Ba, y n=1-4) solo es posible realizar tres sustituciones isoelectrónicas de valencia de manera consecutiva, de tal manera que todos los átomos de hidrógeno están incorporados dentro de la estructura.

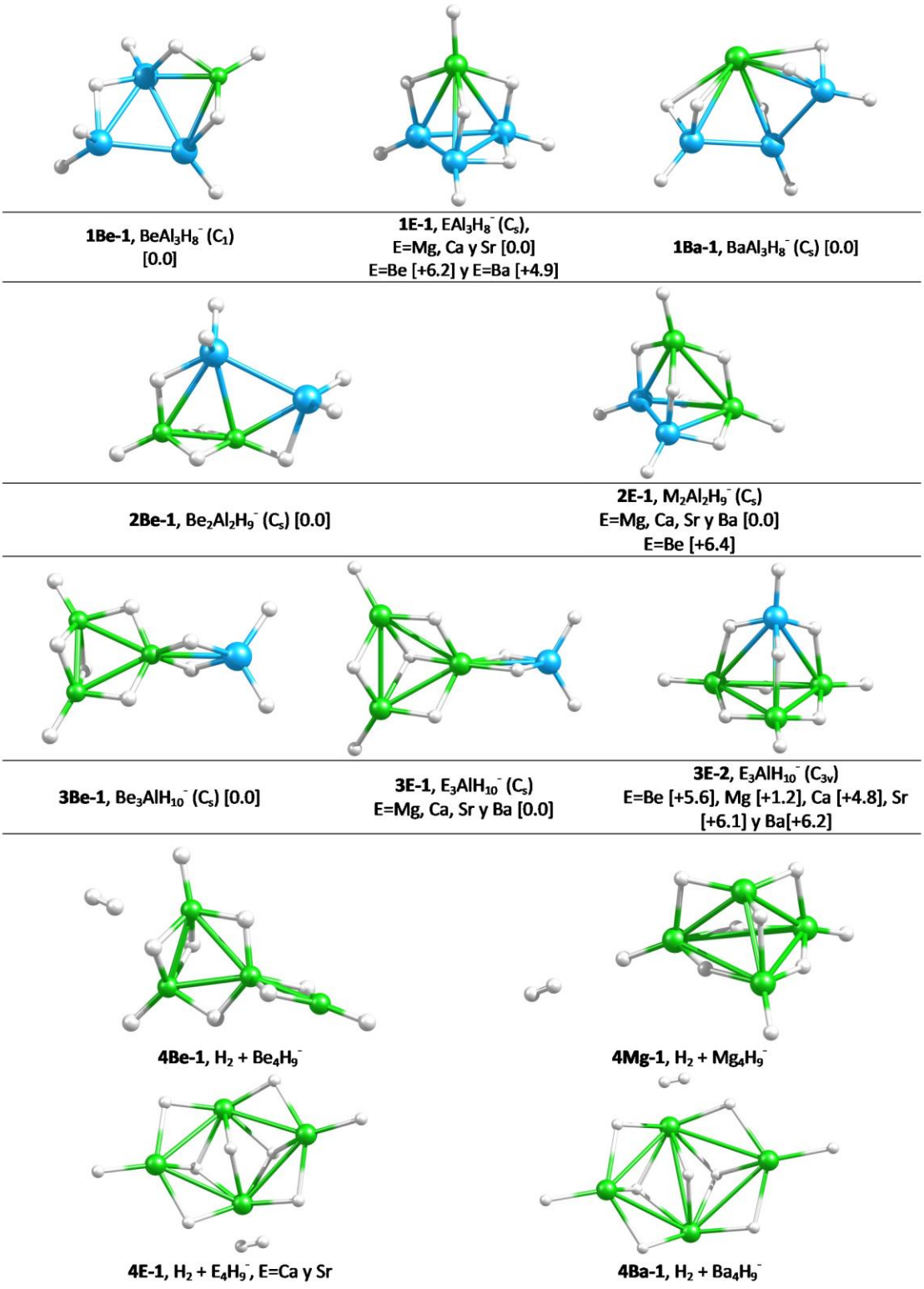


Figura 21. Estructuras más estables para las series $E_nAl_{4-n}H_{7+n}^-$ (E = Be, Mg, Ca, Sr o Ba) con n=1-4. Los valores en corchetes corresponden a las energías relativas, en kcal/mol, obtenidos al nivel de teoría CCSD(T)/Def2-TZVP//PBE0/Def2-TZVP. En todos los casos los singletes son más estables que los tripletes. Los átomos de aluminio y los demás metales del grupo 2 están representados de color azul y verde, respectivamente.

Podemos resumir los resultados de las búsquedas GEGA sobre la superficie de energía potencial de la siguiente manera: las conformaciones de mínima energía que poseen cúmulos atómicos de geometría tetraédrica, análogos al $Al_4H_7^-$ (Figura 22), son los sistemas $EAl_3H_8^-$ (**1E-1**, con E = Mg, Ca y Sr), $E_2Al_2H_9^-$ (**2E-1**, E = Mg, Ca, Sr y Ba) y $E_3AlH_{10}^-$ (**3E-2**, E = Mg).

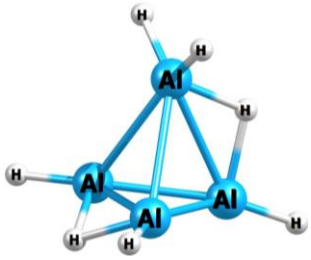


Figura 22. Estructura del sistema de referencia $Al_4H_7^{-3}$.

El siguiente paso en la investigación consistió en indicar acerca de cuáles conformaciones poseen la más alta estabilidad que permita potenciar estos clústeres como posibles candidatos en la búsqueda de sistemas que puedan ser utilizados como bloques o unidades de ensamble en un material.

1.15 Análisis de estabilidad en los clústeres más estables

Se utilizaron diferentes herramientas computacionales para evaluar la estabilidad de los mínimos globales presentados en la sección anterior. En primera instancia valoramos la estabilidad relativa de los mínimos globales mediante algunos descriptores electrónicos: la afinidad electrónica vertical (AEV), el potencial de ionización vertical (PIV), la diferencia energética HOMO-LUMO y las energías de enlazamiento (BE, por sus siglas en inglés). Seguido de esto, se analizaron las trayectorias enlazantes a través de la teoría cuántica de átomos en moléculas para determinar qué tipo de interacciones átomo-átomo son las más dominantes en estos sistemas. Finalmente, se realizó un análisis detallado de cómo está distribuido el enlace químico en estos tipos de sistemas a través del estudio de la partición de la densidad electrónica (AdNDP).

1.15.1 Criterios de estabilidades relativas

En las *Figura 23-25* se muestran los resultados de los descriptores de estabilidad global y las tendencias de las energías de enlazamiento (BEs) para las series $EAl_3H_8^-$, $E_2Al_2H_9^-$ y $E_3AlH_{10}^-$. Los valores de la afinidad electrónica vertical (VEA), indican que los sistemas sustituidos con una, dos y tres unidades de Be-H y Mg-H poseen la mayor capacidad de estabilizar una carga negativa adicional, en la geometría aniónica; incluso, estos valores son superiores al reportado para la estructura de partida, el clúster $Al_4H_7^-$ (líneas discontinuas en la *Figura 23*). Por otro lado, el potencial de ionización vertical (VIP) muestra que los sistemas

sustituidos con tres unidades E-H, con E = Be y Mg, tienen la mayor resistencia a ser ionizados (*Figura 24*).

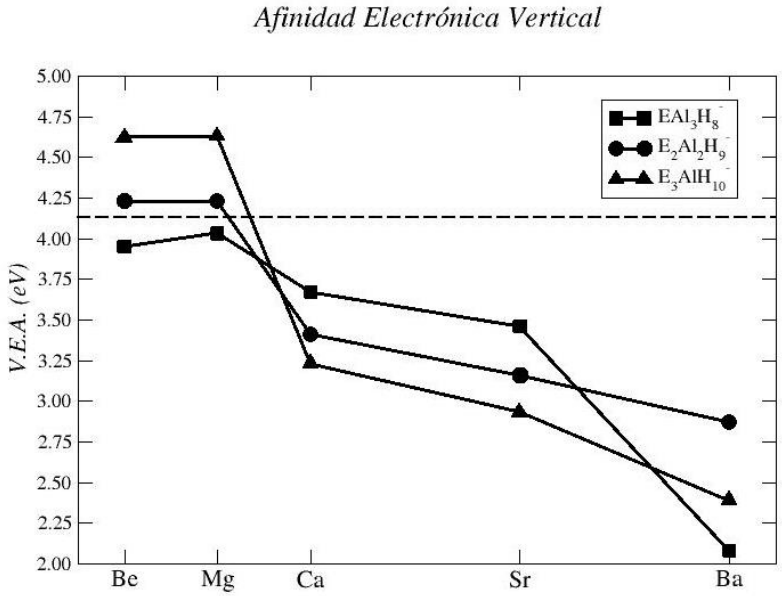


Figura 23. Gráfica de afinidad electrónica vertical para las estructuras de mínima energía en los sistemas $E_nAl_{4-n}H_{7+n}^-$ (E = Be, Mg, Ca, Sr y Ba), n = 1-3. La línea punteada representa el valor de referencia para el clúster $Al_4H_7^-$.

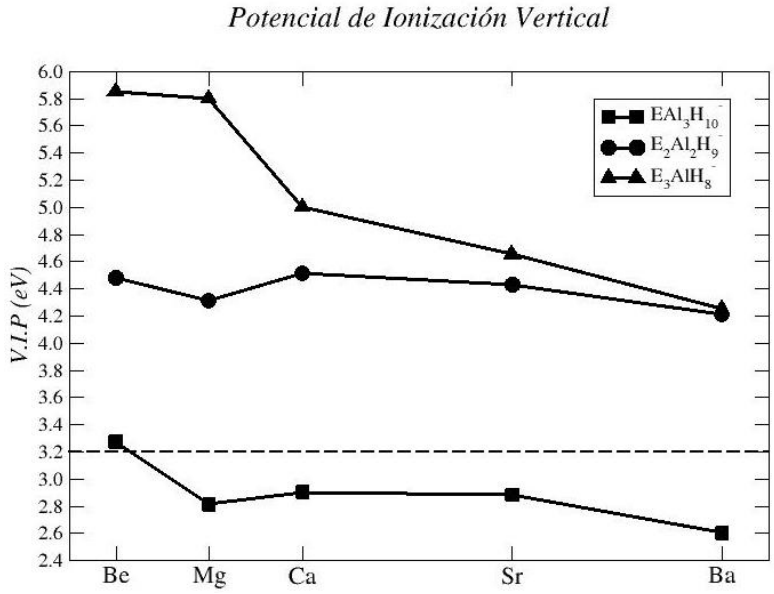


Figura 24. Gráfica de potencial de ionización vertical para las estructuras de mínima energía en los sistemas $E_nAl_{4-n}H_{7+n}^-$ (E = Be, Mg, Ca, Sr y Ba), n = 1-3. La línea punteada representa el valor de referencia para el clúster $Al_4H_7^-$.

En la *Figura 25* se muestra que, de acuerdo con el principio de dureza máxima, los sistemas $E_3AlH_{10}^-$ con E = Be y Mg mostraron la menor tendencia a reaccionar, incluso, la diferencia energética HOMO-LUMO es más alta que la dureza del

sistema de referencia $Al_4H_7^-$. De hecho, los sistemas dopados con uno, dos y tres unidades E-H, con E = Sr y Ba, son más reactivos que el grupo $Al_4H_7^-$.

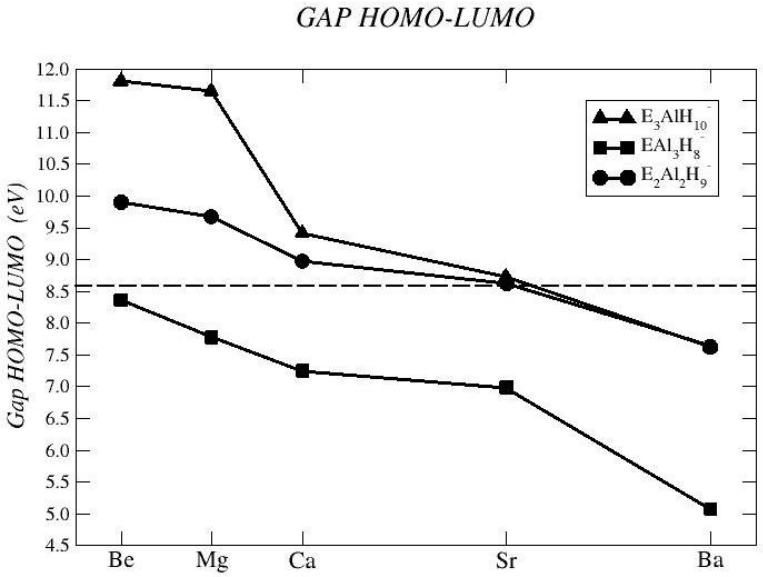


Figura 25. Gráfica HOMO-LUMO gap para las estructuras de mínima energía en los sistemas $E_nAl_{4-n}H_{7+n}^-$ (E = Be, Mg, Ca, Sr y Ba), n = 1-3. La línea punteada representa el valor de referencia para el clúster $Al_4H_7^-$.

