

# Cálculos de primeros principios de las propiedades electrónicas y análisis de Bader en la serie $\text{LiH}_n$

## Calculations of the first beginning of the electronic properties and Bader analysis in the series $\text{LiH}_n$

R. Napán<sup>a</sup>, E.L. Peltzer y Blancá<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Grupo de Estudios de Materiales y Dispositivos Electrónicos (GEMyDE) – Universidad Nacional de La Plata–CONICET  
Calle 1 y 47– (1900) La Plata– Argentina

Recibido: 20/11/13; aceptado: 10/03/15

Cuando se trata de resolver el problema de la aplicación de hidrógeno como un vector de energía, el almacenamiento y la portabilidad son factores importantes. Bajo esta premisa, los hidruros salinos, tales como el hidruro de litio aparecen como una alternativa que provee óptimas propiedades, entre las cuales se encuentran, su gran reactividad y reversibilidad. En este trabajo, se pone el foco en establecer, por medio del análisis de cargas de Bader, cuál sería el compuesto más conveniente para ser utilizado en el almacenamiento de hidrógeno.

Los cálculos de primeros principios basados en la Teoría Funcional Densidad (DFT, siglas en inglés), han sido utilizados para estudiar las propiedades fisico-químicas de los compuestos de  $\text{LiH}_n$ . Por medio de ellos, se han comparado dos fases con cuatro diferentes estructuras cristalinas, a fin de determinar las energías de formación y la transferencia de carga entre átomos, empleando el análisis de Bader. Adicionalmente se han determinado los parámetros estructurales e internos de cada compuesto, propiedades electrónicas, y las densidades de cargas. La herramienta utilizada ha sido el método LAPW implementado en el código WIEN2K.

*Palabras clave:* almacenamiento de hidrógeno, análisis de Bader, hidruros metálicos.

When we trying to solve the problem of the application of hydrogen as an energy vector, storage and portability are important factors. Under this premise, saline hydrides such as lithium hydride appear as an alternative that provides optimal properties, among which are, their high reactivity and reversibility. In this paper we have focused on establishing what would be the most suitable compound for use in hydrogen storage. The first-principles calculations based on Density Functional Theory ( DFT acronym ), have been used to study the physico-chemical properties of the compounds of  $\text{LiH}_n$ . Through them, two phases are compared with four different crystal structures to determine the energies of formation and charge transfer between atoms, using Bader analysis. Additionally, internal and structural parameters have been determined of each compound, electronic properties, and charge densities. The tool used was the LAPW method implemented in the code Wien2k.

*Keywords:* storage hydrogen, Bader analysis, metal hydrides.

### I. INTRODUCCIÓN

La humanidad enfrenta muchos retos tecnológicos, en la búsqueda de una fuente de energía renovable, segura, limpia y abundante. Actualmente nos basamos en el uso de combustibles fósiles, lo cual genera emisiones de gases (Efecto invernadero), cuyos efectos son difíciles de remediar. Uno de los mecanismos de generación de energía es por medio del hidrógeno (H). Algunos de los beneficios que brinda es su abundancia, y sus casi nulos niveles de polución en su utilización. Al H se lo piensa como un vector de energía, se lo puede almacenar, transportar y liberar para ser utilizado. Una de las cuestiones que se plantean en este escenario es el problema de su almacenamiento, se debería ahondar en la investigación de esta problemática, con la finalidad

de proponer y diseñar sistemas de almacenamiento de H [1] cuyas formas gaseosa o líquida, presentan problemas con la seguridad y el volumen que ocupa el sistema. El almacenamiento en estado sólido es una de las respuestas a este problema.

Una alternativa sería la utilización de hidruros que están conformados por la unión de metales con bajo peso atómico (que se encuentran en el grupo 1 y 2 de la tabla periódica) [2], e hidrógeno, dado que la mayoría de estos compuestos resultan ser estables, y la naturaleza de los enlaces metal-hidrógeno que lo conforman [3], tienen la característica de llegar a ser tan covalentes como iónicos, esto último se determinará mediante el análisis de Bader [4-6], con la finalidad de obtener un compuesto que pueda utilizarse en el almacenamiento de hidrógeno

\*

pilar10nm@gmail.com

## II. MÉTODO DE CÁLCULO

Los cálculos fueron realizados usando el método LAPW, dentro del marco de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) [7-9], implementado en el código WIEN2K [10,11]. El potencial de intercambio-correlación para las propiedades estructurales y electrónicas utilizado fue la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA, siglas en inglés) propuesto por Perdew-Burke-Ernzerhof [12].

