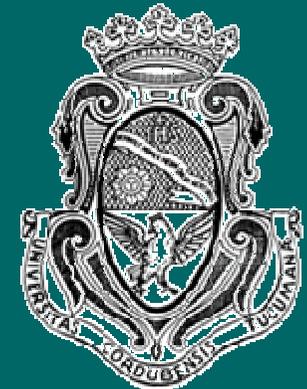


# Seminario GTMC

¿Cómo aprovechar al máximo  
las Energías Renovables?  
*Almacenamiento de Hidrógeno en  
Materiales Carbonosos*

Agustín Sigal

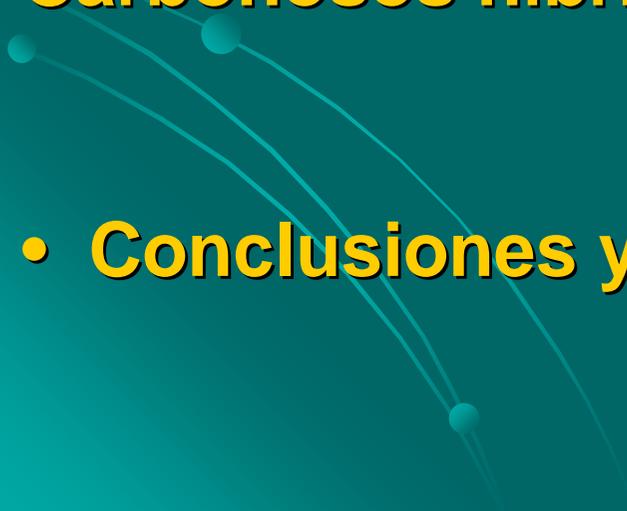


# Contenidos de la Presentación

- **Introducción:**

**Motivaciones y objetivos**

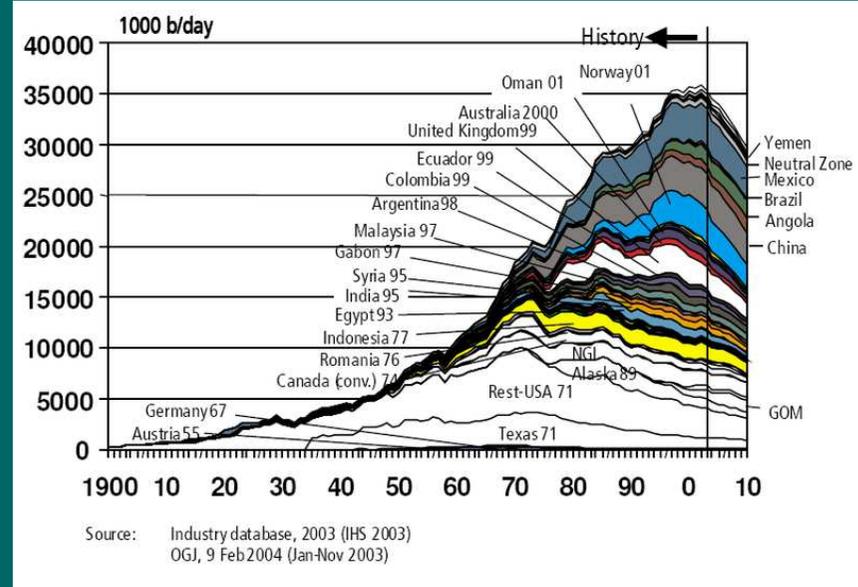
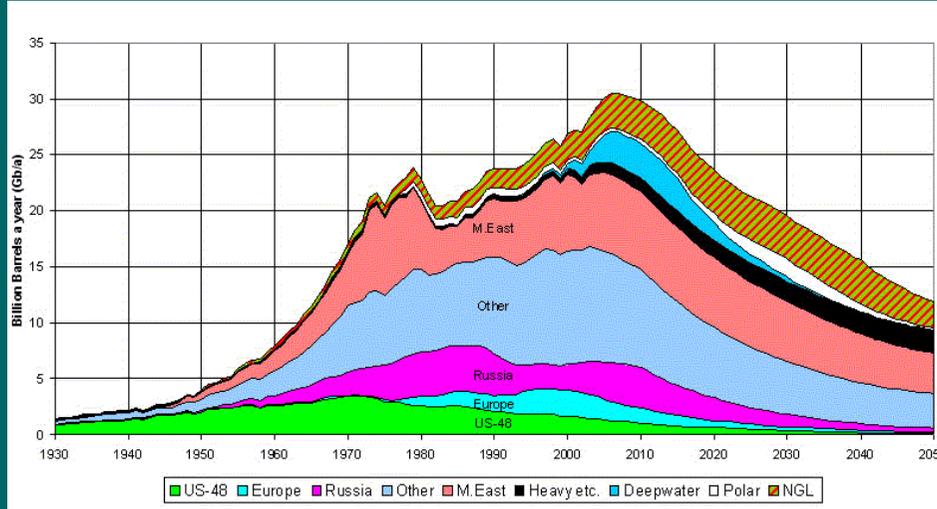
- **Almacenamiento de Hidrógeno en Materiales Carbonosos híbridos**