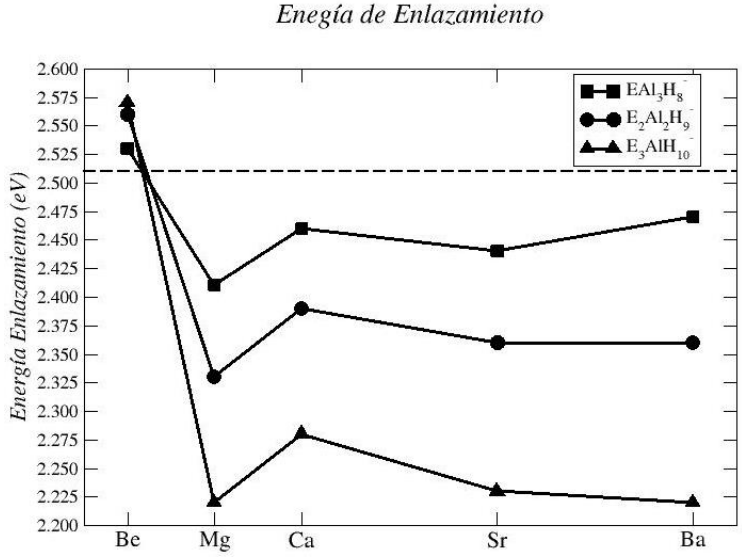


Figura 26. Gráfica de la energía de enlazamiento para las estructuras de mínima energía en los sistemas $E_nAl_{4-n}H_{7+n}^-$ (E = Be, Mg, Ca, Sr y Ba), n = 1-3. La línea punteada representa el valor de referencia para el clúster $Al_4H_7^-$.

Además, en la *Figura 26* se muestra la energía de unión por átomo, o energía de enlazamiento, el cual corresponde a un descriptor de estabilidad termodinámica, donde se observa que los sistemas dopados con las unidades Be-H presentan la mayor estabilidad. Los valores reportados en la *Tabla 7* muestran las similitudes en las energías de unión por átomo entre el grupo $Al_4H_7^-$ y las series que

contienen una, dos y tres unidades de Be-H. Este comportamiento puede ser explicado por la proximidad entre electronegatividades de Pauling del Aluminio y el berilio, 1.61 y 1.57, respectivamente[93,94].

Tabla 7. Energías de enlazamiento, por átomo, para los sistemas dopados con unidades de E-H.

	$Al_3EH_8^-$ (eV)	$Al_2E_2H_9^-$ (eV)	$AlE_3H_{10}^-$ (eV)
Al	2.51	2.51	2.51
Be	2.53	2.56	2.57
Mg	2.41	2.33	2.22
Ca	2.46	2.39	2.28
Sr	2.44	2.36	2.23
Ba	2.47	2.36	2.22

Finalmente, podemos concluir en este punto que los sistemas dopados con 3 unidades de Mg-H y Be-H, además de ser conformaciones con un alto contenido de hidrógeno dentro de su estructura molecular, son los cúmulos atómicos que muestran la mayor estabilidad, incluso mayor que el sistema de partida, el clúster $Al_4H_7^-$. A continuación se procederá a analizar el tipo de trayectorias enlazantes y los tipos de enlace químico presentes en los sistemas con las mejores características.

1.15.2 Análisis de las interacciones enlazantes a través de la teoría cuántica de átomos en moléculas

En la *Figura 27* se muestran las trayectorias enlazantes, junto con los puntos críticos de enlace, para los clústeres que presentan mejores propiedades termodinámicas de estabilidad, así como de baja reactividad, comparados con nuestro sistema de referencia $Al_4H_7^-$. Las trayectorias hacen referencia a las zonas donde existe interacción de tipo enlazante entre un par de átomos. Para comprender el tipo de interacción que se puede dar entre dos átomos se usan algunos criterios como son: el laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho(\mathrm{r}_c)$) y el criterio de Espinosa y colaboradores $\left(\frac{|V(r_c)|}{G(r_c)}\right)$, términos indicados en la sección 4.7.5 de este trabajo. Adicionalmente, se analizará la fortaleza de los enlaces involucrados en los cúmulos atómicos haciendo uso de la relación $\mathrm{H}(\mathrm{r}_c)/\rho(\mathrm{r}_c)$ vs $\nabla^2\rho(\mathrm{r}_c)$ mencionado en el artículo de Natalia Rojas y colaboradoes[95], en donde se hace referencia a que entre más negativos sean los valores del laplaciano $(\nabla^2\rho(\mathrm{r}_c) < 0)$ y la razón entre la densidad de energía total - densidad electrónica en el punto crítico $\left(\frac{\mathrm{H}(\mathrm{r}_c)}{\rho(\mathrm{r}_c)} < 0\right)$, más covalente y fuerte será el enlace.

Al analizar el laplaciano de la densidad electrónica para cada una de las interacciones estudiadas en los clústeres más estables, de los sistemas con átomos de berilio y magnesio, muestran que los puntos críticos de enlace de las trayectorias enlazantes entre Al-H, Be-H y Mg-H tienen valores positivos, es decir son interacciones débiles. Esto se debe a que en dichos puntos la densidad electrónica se encuentra desplazada hacia los núcleos, es decir, en dicho punto la densidad electrónica en el punto de silla es mínima (*Figura 28*). Una tendencia interesante se presenta en los sistemas sustituidos con unidades Be-H, donde las interacciones Al-H son de signo cada vez menos positivos a medida que se incrementan dichas transmutaciones, hasta llegar al sistema más simétrico, indicando así que dichas interacciones no son tan débiles; este comportamiento probablemente podría ser atribuido a la influencia de los átomos de berilio sobre la geometría (b) $Be_3AlH_{10}^-$ de la *Figura 27.* Por otro lado, las interacciones de tipo covalentes son las que presentan valores negativos del laplaciano de la densidad electrónica en los puntos críticos, esto debido a que en la trayectoria enlazante entre los átomos se localiza la densidad de carga. Las interacciones de este tipo van disminuyendo a medida que se incrementan las sustituciones con Be-H y Mg-H. En el caso del sistema de partida, el clúster $Al_4H_7^-$, la interacción más covalente correspondió a la trayectoria Al-Al. Los análisis del laplaciano, para el sistema con una primera sustitución de Be-H, muestran que además de localizar la trayectoria Al-Al como covalente también existe una interacción enlazante en la trayectoria Al-NNA, (atractores no nucleares (NNA)). Sin embargo, en el caso de la misma sustitución pero con Mg-H, el análisis localizó únicamente la trayectoria enlazante Al-Al. El análisis del laplaciano de la densidad electrónica muestra que cuando se realizan dos sustituciones de aluminio por unidades Be-H, o Mg-H, no existen trayectorias enlazantes Al-Al; estas cambian y se representan ahora como interacciones de tipo covalente del tipo Al-NNA y H-NNA. Este último comportamiento probablemente pueda deberse a que los atractores no nucleares (NNA) son acumulación de densidad de electrónica sin núcleo, provocando una fortaleza en estas interacciones.

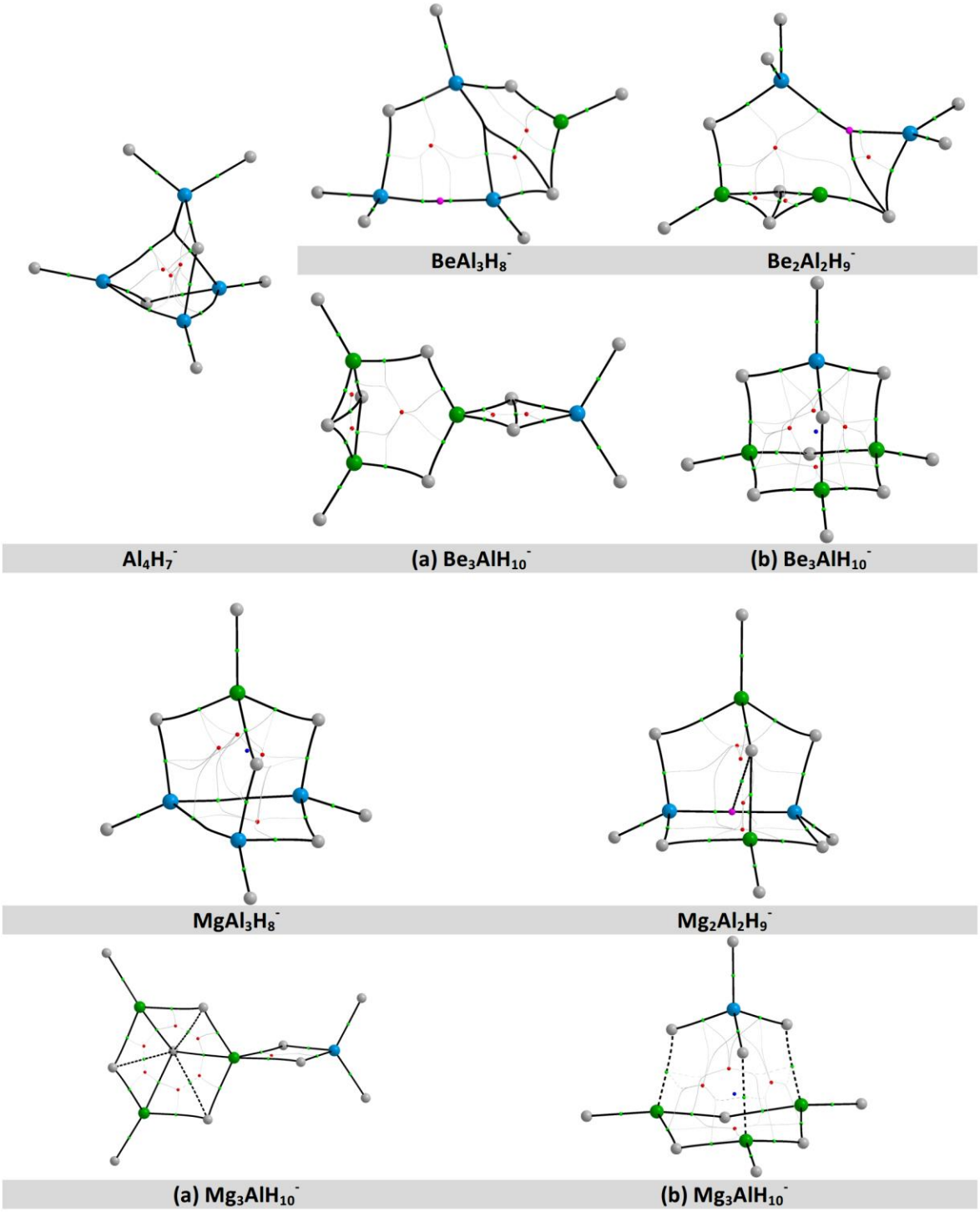


Figura 27. Grafos moleculares para los clústeres $Al_4H_7^-$, $BeAl_3H_8^-$, $Be_2Al_2H_9^-$, $Be_3AlH_{10}^-$, $MgAl_3H_8^-$, $Mg_2Al_2H_9^-$ y $Mg_3AlH_{10}^-$. Las líneas punteadas y continuas corresponden a trayectorias enlazantes. Los puntos críticos de enlace están en color verde; los puntos críticos de anillo están en color rojo, y los de caja están en azul. Los puntos fucsia representan atractores no nucleares (NNA). Los átomos de aluminio, berilio y magnesio son de color azul y verde, respectivamente.