Se utilizaron los siguientes parámetros: a)  $R_{MT} \cdot K_{max} = 7,0$ , para el LiH\_221, LiH\_225, LiH\_2\_191 y el LiH\_2\_194, el término  $R_{MT} \cdot K_{max}$ , determina el tamaño de la matriz, donde  $R_{MT}$  denota a los radios *muffin-tin* y  $K_{max}$  nos da la magnitud del vector más largo en la expansión de las ondas planas, b) los radios  $R_{MT}$  usados fueron: 1,99 bohr y 1,21 bohr, para el Li e H, c) una malla de 2000 puntos k fue tomada para la descripción de la zona completa de Brillouin para todas las estructuras.

En el presente trabajo hemos realizado el cálculo de dos estructuras con diferentes grupos de simetría las cuales se describen en la Tabla 1.

La subestimación producida en el valor del ancho de banda prohibida, es un tema conocido, que surge de la utilización de aproximaciones tales como LDA (Aproximación de la Densidad Local) o la GGA (Aproximación de Gradiente Generalizada). Recientemente, fue desarrollada por Tran-Blaha (TB-mBJ) [13] una nueva versión del potencial de Becke-Johnson. Este nuevo potencial ha demostrado ser más preciso en la obtención de los valores de ancho de banda de prohibida de materiales semiconductores y aislantes que sus predecesores.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### III.1 Propiedades Estructurales

Se ha propuesto el estudio teórico de cuatro estructuras cristalinas ( $LiH_n$ ,  $n=1,2$ ) en dos diferentes fases: cúbica y hexagonal. El compuesto LiH\_225 ha sido investigado anteriormente teórica y experimentalmente [14-16], las tres estructuras restantes fueron desarrolladas teóricamente. El grupo espacial, las coordenadas atómicas, el volumen de equilibrio y el modulo de Bulk ( $B_0$ ) se muestran en la Tabla 1, las cuales fueron obtenidos mediante el ajuste de la curva energía versus volumen, por medio de la ecuación de estado de Murnaghan [17,18]. Debido a que con excepción del LiH-225, estos compuestos aun no han sido sintetizados, se barrió una amplia gama de valores de volúmenes, hasta llegar a la estructura de equilibrio.

Podemos remarcar la capacidad que tienen los cálculos de primeros principios, en la obtención de la

estructura cristalina correcta, independientemente, de cual sea el punto de inicio que se tome, como lo demostraron Yin y Cohen [19].

Comp.	Grupo	Coord.	Volumen		$B_0$	
			Calc. (u.a. <sup>3</sup> )	Exp. (u.a. <sup>3</sup> )	Calc. (GPa)	Exp. (GPa)
LiH	221	Li0 0 0 H0.5, 0.5,0.5	105.2		33.99	
	225	Li0 0 0 H0.5, 0.5,0.5	434.9	453.6 <sup>[14,15,16]</sup>	35.55	33.60
LiH <sub>2</sub>	191	Li0 0 0 H0.3, 0.6,0.5	124.2		39.54	
		H0.6, 0.3,0.5				
	194	Li0.3, 0.6, 0.06 H0 0 0	493.9		18.72	

TABLA1. Parámetros estructurales: Grupo de simetría, coordenadas atómicas, volumen y módulo de bulk de los compuestos  $LiH_n$ .

### III.2 Propiedades Electrónicas

La utilización de las densidades de estados permite decir si los compuestos son semiconductores, aislantes o metales. Hemos estudiado las distribuciones generales y las contribuciones atómicas de cada uno de ellos.