- **Conclusiones y Perspectivas**
- 

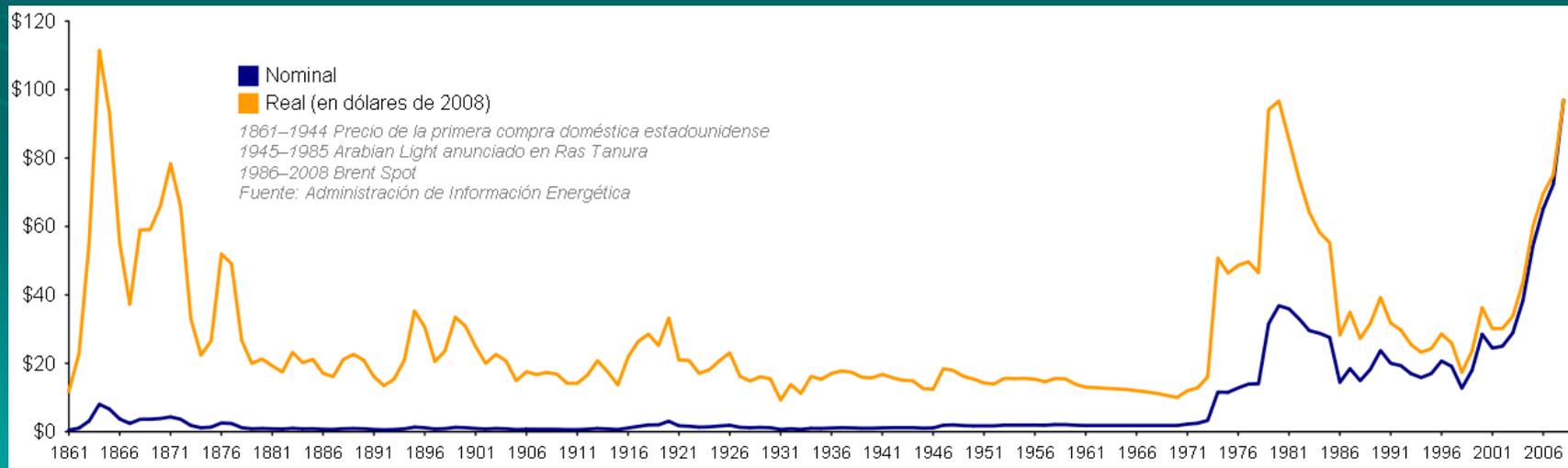
# La crisis de los combustibles fósiles

## Teoría del pico de Hubbert

Introducción



## Evolución de precios



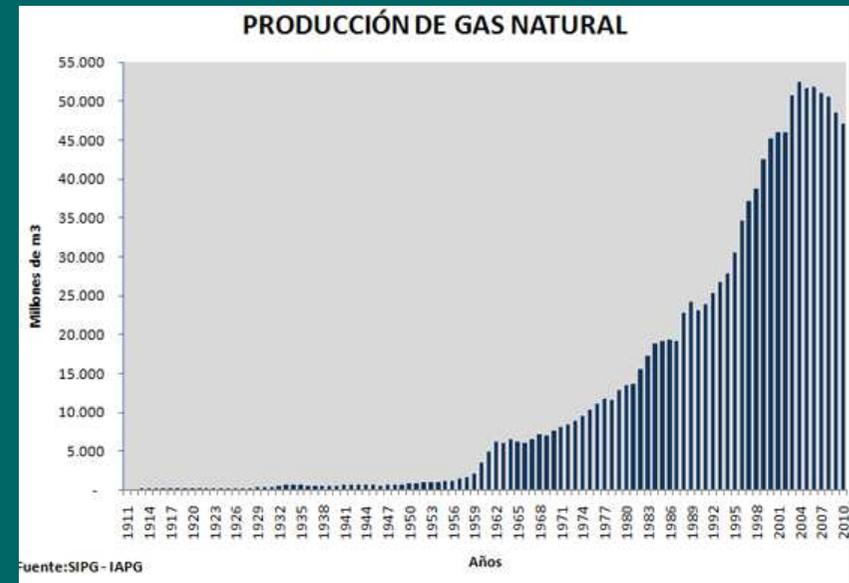
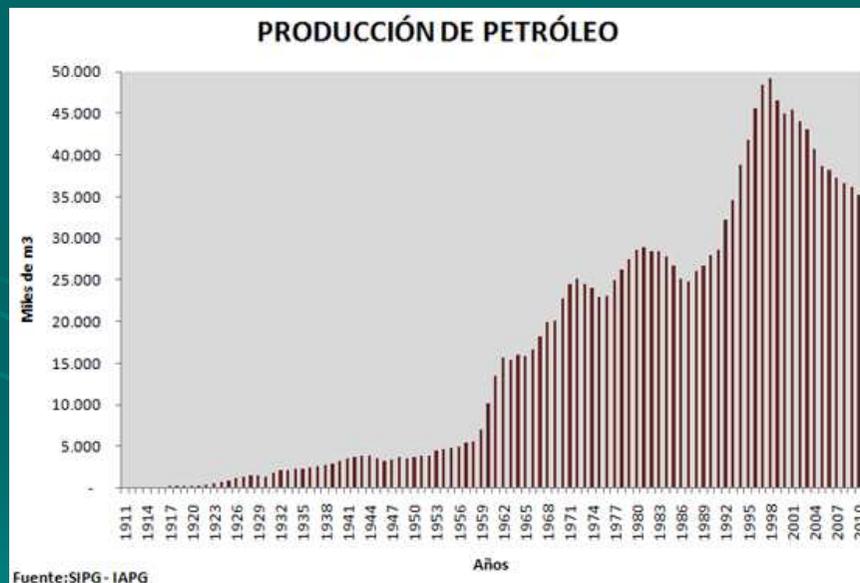
ASPO (Asociación de Estudios de los Picos del Petróleo y del Gas)

# La crisis de los combustibles fósiles

Datos históricos de Producción de gas y petróleo

Cénit en Argentina: 1998

Introducción



IAPG (Instituto Argentino del Petróleo y del Gas)

# Fuentes de energía sustentables y vectores energéticos

Introducción



**Pescarmona (presidente de IMPSA):**

*“La matriz energética nacional es muy dependiente del gas y de los hidrocarburos, que son muy caros. Lo conveniente -y estratégico para el país- sería dejar el gas para la fabricación de derivados petroquímicos, que agregan más de 10 veces de valor al fluido, y obtener electricidad a partir de fuentes renovables”*