Para conocer el tipo de enlazamiento que presenta cada par de átomos se realizó un análisis utilizando el criterio de Espinosa y colaboradores, el cual permite distinguir entre interacciones enlazantes de tipo covalentes, intermedias o de capa cerrada (*Figura 28*). Este análisis diferencia de forma un poco más clara el tipo de interacciones presentes para cada uno de los sistemas demarcando tres zonas (0-1 capa cerrada, 1-2 intermedias, mayor a 2 covalentes) las cuales proceden de la razón entre la densidad de energía potencial y la densidad de energía cinética. Este análisis se aplicó tanto para los cúmulos que tienen Be-H como Mg-H, de donde se concluye que los sistemas con berilio no presentan ninguna interacción de capa cerrada, es decir, las trayectorias enlazantes de Be-H y Al-H son de carácter intermedio; mientras que en el caso de los sistemas sustituidos con magnesio, hay algunas trayectorias Mg-H que son de tipo capa cerrada, ocasionando que sean menos estables que los sistemas sustituidos con berilio. Es importante tener en cuenta que se presentan interacciones covalentes que se deben a las trayectorias de enlace Al-Al, Al-NNA y H-NNA, las cuales según el laplaciano son interacciones de este tipo.

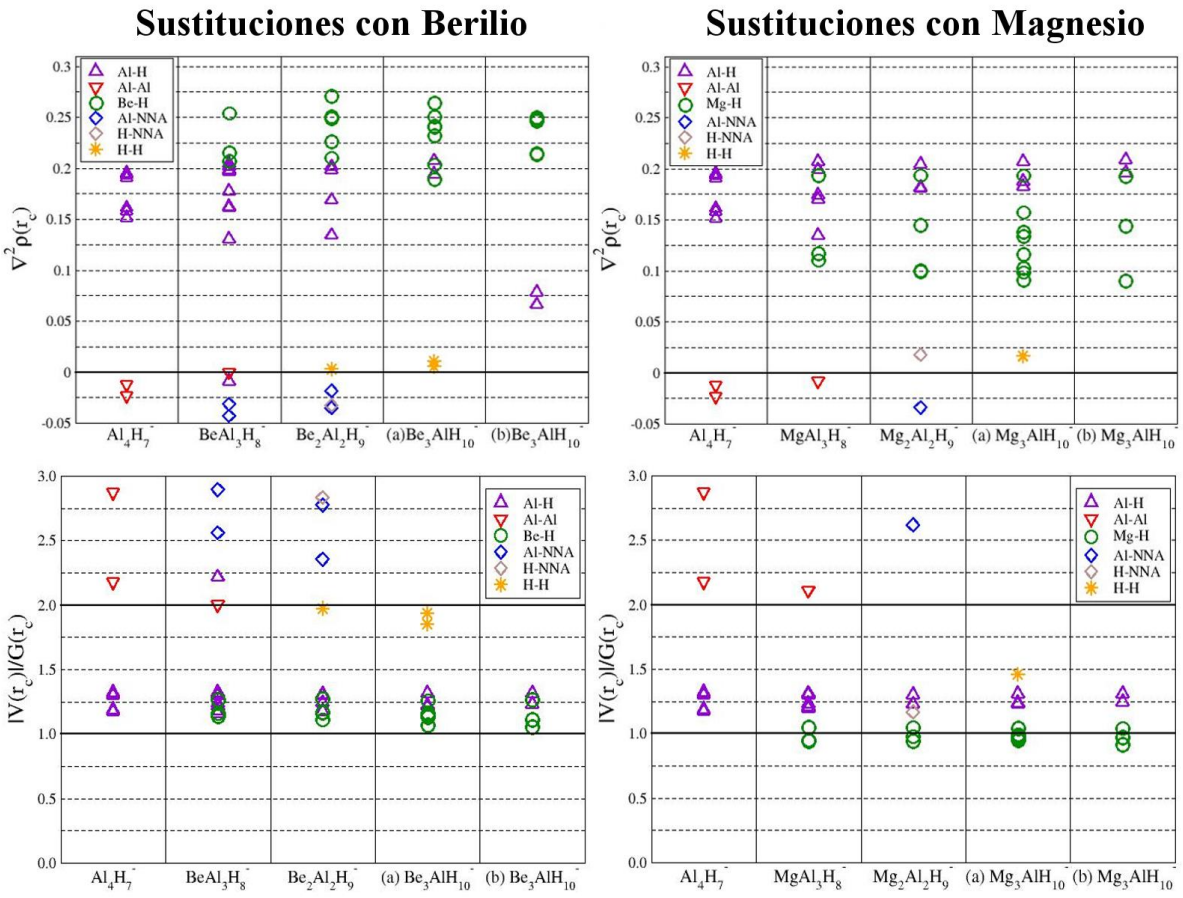


Figura 28. Laplaciano de la densidad electrónica y criterio $\frac{|V(r_c)|}{G(r_c)}$*. (a) Estructura mínima en energía para las sustituciones Be y Mg. (b) Estructura tetraedral más cercana a la conformación de mínima energía.*

En la *Figura 29* se reportan los enlaces E-H (Al-H, Be-H y Mg-H). Es posible evidenciar, en el primer gráfico (lado izquierdo), que la gran mayoría de enlaces Al-H son de capa cerrada, ($\nabla^2\rho(r_c)$>0), lo que llevaría a pensar que son interacciones débiles para cualquiera de los clústeres; sin embargo, debido a que presentan valores negativos de $H(r_c)/\rho(r_c)$, estas interacciones se pueden categorizar como fuertes, es decir, son trayectorias estabilizantes. Existe un enlace en este gráfico que se sale de la tendencia, el cual además de tener un valor del laplaciano negativo, también tiene una relación de $\frac{H(r_c)}{\rho(r_c)} < 0$; esto implica que corresponde a una trayectoria enlazante fuerte y altamente estabilizante; este enlace se encuentra presente en el sistema $BeAl_3H_8^-$, donde el átomo de aluminio esta interactuando con un hidrógeno en posición puente entre los átomos de aluminio y berilio, ver geometría en la *Figura 27*. En la segunda gráfica, lado derecho de la *Figura 29*, se observa que las interacciones para los sistemas sustituidos con magnesio, enlaces Mg-H con hidrógenos tipo puentes entre metales, son de capa cerrada ($\nabla^2\rho(r_c)$>0). Adicionalmente, el término $\left(\frac{H(r_c)}{\rho(r_c)} > 0\right)$ muestra que estos enlaces son débiles, por lo que su estabilidad radicaría solo en los enlaces del tipo Mg-H, donde el hidrógeno no hace parte de un enlace tipo puente. En el caso de los sistemas sustituidos con berilio, los enlaces Be-H son estabilizantes o fuertes, independientemente de si los hidrógenos están en posición tipo puente o no. Cabe resaltar que este último tipo de enlace brinda una mayor estabilidad en los clústeres debido a su fortaleza $\left(\frac{H(r_c)}{\rho(r_c)} < 0\right)$.

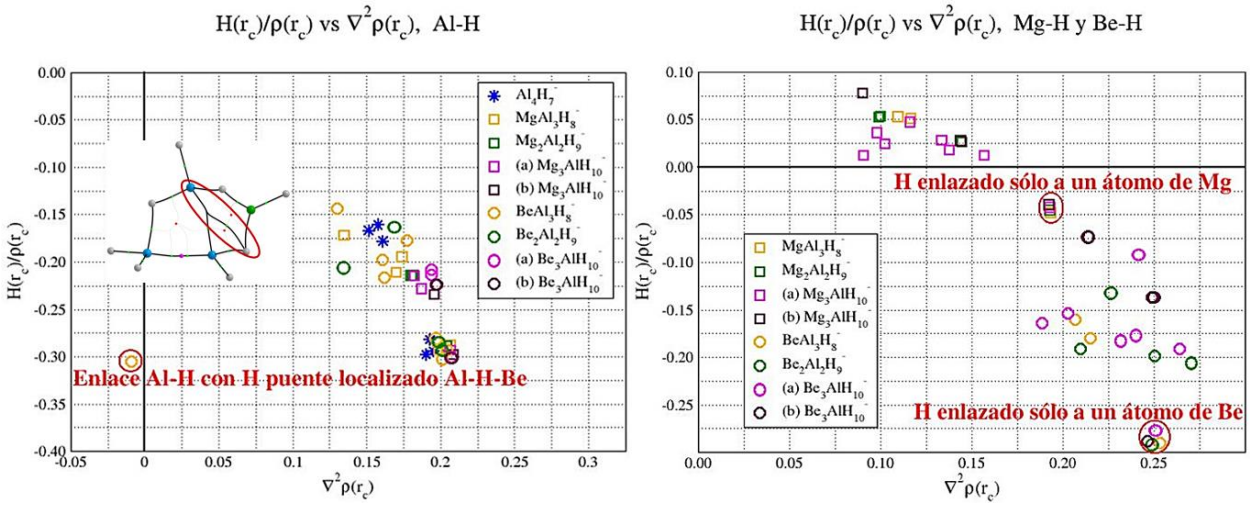


Figura 29. Gráficas de $H(r_c)/\rho(r_c)$ vs $\nabla^2\rho(r_c)$ para los enlaces Al-H, Mg-H y Be-H con los hidrógenos tipo puente entre metales y con un enlace simple con un solo átomo metálico.

Por último analizamos el comportamiento de $H(r_c)/\rho(r_c)$ vs $\nabla^2\rho(r_c)$ para los enlaces que no son comunes en todos los clústeres, resultados reportados en la en la *Figura 30*, en la cual se muestra que los enlaces del tipo H-H para los

clústeres $Be_2Al_2H_9^-$, $Be_3AlH_{10}^-$ y $Mg_3AlH_{10}^-$ son de capa cerrada y con trayectorias enlazantes fuertes. Otra interacción enlazante que hace parte de esta categoría es el enlace H-NNA para el sistema $Mg_2Al_2H_9^-$. Por otra parte, los enlaces del tipo Al-Al en los sistemas $Al_4H_7^-$, $MgAl_3H_8^-$ y $BeAl_3H_8^-$, los enlaces del tipo Al-NNA en los clústeres $Be_2Al_2H_9^-$, $Be_3AlH_{10}^-$ y $Mg_2Al_2H_9^-$; así como el enlace H-NNA para el sistema $Be_2Al_2H_9^-$ son interacciones bastante fuertes, además de ser trayectorias enlazantes de tipo covalente ($\nabla^2\rho(r_c)$<0). Finalmente de los resultados de AIM se puede observar que para los clústeres donde hay sustituciones con magnesio la estabilidad se debe en gran medida a los enlaces del tipo Mg-H con el hidrógeno en posición puente y a la presencia de trayectorias enlazantes no comunes como son las de tipo H-H, H-NNA, Al-Al y Al-NNA; adicionalmente se concluye, que para el sistema de interés y los clústeres sustituidos con berilio, todas las trayectorias enlazantes son fuertes (estabilizantes) aunque sean covalentes o de capa cerrada.

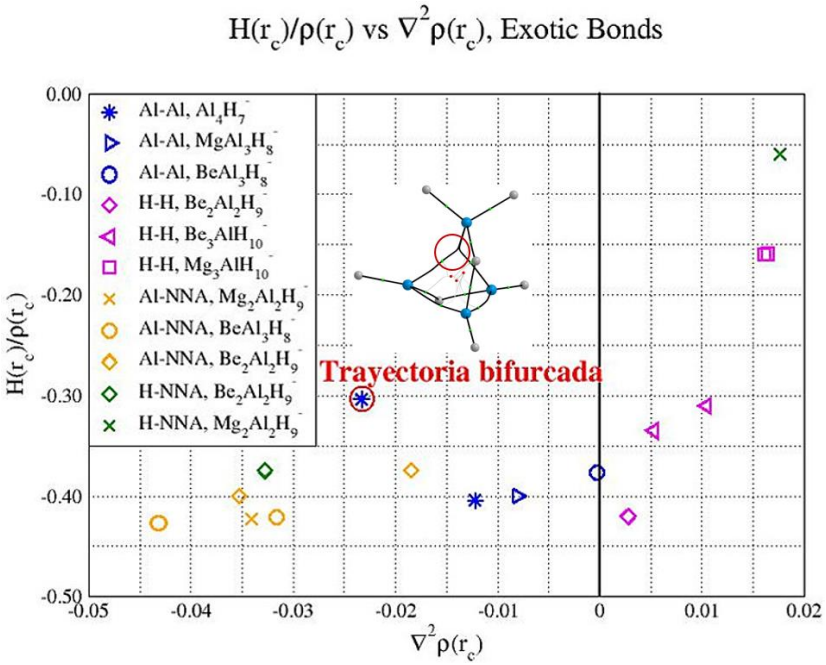


Figura 30. Gráfica de $H(r_c)/\rho(r_c)$ vs $\nabla^2\rho(r_c)$ para los enlaces H-H, Al-NNA y H-NNA, que no son comunes para todos los cúmulos atómicos.

1.15.3 Enlaces químicos multicéntricos

En esta sección se realizará un estudio del tipo y formas del enlace químico obtenidos a partir del particionamiento de la densidad electrónica para los sistemas sustituidos con unidades Be-H y Mg-H. A manera de comparación, en la *Figura 31* presentamos los patrones de enlace obtenidos por la herramienta AdNDP para el clúster atómico $Al_4H_7^-$.