En la Fig.1(a-d), se representan las densidades electrónicas de estados (DOS), en función de la energía y se puede ver que el LiH\_221 y LiH\_225, presentan bandas prohibidas mientras que no es así en los casos del LiH\_2\_191/194.

En el compuesto LiH-225, la banda de valencia y de conducción tiene contribuciones de los orbitales Li-2s e H-1s, lo que ha permitido una significativa hibridación [20]. La contribución del Li en las bandas de valencia de estos cuatro compuestos son diferentes, en el caso de los compuestos LiH\_221, LiH\_2\_191/194 esta es casi nula, mientras en no es así en el LiH\_225. Esto marca la diferencia entre el compuesto estable y los no estables.

Adicionalmente se realizaron los cálculos de la estructura de banda para el LiH\_225 obteniéndose con la aproximación GGA-PBE el valor  $E_g = 2.85$  eV, el cual subestima el  $E_g = 5.0$  eV [22] medido experimentalmente. Con el uso del potencial TB-mBJ, el ancho de la banda prohibida obtenida por Singh [21] fue de aproximadamente 5.08 eV. Con nuestros cálculos teóricos del ancho de banda prohibida obtuvimos  $E_g = 4.9$  eV, puede verse que ambos resultados están en buena concordancia.

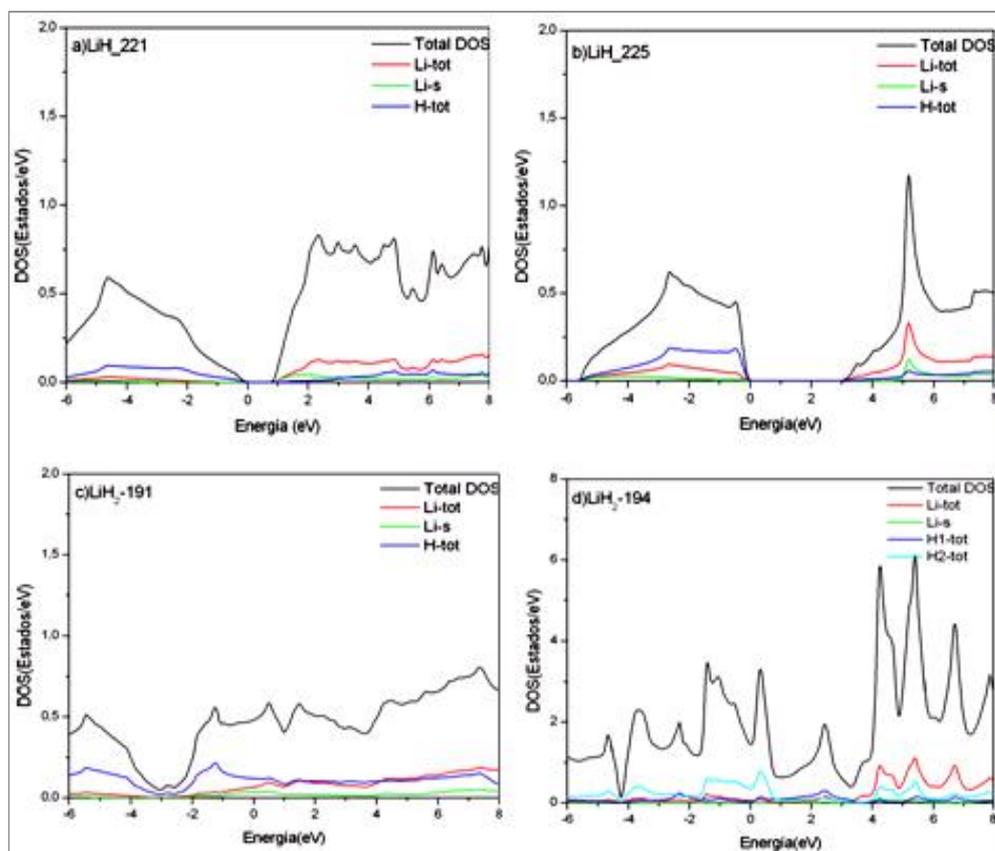


Figura 1: Densidades de estados calculadas para los compuestos: (a)LiH\_221, (b)LiH\_225, (c)LiH\_2\_191 y (d)LiH\_2\_194.