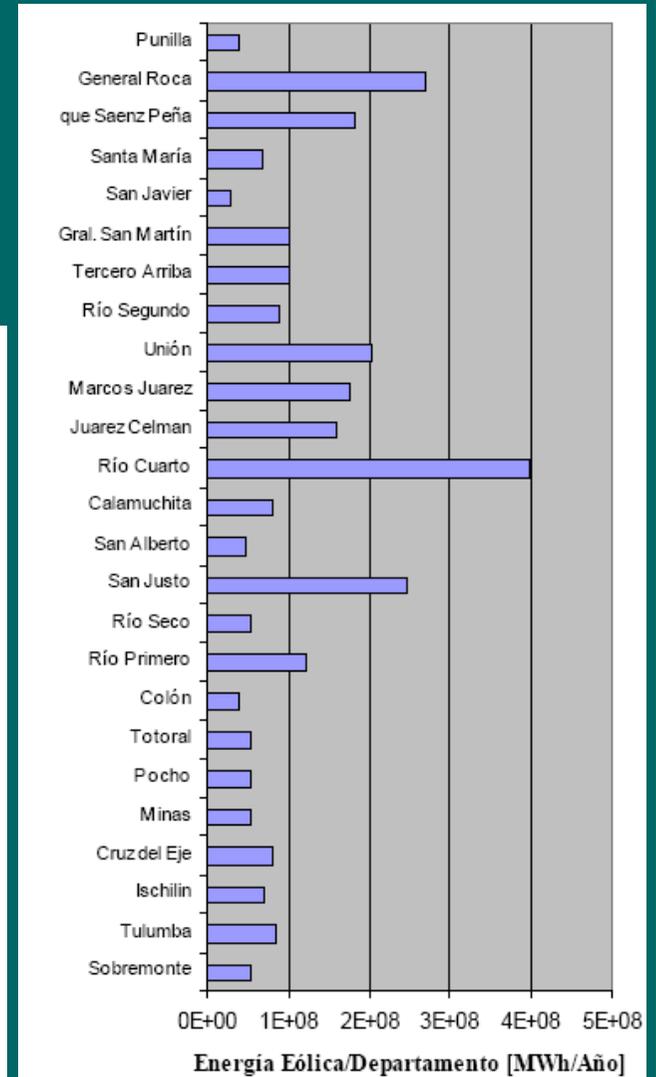
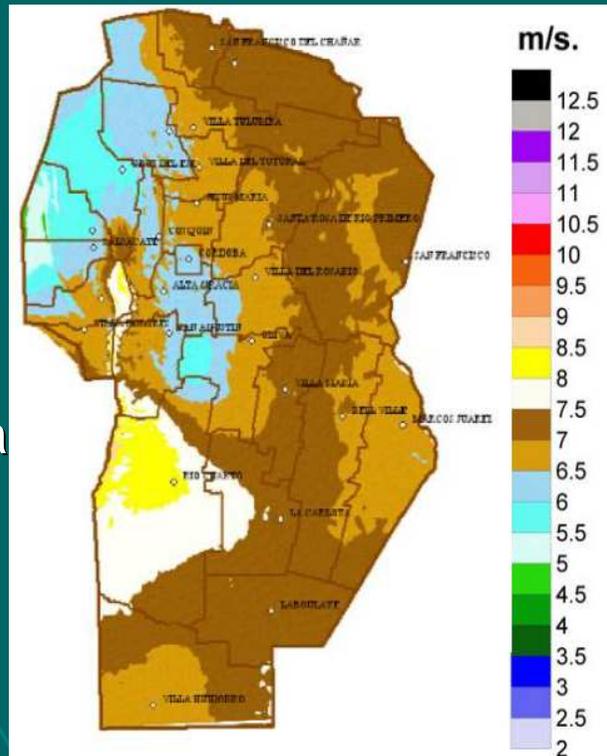
# Hidrógeno a partir de recursos eólicos en Córdoba

- Evaluación del recurso eólico
- Análisis del costo de producción vía electrólisis del agua
- Requerimientos de energía anual para la producción de H<sub>2</sub>

## Introducción

### Cálculo teórico:

-Depto. de Río Cuarto capaz de suministrar 10 veces la cantidad de hidrógeno requerida para la movilización del parque automotor en la provincia