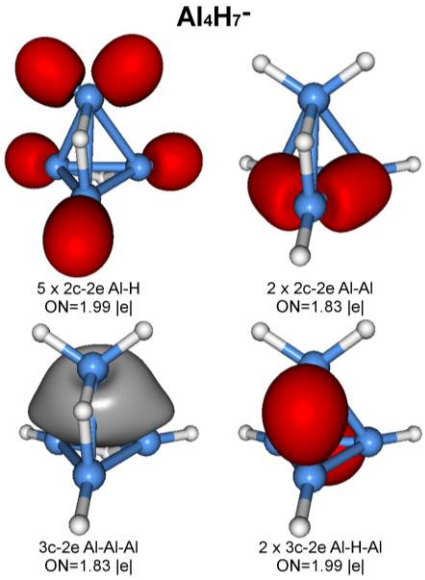


Figura 31. Enlaces analizados por el AdNDP para el sistema $Al_4H_7^-$.

Los resultados AdNDP muestran que el clúster $Al_4H_7^-$ posee un esquema de enlace de la siguiente manera: hay cinco enlaces clásicos del tipo 2c-2e (dos centros y dos electrones) entre Al-H; dos enlaces multicéntricos 3c-2e (tres centros y dos electrones) entre Al-H-Al, y un enlace de 3c-2e entre tres átomos de aluminio (Al-Al-Al). Es importante aclarar acá que los resultados AdNDP tienen una mayor validez a medida que el número de ocupación sea más cercano al valor de 2.00 |e|, número de electrones necesarios para formar un enlace químico en un modelo clásico de Lewis. En las *Figura 32* y *Figura 33* se presentan los resultados obtenidos mediante la herramienta AdNDP para los sistemas sustituidos con unidades Be-H y Mg-H, respectivamente. Las transformaciones desde $\mathrm{Al_4H_7^-} \Longrightarrow \mathrm{EAl_3H_8^-} \Longrightarrow \mathrm{E_2Al_2H_9^-} \Longrightarrow \mathrm{E_3AlH_{10}^-}$ donde E = Be y Mg, se caracterizan por cambios en la naturaleza y el número de los enlaces químicos multicéntricos. En este orden de ideas, los cambios más significativos están relacionados con un incremento en el número de enlaces del tipo 3c-2e metal-hidrógeno-metal (M-H-M), Al-H-Al, Al-H-Be y Be-H-Be, a medida que el número de sustituciones incrementan.

En el caso de las sustituciones con unidades de Be-H, el número de enlaces del tipo 3c-2e M-H-M varía de la siguiente forma: existen tres enlaces 3c-2e para la primera sustitución, cuatro enlaces 3c-2e para la segunda y seis enlaces 3c-2e para el tercer reemplazo de átomos de aluminio por unidades Be-H. La existencia e incremento de estos enlaces M-H-M afectan directamente el número de enlaces intermetálicos (M-M), Al-Al y Al-Be-Al, observándose una disminución en estos: dos, uno y cero enlaces, para la primera, segunda y tercera sustitución, respectivamente. Este mismo comportamiento es evidenciado para los sistemas sustituidos con unidades de Mg-H (*Figura 33*); existe un incremento en el número

de enlaces M-H-M de la siguiente manera: hay cuatro, cinco y seis enlaces M-H-M para una, dos y tres sustituciones de aluminio por unidades Mg-H, respectivamente.

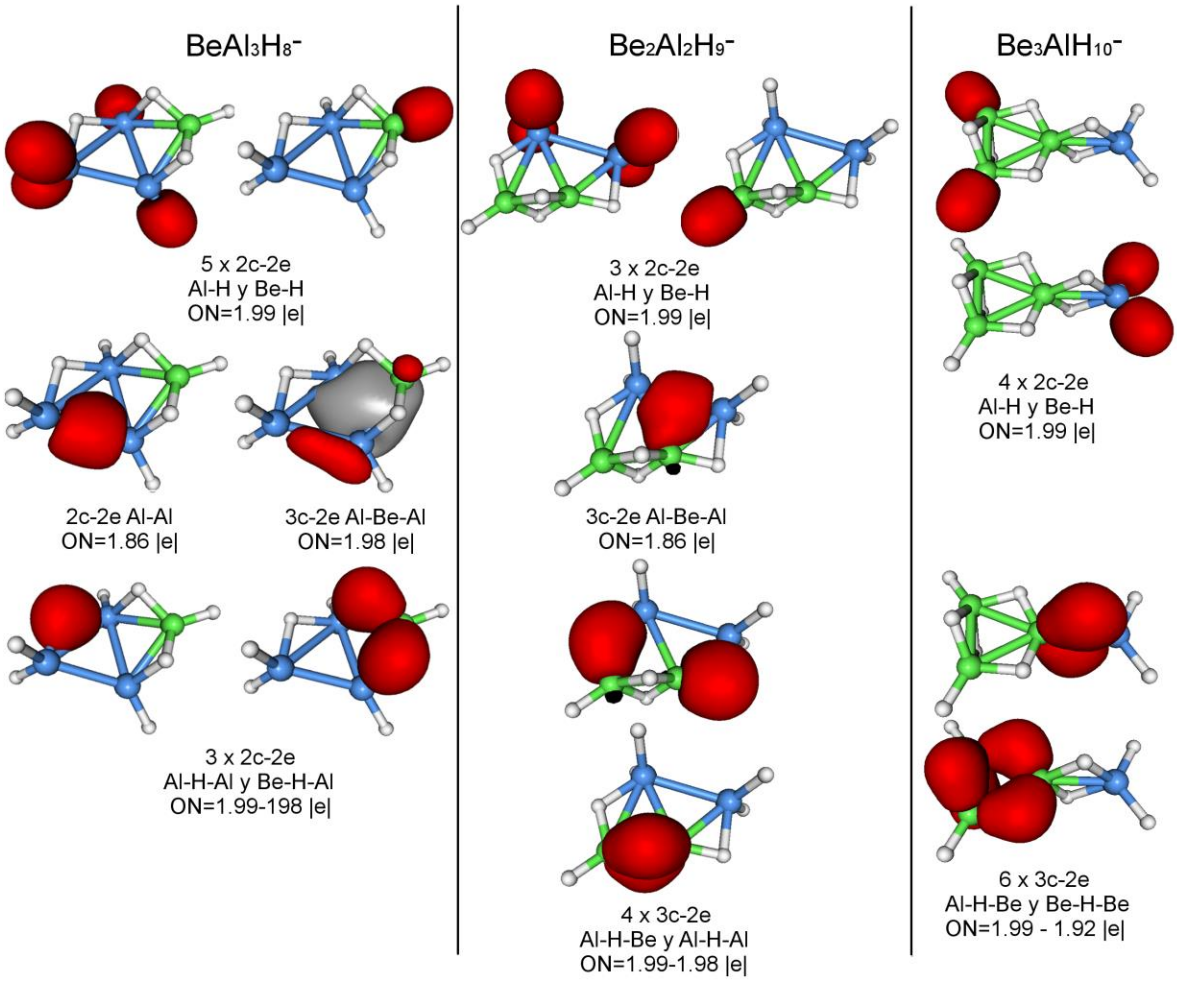


Figura 32. Enlaces obtenidos mediante la herramienta AdNDP para los sistemas $BeAl_3H_8^-$, $Be_2Al_2H_9^-$ y $Be_3AlH_{10}^-$. Todos los números de ocupaciones (ON) son cercanos del valor ideal de 2.00 |e|.

Los resultados descritos por AdNDP indican que al incrementar el contenido de unidades de hidrógeno por medio de los reemplazos Be-H y Mg-H, los hidrógenos adicionados cada vez se estabilizan por la existencia de unidades triangulares metal-hidrógeno-metal, es decir, enlaces del tipo 3c-2e y estabilizados en posición puente por el efecto de dos metales.

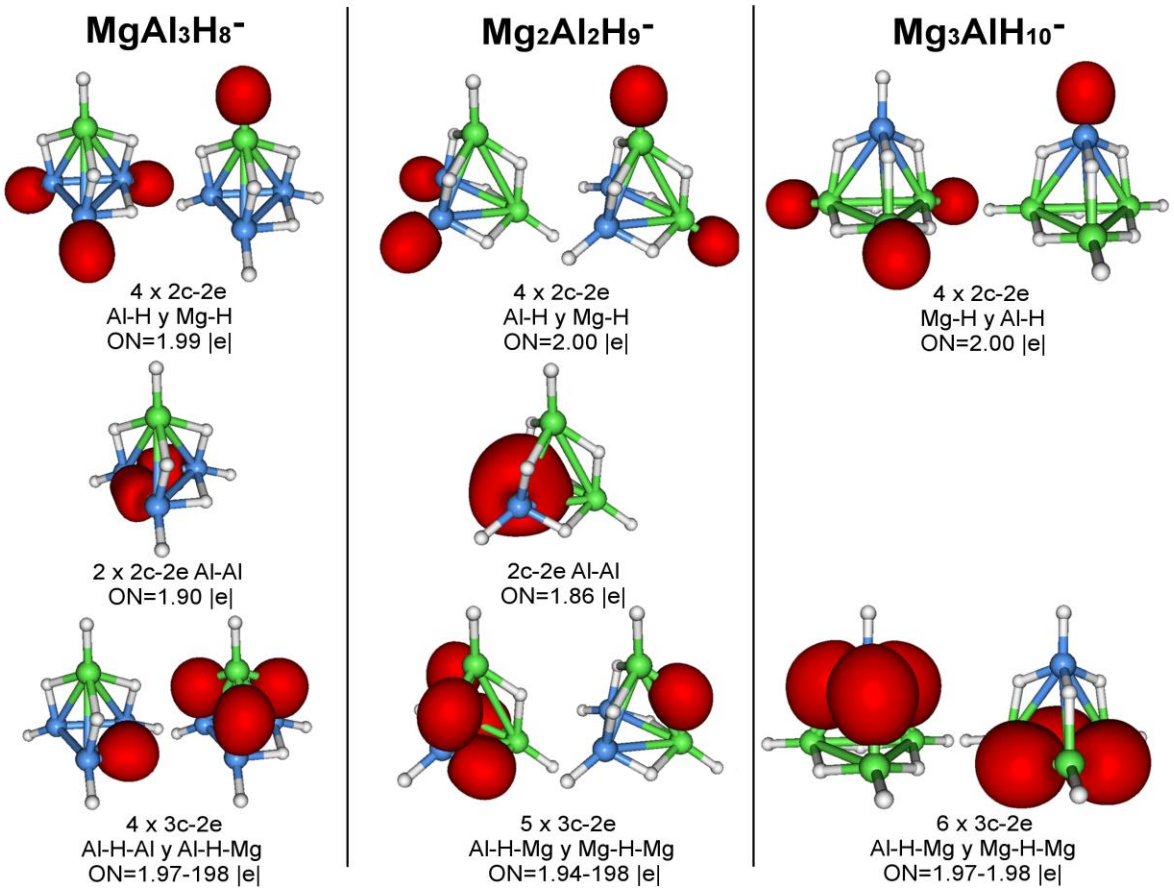


Figura 33. Enlaces obtenidos mediante la herramienta AdNDP para los sistemas $MgAl_3H_8^-$, $Mg_2Al_2H_9^-$ y $Mg_3AlH_{10}^-$.

1.16 Estructuras en forma neutra: clústeres con un átomo alcalino

Uno de los desafíos en el estudio de clústeres atómicos es diseñar sistemas atómicos de una alta estabilidad, los cuales puedan llegar a ser usados como unidades de ensamble para formar nanomateriales con posibles aplicaciones prácticas. Para que estos clústeres atómicos puedan llegar a sintetizarse es necesario usar metales o ligandos extras que permitan dar a las conformaciones una alta estabilidad y no permitir que colapsen entre ellas. Una de las estrategias es usar metales alcalinos, los cuales actúan como contraión y permita estabilizar el sistema. En la *Figura 34* y *35* se ilustran las búsquedas sobre la SEP, mediante el programa GEGA, para los sistemas con una, dos y tres sustituciones de Be-H y Mg-H, respectivamente, junto al sodio (Na^+) como contraión.