### III.3 Energía de formación

Con la finalidad de encontrar la fase más estable de cada uno de los compuestos de la serie de hidruros salinos que hemos estudiado, se han calculado sus energías de formación ( $\Delta E$ ).

El valor de  $\Delta E$  es importante debido a que permite diferenciar la estabilidad de las estructuras. Si se grafica la energía de formación en función del porcentaje de H en la molécula de los compuestos y los valores mínimos se unen con una línea, se formará un polígono convexo “line hull” [23] que indica cuales son los compuestos más estables. Cualquier compuesto con un  $\Delta E$  que se encuentre por encima de esta línea, es inestable. Los extremos de este polígono son: el metal (Li-bcc) en su fase más estable y el H<sub>2</sub> molecular.

La determinación de la energía de formación es relativa a los elementos que la constituyen, puede definirse como [24,25]:

$$\Delta E(LiH_n) = \frac{1}{1+n} \left[ E(LiH_n) - E_{bcc}(Li) - \frac{n}{2} E(H_2) \right] \quad (1.1)$$

Donde  $n$ , es el número de átomos de H añadidos en el sistema,  $E(LiH_n)$  la energía del compuesto en el valor del volumen de equilibrio,  $E_{bcc}(Li)$  es la energía de la fase estable del Li y  $E(H_2)$  es la energía de la molécula de H calculada en una caja de gran dimensión para simular que se encuentra aislada. Hemos calculado  $\Delta E$  para todas las estructuras, estos

se pueden ver en la Fig. 2, en unidades eV/átomo. Podemos ver que el LiH\_221, es menos estable que el LiH\_225, pero más estable que los compuestos LiH\_2\_191 y LiH\_2\_194.

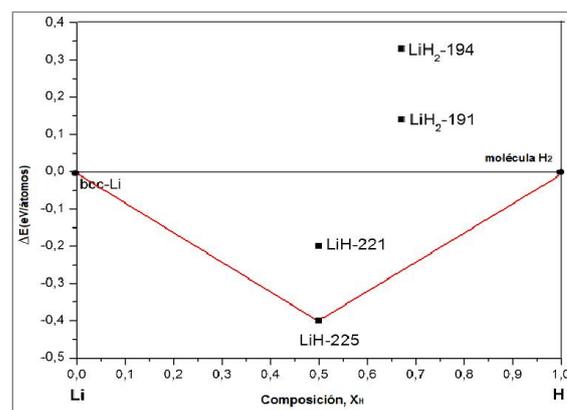


Figura.2. Energías de formación calculadas para los compuestos de la serie de hidruros de LiH<sub>n</sub>.

En la Tabla 2, se comparan los valores teóricos y experimentales de  $\Delta E$  para el compuesto LiH\_225 (estructura rock-salt). Se puede identificar que las energías de formación se encuentran en el rango de los 10-20kJ/molH, con respecto a los datos experimentales existentes. Los otros compuestos no han sido sintetizados hasta la fecha, por lo que no es posible comparar nuestros resultados con datos experimentales.

TABLA 2. Comparación entre los valores calculados para las energías de formación del compuesto LiH\_225.

Comp.	$\Delta E(\text{kJ/mol H})$	
	Calc.	Exp
LiH_225	VASP-GGA	LAPW-GGA
	-87,0 <sup>[15]</sup>	-79,0 <sup>[*]</sup>
		-90,5 <sup>[22]</sup>

[\*] presente trabajo.

### III.4 Análisis topológico y puntos críticos

Con la finalidad de obtener un análisis de las cargas que coexisten entre los átomos que componen los hidruros bajo estudio, hemos calculado las superficies interatómicas de Bader y sus puntos críticos, también denominados CP's ("critical points"). Para esta tarea hemos empleado las densidades electrónicas implementadas en el código Wien2K. Bajo el esquema de Bader, la topología de la densidad electrónica es caracterizada en términos de sus CP's los cuales son definidos como los ceros del gradiente de la densidad electrónica. Con este análisis pretendemos describir cuantitativamente el carácter iónico/covalente de estos compuestos.