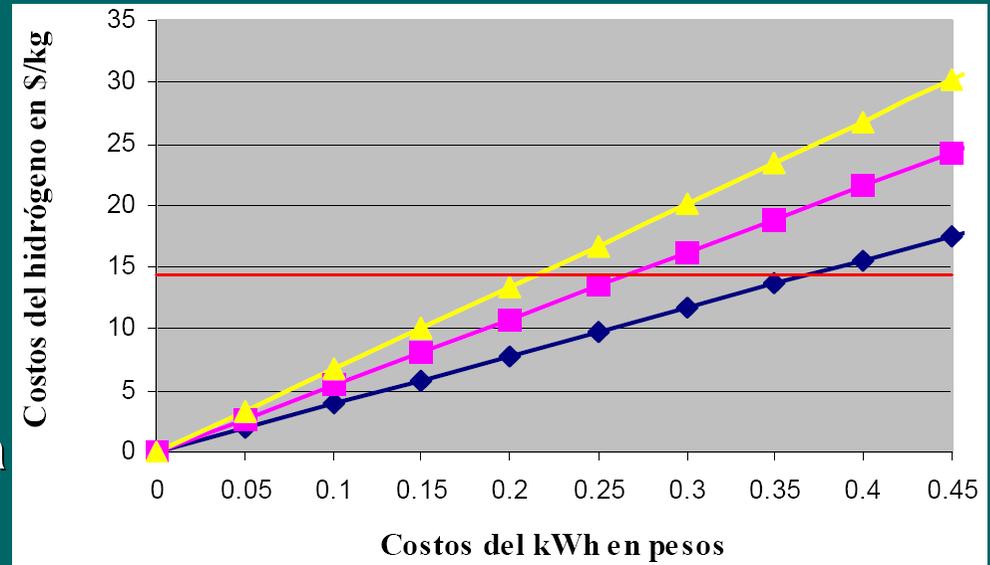
Rodríguez C.R., Riso M., Jiménez Yob G., Ottogalli R. Santa Cruz, R., Aisa S., Jeandrevin G., Leiva, E.P.M. (2010)

# Hidrógeno a partir de recursos eólicos en Córdoba

## Introducción

-Sin tener en cuenta costos de capital, operación y mantenimiento, con electrolizador relativamente eficiente (52,5 kW·h/kg) el costo de electricidad debería ser: **\$ 0,23-0,30 kW-h.**

-Precio del kW·h en Córdoba para propósitos industriales: **\$ 0,12.**



Costo de la electricidad eólica [US\$/MWh]	Costo del H <sub>2</sub> [US\$/kg]	Costo del H <sub>2</sub> [\$/kg]	Costo equivalente H <sub>2</sub> ≡ Ltro de nafta [\$]
22,34	2,80	10,50	2,63
33,80	3,45	12,94	3,23
40,00	3,80	14,25	3,56
50,00	4,37	16,39	4,10
60,00	4,94	18,53	4,63
70,00	5,51	20,67	5,17



Rodríguez C.R., Riso M., Jiménez Yob G., Ottogalli R.Santa Cruz, R. , Aisa S., Jeandrevin G., Leiva, E.P.M. (2010)

# El hidrógeno como vector energético



- **Libera gran cantidad de energía**

39,4 kWh/Kg H<sub>2</sub> respecto a 13,1 kWh/Kg de combustible fósil.

- **Combustión:**

Limpia → H<sub>2</sub> + 1/2 O<sub>2(g)</sub> ⇌ H<sub>2</sub>O + energía

Eficiente en celdas de combustible

- **Es el elemento más abundante de la corteza terrestre (aunque no se encuentre en estado puro) – sin restricciones geográficas**