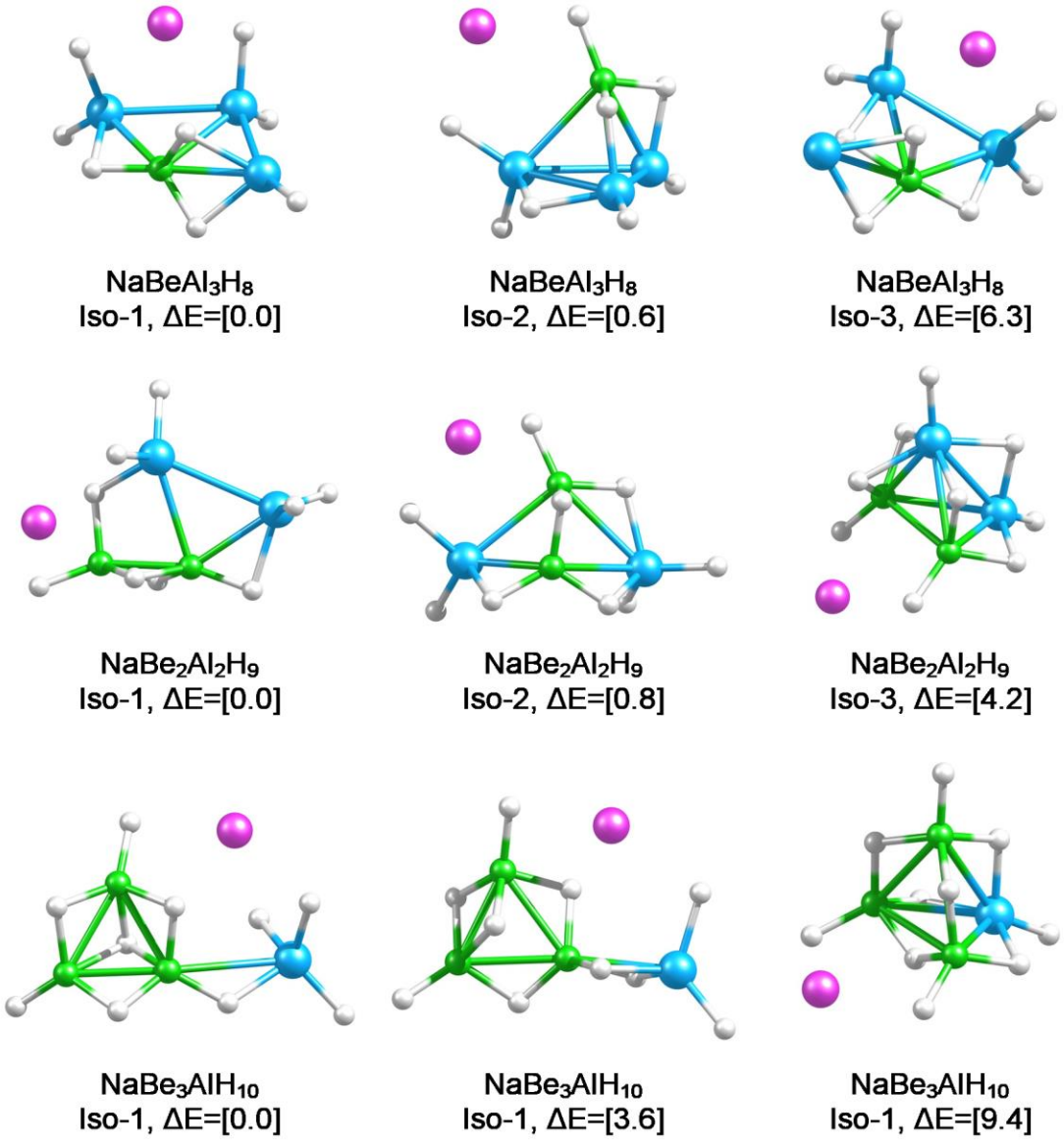


Figura 34. Los isómeros de energía más bajos para los sistemas $NaBeAl_3H_8$, $NaBe_2Al_2H_9$ y $NaBe_3AlH_{10}$. Las energías se calcularon al nivel de teoría CCSD(T)/Def2-TZVP//PBE0/Def2-TZVP.

Los resultados de la búsqueda sobre la SEP para el sistema $NaBeAl_3H_8$ muestra que existen dos conformaciones muy estables y cercanas en energía, donde una de estas corresponde a la forma tetraédrica, análogo estructural del sistema $Al_4H_7^-$. En los casos de $NaBe_2Al_2H_9$ y $NaBe_3AlH_{10}$, los análogos tetraédricos se sitúan a 4.2 y 9.2kcal/mol del mínimo global, respectivamente. Las búsquedas sobre la superficie de energía potencial para los sistemas sustituidos con una y dos unidades Mg-H, localiza a las geometrías tetraedrales, a tan solo 1.2 y 2.9kcal/mol las cuales son análogas al sistema de referencia $Al_4H_7^-$. Sin embargo, cuando se tienen tres sustituciones de Mg-H, la estructura tipo tetraedro se encuentra lejos

del mínimo global, a 8.6 kcal/mol. Los resultados más importantes en las *Figuras 34* y *35* son: *i)* la disposición geométrica de las estructuras de los mínimos globales en $NaBe_2Al_2H_9$ y $NaBe_3AlH_{10}$ son las mismas de $Be_2Al_2H_9^-$ y $Be_3AlH_{10}^-$, y *ii)* el mínimo global obtenido para $NaMg_3AlH_{10}$ tiene la misma geometría del sistema $Mg_3AlH_{10}^-$ (3E-1, a 0.0 en la *Figura 21*). Por lo tanto, es posible postular estos tres complejos, $NaBe_2Al_2H_9$, $NaBe_3AlH_{10}$ y $NaMg_3AlH_{10}$ como potenciales unidades de ensamble para la síntesis de sistemas de mayor tamaño.

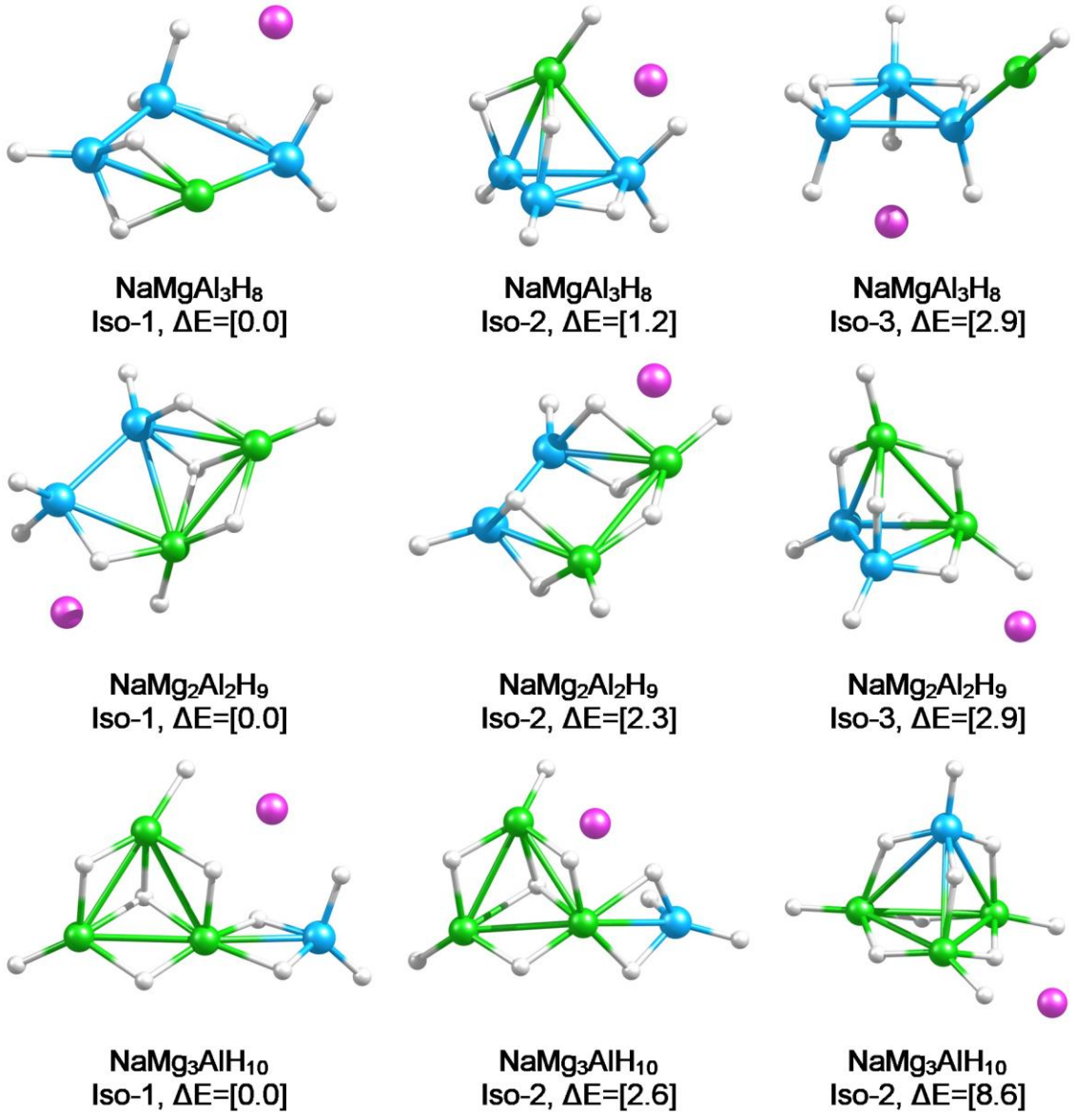


Figura 35. Los isómeros más bajos en energía para $NaMgAl_3H_8$, $NaMg_2Al_2H_9$ y $NaMg_3AlH_{10}$. Las energías se calcularon al nivel de teoría CCSD(T)/Def2-TZVP//PBE0/Def2-TZVP.

CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta una estrategia para el diseño teórico de nuevos clústeres atómicos con mejores propiedades químicas y físicas. La metodología que se empleó fueron transformaciones sistemáticas de un clúster atómico estable de referencia, el sistema $Al_4H_7^-$, mediante sustituciones isoeléctricas de valencia sucesivas de un átomo de aluminio por una unidad E-H, donde E corresponde a los átomos Be, Mg, Ca, Sr y Ba.

La primera etapa de la investigación se centró en las búsquedas sobre las superficies de energía potencial (SEP) para los sistemas $EAl_3H_8^-$, $E_2Al_2H_9^-$, $E_3AlH_{10}^-$ y $E_4H_{11}^-$ mostrando como resultados importantes que la forma análoga tetraedral se hace más inestable a medida que se incrementan las sustitución de átomos de aluminio por unidades E-H. En segundo lugar, el análisis de algunos descriptores de estabilidad electrónica sugieren que los sistemas EAl_3H_8-, $E_2Al_2H_9^-$, $E_3AlH_{10}^-$, con E = Be y Mg, deben ser los clústeres atómicos más estables.

El análisis topológico de la densidad electrónica muestra que los sistemas sustituidos con unidades Be-H son probablemente los clústeres más estables debido a que las interacciones en estos clústeres son de carácter capa cerrada y covalente; mientras que en el caso de los clústeres sustituidos con Mg-H las trayectorias enlazantes no poseen la suficiente fortaleza para ser categorizadas como interacciones estabilizantes, sean covalentes o débiles.

El análisis del enlace químico, mediante la herramienta AdNDP, muestra que los átomos de berilio y magnesio poseen una gran capacidad de estabilizar los átomos de hidrógeno extras en el sistema, formando una mayor cantidad de enlaces 3c-2e metal-hidrógeno-metal, a medida que las sustituciones por unidades E-H incrementan.

Por último, las búsquedas en el GEGA de los clústeres con el átomo alcalino mostraron que las conformaciones $NaBe_2Al_2H_9$, $NaBe_3AlH_{10}$ y $NaMg_3AlH_{10}$ poseen formas geométricas similares a las presentadas por los sistemas aniónicos, evidenciando así que estas configuraciones son estables y que pueden llegar a ser postuladas como potenciales unidades o bloques de construcción para la síntesis y diseño de sistemas de gran tamaño con posibles aplicaciones tecnológicas.

ANEXO: PERSPECTIVAS

Proceso de deshidrogenación

La deshidrogenación es uno de los pasos más importantes a la hora de producir materiales que puedan almacenar hidrógeno dentro de su estructura. Este anexo tiene como objetivo dar una breve información al lector acerca de las perspectivas y avances de hacia dónde van encaminados o dirigidas las investigaciones de estos sistemas. La primera parte de este progreso se relaciona con el estudio del mecanismo por el cual se podría dar el desprendimiento de una molécula de hidrógeno en los clústeres de composición $M_3AlH_{10}Na$ (M = Be, Mg) y el Al_4H_7Na, *Figura A-1*. Estos estudios se vienen realizando a través de perfiles de energía potencial y obteniendo con estos la energía de activación de dicho proceso, de donde se pueden extraer algunas de las propiedades termoquímicas y cinéticas que pueden definir la favorabilidad del desprendimiento de H_2. Los clústeres usados hasta el momento son los que poseen la forma tetraedral, debido a que son estructuras con una alta simetría y han logrado demostrar que son estables para un posible uso como unidades de ensamble en la construcción de nanomateriales.