Estos puntos están clasificados como los máximos o mínimos locales, y puntos de inflexión en las densidades electrónicas, estas son caracterizadas por su rango y su firma en la matriz Hessiana de la densidad electrónica. El rango es el número de autovalores diferentes de cero y la firma es el número de autovalores positivos menos el número de autovalores negativos. De esta manera, hay cuatro diferentes tipos no degenerados de CP's: 1) en la posición de un núcleo atómico, se encuentra un punto crítico CP nuclear (3,-3), que corresponde al máximo de la densidad electrónica y se denominan Nuclear Critical Points (NCPs); 2) los puntos críticos de enlace CP's (3,-1) son localizados en la trayectoria que conecta dos núcleos, donde hay un mínimo de la densidad electrónica en la dirección de la trayectoria de conexión, y un máximo ubicado en las direcciones perpendiculares plano. Estos puntos se denominan "Bond Critical Points" (BCPs) y conectan dos NCPs; 3) (3,+1) Dos curvaturas son positivas y una negativa. Estos puntos son denominados "Ring Critical Points" (RCPs) y corresponden a un punto en un anillo de átomos. y 4) el (3,3) Todas las curvaturas son positivas, estos puntos se denominan "Cage Critical Points" (CCPs) y corresponden a un punto en una caja de átomos (por ejemplo, entre dos anillos hay un CCP).

Para los valores de equilibrio de los compuestos LiH<sub>n</sub>, las gráficas de contorno de la densidad de carga en el plano (100) está dado por la Fig. 3.

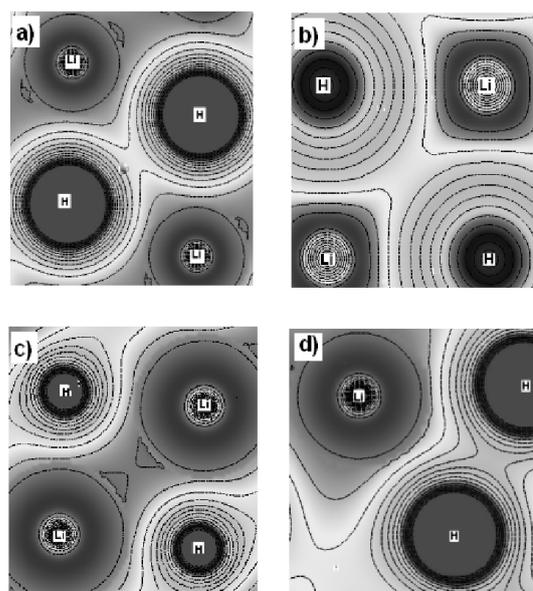


Figura.3. Gráficas de contorno de la densidad de carga en los átomos de Li e H para los compuestos: (a) LiH\_221, (b) LiH\_225, (c) LiH<sub>2</sub>-191 y (d) LiH<sub>2</sub>-194.

La parte principal de la carga electrónica está esféricamente distribuida alrededor de los lugares que ocupan los átomos de H, esta situación ilustra la idea de la cercanía a un enlace iónico perfecto. La carga encerrada ( $Q_B$ ) dentro del volumen de Bader ( $V_B$ ) es una buena aproximación a la carga electrónica total del átomo. Estos resultados demuestran el carácter iónico de su enlace químico.

En la Tabla 3, podemos observar lo siguiente:

- Debido a las diferentes fases y estructuras cristalinas elegidas, se originan concentraciones de H que muestran grandes variaciones, mientras que eso no ocurre para los Li. Para estos el análisis de Bader da valores ligeramente superiores a los +0,8 electrones.
- En los casos LiH\_225 y LiH\_221, encontramos una perfecta ionicidad, entre los átomos de Li e H, estos resultados son comparables a los obtenidos con la estructura de NaCl.
- La distribución de carga indica que los átomos de H, están fuertemente enlazados a los átomos de Li en todos los compuestos. Se ha encontrado que el valor mínimo promedio de la densidad de carga ( $\rho$ ) a lo largo de los enlaces de Li-H en el caso del LiH\_221 y LiH\_225 son  $0,07 \text{ e}/\text{\AA}^3$  y  $0,06 \text{ e}/\text{\AA}^3$  respectivamente, estos valores son similares a los enlaces que presenta el compuesto NaCl ( $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$  [26,27]), este compuesto es un ejemplo del típico cristal perfectamente iónico.