Figura A-1. Mínimo global del Al_4H_7Na. Estructuras tetraedrales $Be_3AlH_{10}Na$ y $Mg_3AlH_{10}Na$ alejadas 9kcal/mol y 8.2kcal/mol del mínimo global en cada caso.

A.1 Sistema de aluminio sin dopar (Al_4H_7Na)

Comenzamos este anexo hablando del clúster $Al_4H_7^-$; después de evaluar todas las posibles rutas de eliminación de una molécula de hidrógeno, reportamos en la *Figura A-1* el mecanismo con la menor energía de activación para la liberación de una H_2.

En el esquema a) de la *Figura A-2* se muestra que la mejor ruta para la pérdida de una molécula de hidrógeno se daría desde un aluminio, cerca al átomo de sodio; este sitio posiblemente está estabilizando la carga total del sistema. La misma reacción de descomposición se estudió para el clúster Al_4H_7Na, con el fin de determinar si existe algún efecto del sodio (Na^+) sobre el mecanismo. En la Figura A-2 parte b) se puede evidenciar que al adicionar un contraión a la estructura del

clúster aniónico se incrementa levemente la energía de activación, es decir, los mecanismos asociados a la liberación de hidrógeno, con y sin sodio como contraión, deberían tener un comportamiento muy similar. El gráfico c) en la *Figura A-2* muestra que después de hacer un sondeo sobre varias temperaturas, el sistema de Al_4H_7Na reveló que luego de los 600°C el proceso se hace cada vez más espontáneo y exotérmico, es decir, a los 650°C, aproximadamente, la deshidrogenación planteada se lleva a cabo de manera más favorable. En este caso las energías libres de reacción y las entalpías de reacción son directamente proporcionales, es decir, a medida que la reacción de descomposición se hace menos espontánea ($\Delta G_r>0$) el proceso se hace cada vez más exotérmico ($\Delta H_r>0$).

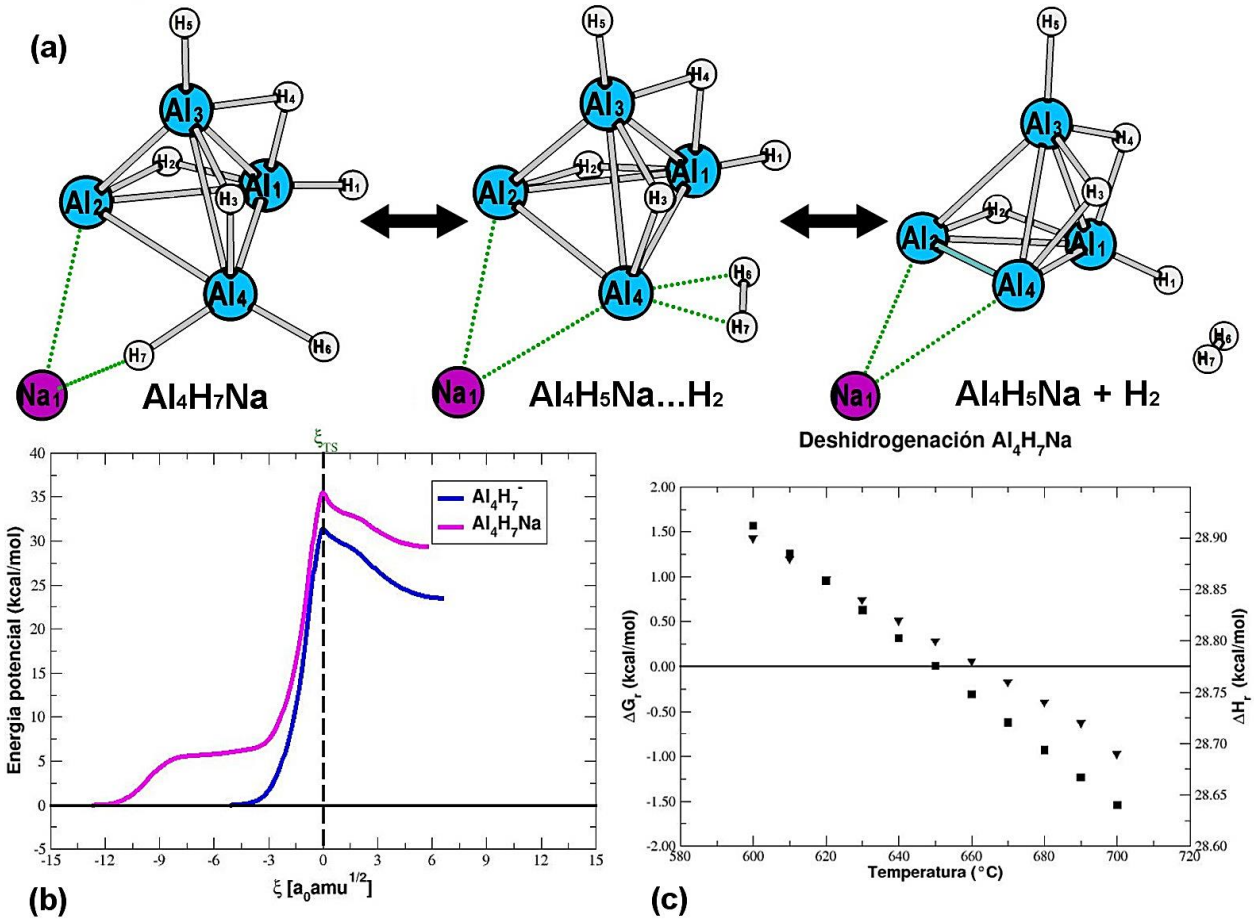


Figura A-2. a) Esquema de descomposición para el Al_4H_7Na, donde la reacción de pérdida de hidrógeno presenta un equilibrio. b) Coordenada intrínseca de reacción (IRC) para el proceso de deshidrogenación de Al_4H_7Na y $Al_4H_7^-$. c) Energía libre de Gibbs de reacción, ΔG_r (cuadrados), y entalpías de reacción, ΔH_r (triángulos) vs la temperatura (°C).

A.2 Sistemas de aluminio dopados con berilio ($Be_3AlH_{10}Na$) y magnesio ($Mg_3AlH_{10}Na$)

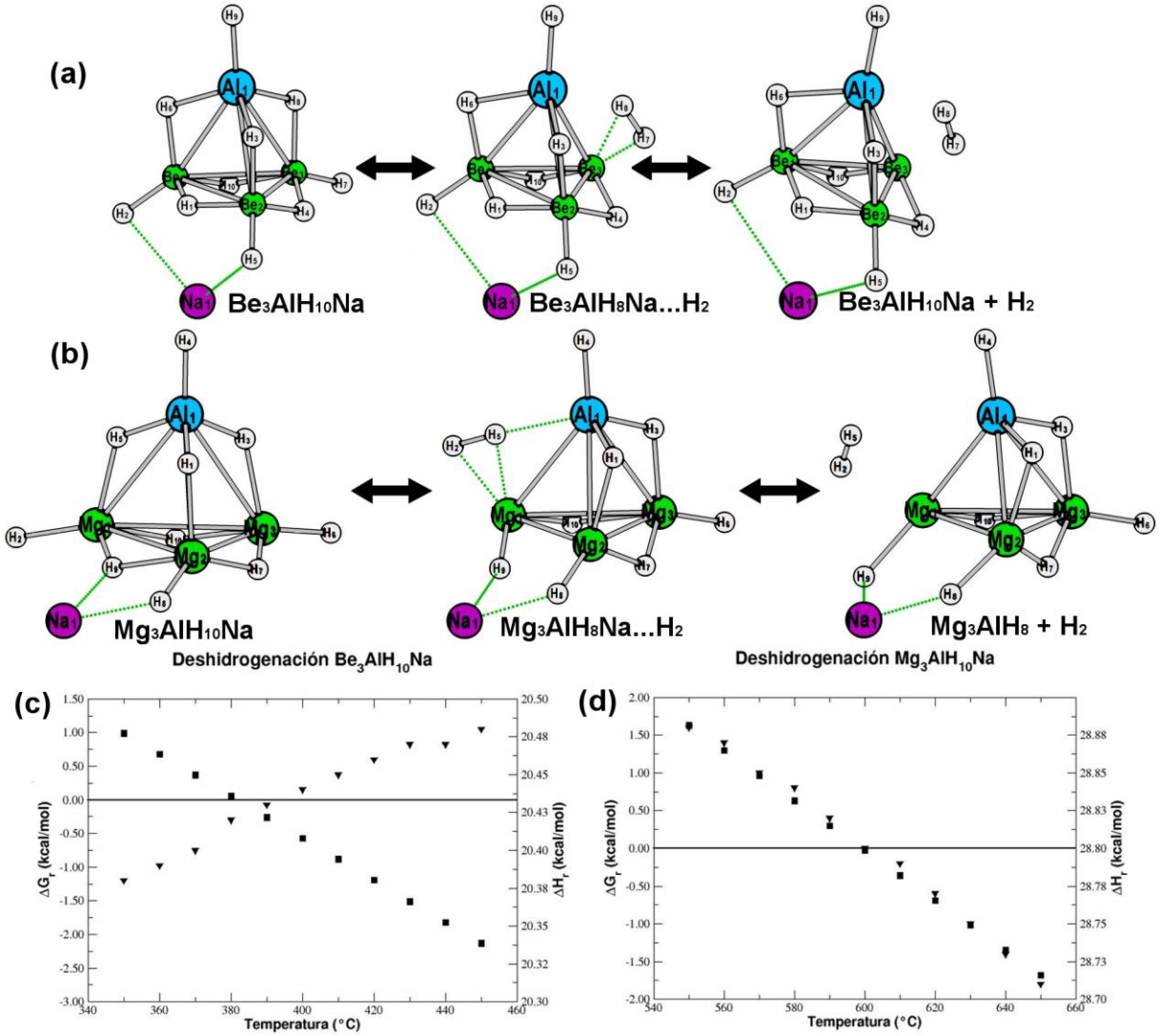


Figura A-3. Esquema de deshidrogenación para (a) $Be_3AlH_{10}Na$ y (b) $Mg_3AlH_{10}Na$. Energía libre de Gibbs de reacción, ΔG_r (puntos azules), y entalpias de reacción, ΔH_r (puntos verdes), para el proceso de pérdida de una molécula de hidrógeno para (c) $Be_3AlH_{10}Na$ y (d) $Mg_3AlH_{10}Na$.

En la *Figura A-3* se muestran los esquemas de deshidrogenación para los clústeres tetraedrales $Be_3AlH_{10}Na$ y $Mg_3AlH_{10}Na$. Para el sistema $Be_3AlH_{10}Na$, se observa que la molécula de hidrógeno es eliminada de los hidrógenos localizados sobre un mismo átomo de berilio. Uno de ellos está formando una estructura tipo puente, Be1-H1-Be2 y el otro hidrógeno (H5) forma un enlace simple con el átomo de berilio (Be2). En el caso del sistema $Mg_3AlH_{10}Na$ la molécula de hidrógeno se elimina de una manera similar al caso del clúster dopado con berilio. El hidrógeno (H2) que se encuentra enlazado al átomo de magnesio (Mg1) a través de un enlace simple 2c-2e, mientras que el H5 se encuentra formando un enlace tipo puente entre los dos metales que a diferencia del sistema anterior estos son de

diferente tipo, es decir, poseen identidad química diferente. Es importante resaltar en este punto que después del proceso de pérdida de la molécula de hidrógeno, la geometría tetraedral de los clústeres se conserva, con lo que podemos dar certeza de la estabilidad estructural que poseen estos clústeres.

Después del sondeo a varias temperaturas para estas reacciones de deshidrogenación, se realizó un análisis detallado entre las temperaturas de 350 a 450°C y 550 a 650°C para los sistemas $Be_3AlH_{10}Na$ y $Mg_3AlH_{10}Na$, respectivamente. En el caso del primer esquema, ($Be_3AlH_{10}Na \rightarrow Be_3AlH_8Na + H_2$), a partir de los 380°C el proceso sucede de manera espontánea, sin embargo se hace cada vez más endotérmico, esto quiere decir que la energía libre de reacción y la entalpía de reacción se comportan inversamente proporcionales por lo que es necesario suministrar mayor energía para que la reacción ocurra de manera más favorable. El segundo esquema de deshidrogenación, ($Mg_3AlH_{10}Na \rightarrow Mg_3AlH_8Na + H_2$) muestra que a medida que se incrementa la temperatura, la energía libre y la entalpía de reacción se comportan directamente proporcionales, es decir, a mayor temperatura el proceso se hace más espontáneo y exotérmico. Para el sistema $Be_3AlH_{10}Na$ la reacción ocurre con una energía de activación de 28.62 kcal/mol, estando esta energía aproximadamente 7 kcal/mol por debajo de la energía de activación presentada para la deshidrogenación del sistema de referencia (Al_4H_7Na) y 18 kcal/mol por debajo de la energía de activación del sistema dopado con magnesio ($Mg_3AlH_{10}Na$), estas energías de activación son obtenidas 0 K.

Finalmente de acuerdo a estos resultados preliminares podemos concluir que el mejor sistema para ser empleado en un material que posteriormente se someta a un proceso de deshidrogenación es aquel que posea una menor energía de activación, almacene mayor porcentaje en masa de hidrógeno, tenga una menor temperatura para que ocurra la reacción y que además que esta suceda rápidamente de manera espontánea, el sistema que cumple con dichas características es el $Be_3AlH_{10}Na$.

Ensamble de unidades básicas

Uno de los principales retos en el ámbito académico es el diseño de nuevos materiales mediante el ensamble de unidades básicas para la generación de sistemas extendidos en dos y tres dimensiones. Por lo tanto, en esta sección de trabajo en desarrollo se quiere mostrar algunos de los resultados iniciales que se han alcanzado en este sentido empleando como unidades básicas de ensamble los sistemas de $NaAl_4H_7$, $NaAlBe_3H_{10}$ y $NaAlMg_3H_{10}$ reportados anteriormente, *Figura A-1*; la alta simetría que presenta la geometría tetraédrica facilita la generación de redes extendidas.

En el caso de los dímeros, se encontró que las geometrías tetraédricas de las unidades de ensamble sufren cierto grado de deformación al interactuar entre sí, con menos grado de deformación en los sistemas de Be y Mg, *Figura A-4*; los

dímeros en los cuales dicha geometría no se deforman están alrededor de 8 kcal/mol por encima de los mínimos globales.

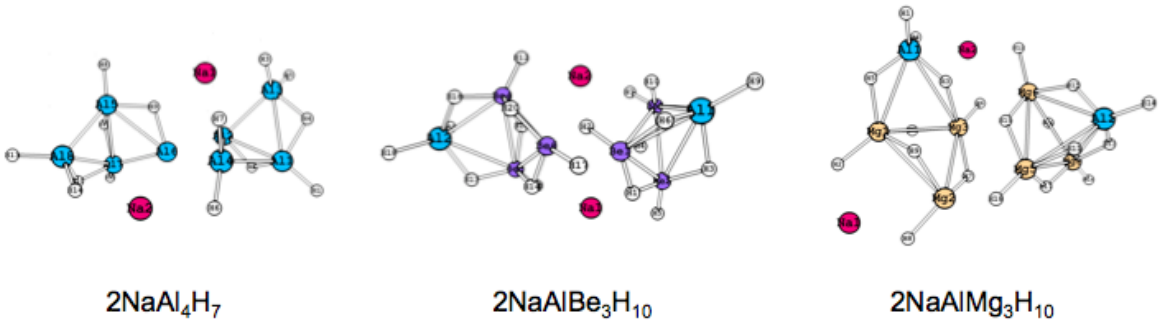


Figura A-4. Mínimos globales para los dímeros conformados a partir de las estructuras tetraedrales de Al_4H_7Na, $Be_3AlH_{10}Na$ y $Mg_3AlH_{10}Na$.

Aunque los mínimos globales no conservan es su totalidad las estructuras tetraédricas de partida, se quiere resaltar algunos isómeros de estos sistemas que si la conservan y que presentan estructuras interesantes para la formación de estructuras bi- y tridimensionales. *Figura A-5*; se puede observar dímeros en forma lineal que están altos en energía respecto al mínimo global pero que pueden formar estructuras interesantes como la rueda molecular que se presenta en la *Figura A-6*; esta rueda molecular se formó a partir de seis dímeros lineales como el que está a 46.9 kcal/mol para el sistema $NaAl_4H_7$. El objetivo es encontrar sistemas análogos que sirvan como materiales almacenadores de hidrógeno.

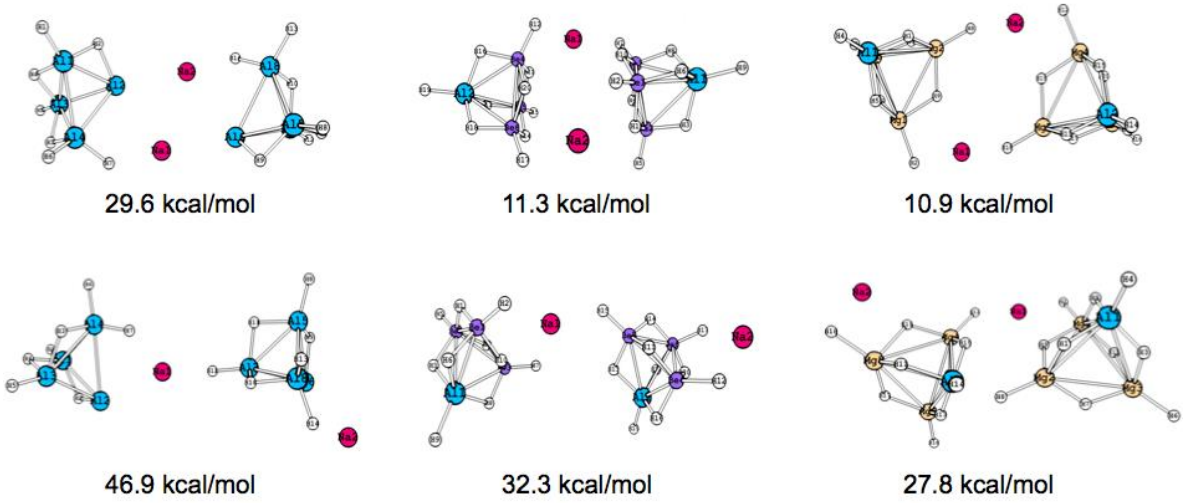


Figura A-5. Isómeros estructurales de dímeros conformados a partir de las estructuras tetraedrales de Al_4H_7Na, $Be_3AlH_{10}Na$, $Mg_3AlH_{10}Na$ y que son de interesantes.

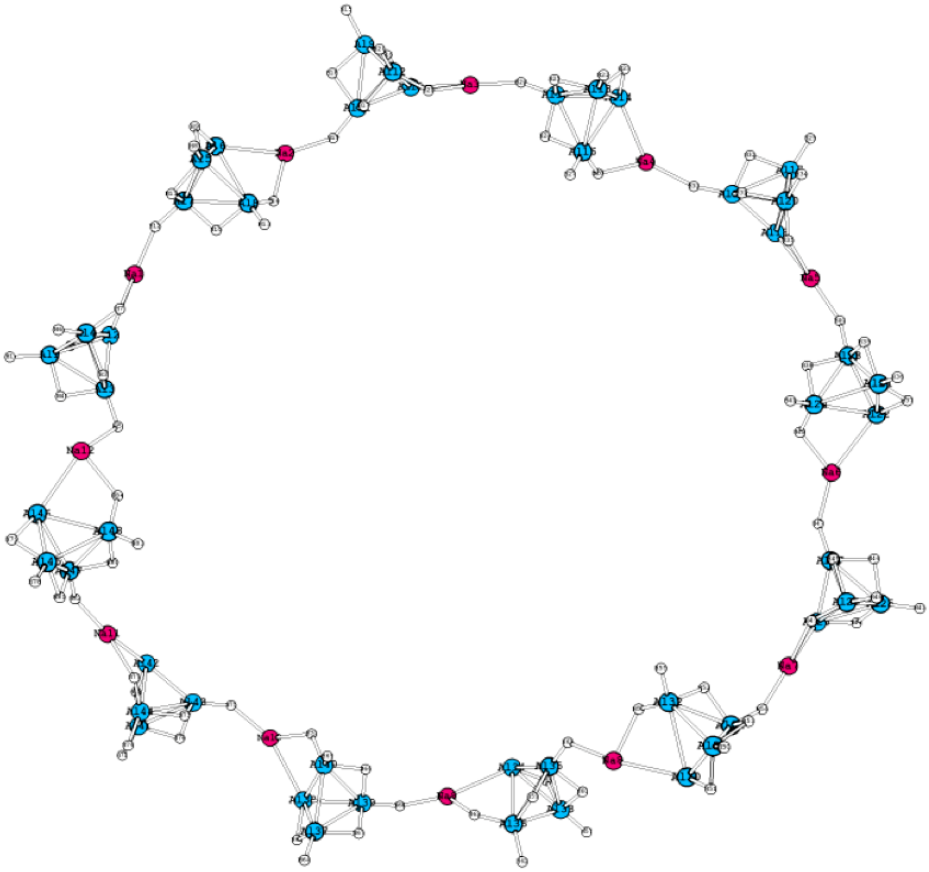


Figura A-6. Estructura de rueda molecular, conformada a partir de seis unidades de dímeros de $NaAl_4H_7$ en su conformación lineal.

REFERENCIAS

1. Ley, M. B. *et al.* Complex hydrides for hydrogen storage – new perspectives. *Mater. Today* **17,** 122–128 (2014).

2. Peng, B., Li, L., Ji, W., Cheng, F. & Chen, J. A quantum chemical study on magnesium (Mg)/magnesium – hydrogen (Mg–H) nanowires. *J. Alloy. Comp.* **484,** 308–313 (2009).

3. Roach, P. J., Reber, A. C., Woodward, W. H., Khanna, S. N. & Castleman, A. W. $Al_4H_7^-$ is a resilient building block for aluminum hydrogen cluster materials. *PNAS* **104,** 14565–14569 (2007).

4. Sandí, G. Hydrogen storage and its limitations. *Electrochem. Soc. Interface* **13,** 40–44 (2004).

5. Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F. & Hirscher, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **32,** 1121–1140 (2007).

6. Qian, M., Reber, A. C., Ugrinov, A., Chaki, N. K. & Mandal, S. Cluster-assembled materials : Toward nanomaterials with precise control over properties. *ACS Nano* **4,** 235–240 (2010).

7. Chaki, N. K. *et al.* Controlling band gap energies in cluster-assembled ionic solids through internal electric fields. *ACS Nano* **4,** 5813–5818 (2010).

8. Tiznado, W. *et al.* Designing 3-D molecular stars. *J. Am. Chem. Soc.* **131,** 9426–9431 (2009).

9. Contreras, M. *et al.* Isomerization energy decomposition analysis for highly ionic systems: Case study of starlike $E_5Li_7^+$ clusters. *Chem. Eur. J.* **19,** 1–7 (2013).

10. Zhao, J. *et al.* Study of aluminoborane compound AlB4H11 for hydrogen storage. *J. Phys. Chem. C* **113,** 2–11 (2009).

11. Fuenzalida-valdivia, I. *et al.* Isoelectronic substitution from Si5(2−) to $Al_5H_5^{2-}$: Exploration of the series $Si_{5-n}(AlH)_n^{2-}$ (n=0–5). *Chem. Phys. Lett.* **647,** 150–156 (2016).

12. Osorio, E., Sergeeva, A. P., Santos, C. & Tiznado, W. Theoretical study of the $Si_{5-n}(BH)_n^{2-}$ and $Na(Si_{5-n}(BH)_n)^-$ (n=0–5) systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14,** 16326–16330 (2012).

13. Ganchenkova, M. G., Borodin, V. A. & Nieminen, R. M. Hydrogen in beryllium: Solubility, transport, and trapping. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **79,** 1–11 (2009).

14. Wagemans, R. W. P., Van Lenthe, J. H., De Jongh, P. E., Van Dillen, A. J. & De Jong, K. P. Hydrogen storage in magnesium clusters: Quantum chemical study. *J. Am. Chem. Soc.* **127,** 16675–16680 (2005).

15. Fichtner, M., Fuhr, O. & Kircher, O. Magnesium alanate- A material for reversible hydrogen storage? *J. Alloys Compd.* **356,** 418–422 (2003).

16. Bisquert, J. Materials for Production and Storage of Renewable Energy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2,** 270–271 (2011).