iv. En el caso de los compuestos hexagonales la situación es diferente, mientras que en el LiH<sub>2</sub>\_191 la ionicidad es muy pequeña, lo que indica que el compuesto es claramente covalente, en el LiH<sub>2</sub>\_194 la característica de unión está diferenciada, los átomos de H más alejados de los de Li presentan características covalentes (H1). En el caso de los H<sub>2</sub> que se encuentran más próximos al Li, la situación es diferente, estos tienen un comportamiento menos covalente.

En la Tabla 3 hemos volcado los parámetros de los compuestos estudiados (i-iv), podemos deducir que los volúmenes de Bader para el LiH\_225 (105,31 Å<sup>3</sup>) y LiH<sub>2</sub>\_191 (46,66 Å<sup>3</sup>), son más pequeños que para el LiH\_221 (148,65 Å<sup>3</sup>) y LiH<sub>2</sub>\_194 (147,08 Å<sup>3</sup>). También podemos observar que las longitudes de los enlaces Li-H para el LiH\_225 y LiH<sub>2</sub>\_191 son 1,98 Å y 1,61 Å, respectivamente. Sin embargo, estos últimos valores son más pequeños que los correspondientes al LiH\_221 (2,42 Å) y LiH<sub>2</sub>\_194 (2,15 Å).

TABLA 3. Descripción de las cargas de Bader para los átomos de Li e H.

Comp.	Átomos	Q <sub>B</sub> (e)	V <sub>B</sub> (Å <sup>3</sup> )	ρ (e/Å <sup>3</sup> )
LiH_225	Li	+0,85	22,39	0,07
	H	-0,85	82,92	0,07
NaCl		±0,87 <sup>[27]</sup>		0,05 <sup>[26]</sup>
LiH_221	Li	+0,88	30,04	0,06
	H	-0,88	118,61	0,06
LiH <sub>2</sub> _191	Li	+0,80	13,27	0,119
	H1	-0,359	33,38	0,36
	H2	-0,36	33,41	0,36
LiH <sub>2</sub> _194	Li1	+0,85	26,98	0,06
	Li2	+0,85	26,98	0,06
	Li3	+0,85	26,98	0,06
	Li4	+0,85	26,98	0,06
	H1	-0,18	50,92	0,16
	H2	-0,18	50,92	0,16
	H3	-0,50	69,29	0,13
	H4	-0,50	69,29	0,13
	H5	-0,50	69,29	0,13
	H6	-0,50	69,29	0,13
	H7	-0,50	69,18	0,13
	H8	-0,50	69,18	0,13

El análisis de Bader para el compuesto ClNa, el prototipo de los cristales iónicos, y para el silicio (Si), un material que es covalente, da como resultado los valores 0,05 e/Å<sup>3</sup> y 0,7 e/Å<sup>3</sup> respectivamente. A partir de este análisis podemos ver en la Tabla 3, el

valor mínimo promedio de la densidad de carga ρ y la carga de Bader para los compuestos que hemos estudiado. En el caso del LiH\_221 (0,06 e/Å<sup>3</sup>, 0,88e), debemos notar que los volúmenes Bader para los H son diferentes, si equiparáramos a los V<sub>B</sub>, la carga en el H\_221 sería de 0,63, con lo cual se estaría perdiendo el carácter iónico para comenzar a tener carácter covalente, lo que implicaría una pérdida de estabilidad. En el caso de los dos compuestos restantes el carácter covalente está mucho más marcado, concordando con nuestros cálculos energías de formación, donde se muestra que estos son inestables.

#### IV. Conclusiones

El compuesto LiH\_225 es un compuesto estable, que ha sido sintetizado, los demás compuestos estudiados presentan diferentes grados de no estabilidad de acuerdo a las energías de formación, ΔE, obtenidas. El LiH\_221 tiene una energía menos negativa que el LiH\_225 y podría presentarse como una alternativa para el diseño de nuevos materiales para el almacenamiento de H.