17. Gupta, R. B. *Hydrogen fuel: Production, transport, and storage*. (2008).

18. Ministerio de Minas y Energía. *Anuario estadístico minero colombiano*. *Simco* (2010).

19. Ropp, R. C. *Encyclopedia of the alkaline earth compounds*. *Elsevier* (2013).

20. Moody, B. *Comparative inorganic chemistry*. *Elsevier* (1991).

21. Whizkinds, W. Alkaline earth metals. (2016). Available at: http://www.wonderwhizkids.com/conceptmaps/alkaline_earth_metals.html.

22. Hill, M. S., Liptrot, D. J. & Weetman, C. Alkaline earths as main group reagents in molecular catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **45,** 972–988 (2016).

23. Atkins, P. *et al. Inorganic chemistry*. (Oxford University Press, 2010).

24. Banks, A. What's the use? *J. Chem. Ed.* **66,** 1018 (1989).

25. Zawisza, B. Determination of beryllium by using X-ray fluorescence spectrometry. *Anal. Chem.* **80,** 1696–1701 (2008).

26. Taylor, T. P. *et al.* Beryllium in the Environment: A Review. *J. Environ. Sci. Heal. Part A* **38,** 439–469 (2003).

27. Chou, M. Y. Electronic properties. *Phys. Rev. B* **31,** 335–348 (1985).

28. Mordike, B. L. & Ebert, T. Magnesium properties - applications - potential. *Mater. Sci. Eng. A* **302,** 37–45 (2001).

29. Cole, G. D. It's elemental!-Magnesium. *C&En* **81,** 52 (2003).

30. Rodgers, G. E. *Descriptive inorganic, coordination & solid-state chemistry*. (2011).

31. Mirick, J. W., Chien, C.-H. & Blaisten-Barojas, E. Electronic structure of calcium clusters. *Phys. Rev. A* **63,** 23202 (2001).

32. Xia, X. M. *et al.* Mechanism of calcium gating in small-conductance calcium-activated potassium channels. *Nature* **395,** 503–507 (1998).

33. Lu, H., Reddy, E. P. & Smirniotis, P. G. Calcium Oxide Based Sorbents for Capture of Carbon Dioxide at High Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45,** 3944–3949 (2006).

34. Liang, X., Huang, X., Su, Y. & Zhao, J. Structures and electronic properties of neutral and anionic Can (n=2–22) clusters. *Chem. Phys. Lett.* **634,** 255–260 (2015).

35. Arjun, M. It's elemental!-Strontium. *C&En* 100 (2003).

36. Wang, Y., Flad, H.-J. & Dolg, M. Ab Initio Study of Structure and Bonding of Strontium Clusters. *J. Phys. Chem. A* **104,** 5558–5567 (2000).

37. Jewell, S. & Kimball, S. M. *Mineral commodities summaries*. *US Geological Survey* (2009).

38. Rayner-Canham, G. *Descriptive inorganic chemistry*. (2000).

39. Reber, A. C., Khanna, S. N., Roach, P. J., Woodward, W. H. & Castleman, A. W. Spin accommodation and reactivity of aluminum based clusters with O 2. *J. Am. Chem. Soc.* **129,** 16098–16101 (2007).

40. Jena, P. Materials for hydrogen storage: Past, present, and future. *J. Phys. Chem. Lett.* **2,** 206–211 (2011).

41. Züttel, A. Materials for hydrogen storage. *Mater. Today* **6,** 24–33 (2003).

42. Turner, J. a. Sustainable hydrogen production. *Science* **305,** 972–974 (2004).

43. Marbán, G. & Valdés-Solís, T. Towards the hydrogen economy? *Int. J. Hydrogen Energy* **32,** 1625–1637 (2007).

44. Zhou, L. Progress and problems in hydrogen storage methods. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **9,** 395–408 (2005).

45. Schlapbach, L. & Züttel, a. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* **414,** 353–358 (2001).

46. Zidan, R. *et al.* Aluminium hydride: a reversible material for hydrogen storage. *Chem. Comm.* 3717–3719 (2009).

47. Downs, A. J. & Pulham, C. R. The hydrides of aluminium, gallium, indium, and thallium: a re-evaluation. *Chem. Soc. Rev.* **23,** 175 (1994).

48. Brack, M. Metal clusters and magic numbers. *Sci. Am.* **277,** 50–55 (1997).

49. Pal, R. *et al.* Probing the electronic and structural properties of doped aluminum clusters: MAl12- (M=Li, Cu, and Au). *J. Chem. Phys.* **128,** 1–8 (2008).

50. Moreno, N., Ferraro, F., Flórez, E., Hadad, C. Z. & Restrepo, A. Spin–orbit coupling effects in Au_mPt_n clusters (m+n=4). *J. Phys. Chem. A* **120,** 1698–1705 (2016).

51. Jortner, J. Cluster size effects. *Zeitschrift für Phys. D Atoms, Mol. Clust.* **24,** 247–275 (1992).

52. Pommerin, A., Weidenthaler, C., Schüth, F. & Felderhoff, M. Direct synthesis of pure complex aluminium hydrides by cryomilling. *Scr. Mater.* **62,** 576–578 (2010).

53. Bogdanovic, B., Eberle, U., Felderhoff, M. & Schüth, F. Complex aluminum hydrides. *Scr. Mater.* **56,** 813–816 (2007).

54. Liu, J., Yu, J. & Ge, Q. Transition-metal-doped aluminium hydrides as building blocks for supramolecular assemblies. *J. Phys. Chem. A* **114,** 12318–12322 (2010).

55. George, L. & Saxena, S. K. Structural stability of metal hydrides, alanates and borohydrides of alkali and alkali- earth elements: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **35,** 5454–5470 (2010).

56. Ren, C. *et al.* Hydrogen Storage Properties of Magnesium Hydride with V-Based Additives. *J. Phys. Chem. C* **118,** 21778–21784 (2014).

57. Liu, W. & Aguey-Zinsou, K.-F. Hydrogen storage properties of in-situ stabilised magnesium nanoparticles generated by electroless reduction with alkali metals. *Int. J. Hydrogen Energy* **61,** 1–13 (2015).

58. Chen, Y.-L., Huang, C.-H., Hu, W.-P. & Wei-Ping, H. Theoretical study on the small clusters of LiH , NaH , BeH_2 and MgH_2. *J. Phys. Chem. A* **109,** 9627–9636 (2005).

59. Hanada, N. *et al.* Electrochemical charge and discharge properties for the formation of magnesium and aluminum hydrides. *J. Alloys Compd.* **509,** S584–S587 (2011).

60. Liu, W. & Aguey-Zinsou, K. F. Hydrogen storage properties of in-situ stabilised magnesium nanoparticles generated by electroless reduction with alkali metals. *Int. J. Hydrogen Energy* **40,** 16948–16960 (2015).

61. Allouche, A., Oberkofler, M., Reinelt, M. & Linsmeier, C. Quantum modeling of hydrogen retention in beryllium bulk and vacancies. *J. Phys. Chem. C* **114,** 3588–3598 (2010).

62. Hydride, C. B. *et al.* Crystalline Beryllium Hydride. **411,** 3–6 (1978).

63. Bernath, P. F., Shayesteh, A., Tereszchuk, K. & Colin, R. The vibration-rotation emission spectrum of free BeH2. *Science .* **297,** 1323–1324 (2002).

64. Koukaras, E. N., Sgouros, A. P. & Sigalas, M. M. Fully Hydrogenated Beryllium Nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* **138,** 3218–3227 (2016).

65. Bergsma, J. & Loopstra, B. O. The crystal structure of calcium hydride. *Short Commun.* **15,** 92–93 (1962).

66. Verbraeken, M. C., Suard, E. & Irvine, J. T. S. Structural and electrical properties of calcium and strontium hydrides. *J. Mater. Chem.* **19,** 2766 (2009).

67. Peterson, D. T. & Indig, M. The barium-barium hydride phase system. *J. Am. Chem. Soc.* **82,** 5645–5646 (1960).

68. Liu, Y. *et al.* Improved hydrogen generation from the hydrolysis of aluminum

ball milled with hydride. *Energy* **72,** 421–426 (2014).

69. Iosub, V., Matsunaga, T., Tange, K. & Ishikiriyama, M. Direct synthesis of $Mg(AlH_4)_2$ and $CaAlH_5$ crystalline compounds by ball milling and their potential as hydrogen storage materials. *Int. J. Hydrogen Energy* **34,** 906–912 (2009).

70. Fossdal, A., Brinks, H. W., Fichtner, M. & Hauback, B. C. Determination of the crystal structure of $Mg(AlH_4)_2$ by combined X-ray and neutron diffraction. *J. Alloy. Comp.* **387,** 47–51 (2005).

71. Løvvik, O. M. Crystal structure of $Ca(AlH_4)_2$ predicted from density-functional band-structure calculations. *Phys. Rev. B* **71,** 144111–1, 144111–5 (2005).

72. Alexandrova, A. N. & Boldyrev, A. I. Search of the Li_n 0/+1/-1 (n=5-7) lowest-energy S structures using the ab-initio Gradient Embedded Genetic Algorithm (GEGA). Elucidation of the chemical bonding in the lithium clusters. *J. Chem. Theory Comput.* **1,** 566 (2005).

73. Kanters, R. P. F. & Donald, K. J. CLUSTER: Searching for unique low energy minima of structures using a novel implementation of a genetic algorithm. *J. Chem. Theory Comput.* **10,** 5729–5737 (2014).

74. Alexandrova, A. N. *et al.* Structure of the Na_xCl_{x+1} (x=1-4) clusters via ab initio genetic algorithm and photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **121,** 5709–5719 (2004).

75. Alexandrova, A. N. $H(H_2O)_n$ Clusters: Microsolvation of the hydrogen Atom via Molecular ab Initio Gradient Enbedded Genetic Algorithm (GEGA). *J. Phys. Chem. A* **114,** 12591–12599 (2010).

76. Szabo, A. & Ostlund, N. S. *MODERN QUANTUM CHEMISTRY: Introduction to advanced electronic structure theory*. (Dover Publications Inc, 1996).

77. Liboff, R. L. *INTRODUCTORY QUANTUM MECHANICS*. (Addison-Wesley Publishing Company, 1980).

78. Hohenberg, P. & Khon, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136,** B 864–871 (1964).

79. Khon, W. & Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140,** A1133– 1138 (1965).

80. De Heer, W. a., Knight, W. D., Chou, M. Y. & Cohen, M. L. Electronic shell structure and metal clusters. *Solid State Phys.* **40,** 93–181 (1987).

81. Gold, V. Isotopomer. *IUPAC Compend. Chem. Terminol.* **2.3.3,** 1670 (2014).

82. Foresman, J. & Firsch, Ae. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. (1996).

83. Bredas, J.-L. Mind the gap! *Mater. Horiz.* **1,** 17–19 (2014).

84. Grabowski, S. J. What is the covalency of hydrogen bonding? *Chem. Rev.* **111,** 2597–625 (2011).

85. Zubarev, D. Y. Analysis of Chemical Bonding in Clusters by Means of The Adaptive Natural Density Partitioning. *All Graduate Theses and Dissertations* (2008).

86. Zubarev, D. Y. & Boldyrev, A. I. Developing paradigms of chemical bonding: Adaptive natural density partitioning. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10,** 5207–5217 (2008).

87. Andrae, D., Häußermann, U., Dolg, M., Stoll, H. & Preuß, H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor. Chim. Acta* **77,** 123–141 (1990).

88. Metz, B., Stoll, H. & Dolg, M. Small-core multiconfiguration-Dirac-Hartree-Fock-adjusted pseudopotentials for post-d main group elements: Application to PbH and PbO. *J. Chem. Phys.* **113,** 2563–2569 (2000).

89. Peterson, K. A. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. I. Correlation consistent basis sets for the post-d group 13-15 elements. *J. Chem. Phys.* **119,** 11099–11112 (2003).

90. Kaupp, M., Schleyer, P. V. R., Stoll, H. & Preuss, H. Pseudopotential approaches to Ca, Sr, and Ba hydrides. Why are some alkaline earth MX_2 compounds bent? *J. Chem. Phys.* **94,** 1360–1366 (1991).

91. T.Leininger *et al.* The accuracy of the pseudopotential approximation: non-frozen-core effects for spectroscopic constants of alkali fluorides XF (X=K, Rb, Cs). *Chem. Phys. Lett.* **255,** 274–280 (1996).

92. Frisch, M. J. *et al.* Gaussian 09. (2009).

93. Allred, A. L. Electronegativity values from thermochemical data. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17,** 215–221 (1961).

94. Batsanov, S. S. Van der Waals radii of elements. *Inorg. Mater.* **37,** 871–885 (2001).

95. Rojas-valencia, N., Ibargüen, C. & Restrepo, A. Molecular interactions in the microsolvation of dimethylphosphate. *Chem. Phys. Lett.* **635,** 301–305 (2015).