Como resultado del análisis de Bader, se observa que los enlaces Li-H en los compuestos LiH\_225 y LiH\_221 son iónicos, aunque el segundo empieza a perder este carácter de iónico para comenzar con una cierta covalencia. Los compuestos LiH<sub>2</sub>\_191 y LiH<sub>2</sub>\_194, muestran una notoria disminución de la ionicidad, y un efectivo crecimiento del carácter covalente. Vemos que en estos compuestos la ionicidad determina la estabilidad de los compuestos. El LiH\_221 es un compuesto que está a mitad de camino entre la ionicidad y la covalencia, por lo que podría resultar ser un buen candidato como reservorio de hidrógeno.

#### V. REFERENCIAS

- 1- W. Lubitz, W. Tumas, Chem. Rev. **107**, 3900-3903 (2007).
- 2- W. M. Mueller, J.P. Blackledge and G. G. Libowitz, Metal Hydrides, Academic Press, New York, 1968.
- 3- N. Ohba, K. Miwa, M. Aoki, T. Noritake, S. Towata, Phys. Rev. B **74**, 075110 (2006).
- 4- R. Bader, Atoms in Molecules, Oxford University Press, New York, 1990.
- 5- G. Henkelman, A. Arnaldsson and H. Jonsson, Comput. Mater. Sci. **36**, 354-360 (2006).
- 6- Sofo J and Fuhr J 2001: \$WIENROOT/SRC/aim\_sofa\_notes.ps
- 7- P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864(1964).
- 8- W. Kohn and L.J Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- 9- R.M. Martin, Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Press, New York, 2004.
- 10- P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, G.K.H. Madsen and D. Kvasnicka, WIEN2K, Technical University of Vienna, Vienna, Austria, 2001.
- 11- K. Schwarz, P. Blaha, G.H.F. Madsen, Comput. Phys. Commun **147**(1-2):71-6(2002).

- 12- J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** 3865(1996).
- 13- Tran F and Blaha P, Phys. Rev. Lett. **102** 226401 (2009).
- 14- Y. Bouhadda, A. Rabeli, Bezzari -Tahar-Chaouche, Revue des Energies Renouvelables **10**, 4 545-550 (2007).
- 15- J.F. Herbst and L.G. Hector, Phys. Rev. B **72**, 125120(2005).
- 16- K. Miwa, N. Ohba, S.Towata, Y. Nakamori and S. Orimo, Phys. Rev. B **69**, 245120 (2004).
- 17- F.D.Murnagham, Proc. Nat. Acad. Sci USA, **30**:244-7 (1944).
- 18- F. D. Murnaghan, Am. J. Math. **49**, 235(1937).
- 19- M. T. Yin, M. L. Cohen, Phys. Rev. B **26**, 10(1982).
- 20- H. Smithson, C.A. Marianetti, D. Morgan, A. Van der Ven, A. Predith, G. Ceder, Phys. Rev. B **66**, 144107 (2002).
- 21- D.J. Singh, Electronic structure calculations with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson density functional, Phys. Rev. B **82**, 205102(2010).
- 22- V. G. Plekhanov, V. A. Pustovarov, A. A. O'Konnell-Bronin, T. .Betenekova, and S. O. Cholakh, Sov. Phys. Solid State **18**, 2438(1976).
- 23- E. Zurek, R. Hoffmann, N.W. Ashcroft, A.R. Oganov, A. O. Lyakhov, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **106**, 17640-17644 (2009).
- 24- C. Wolverton, V. Ozolins and M. Asta, Phys. Rev. B **69**, 144109 (2004).
- 25- C. Wolverton, D. J.Siegel,A. R. Akbarzadeh , V. Ozolin, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 064228 (2008).
- 26- B. T. Wang, P. Zhang, H. L. Shi, B. Sun, and W. D. Li, Eur. Phys. J. B **74**, 303 (2010).
- 27- X. Chen, Y. Ma, EPL **100**, 26005(2012).