- **Aplicaciones diversas:**

- Transporte
- Telefonía celular
- Industria espacial
- Maquinarias

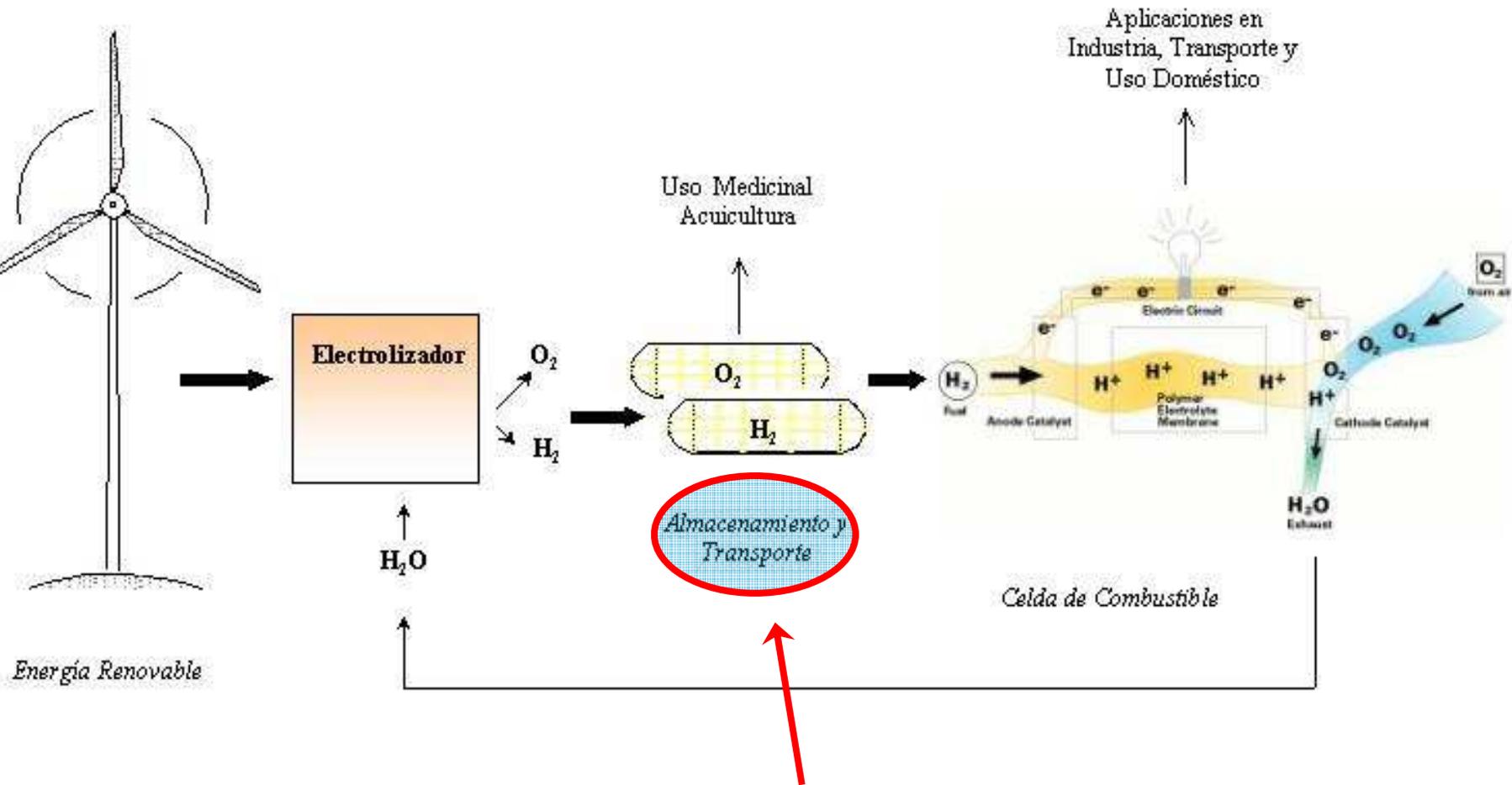
# El hidrógeno como vector energético



- Independencia de los combustibles fósiles
- Cero emisión de gases contaminantes
- Tecnología local
  - ↓
  - Autonomía tecnológica
  - Generación de recursos energéticos más distribuida

# El hidrógeno como vector energético

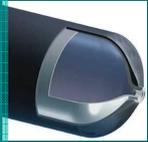
Introducción



Almacenamiento de  $H_2$  para Aplicaciones MÓVILES

# Almacenamiento de hidrógeno

Alternativas para almacenar H<sub>2</sub>



• Gas comprimido



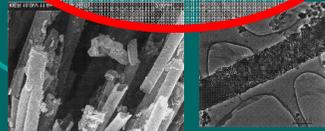
• Hidrógeno líquido

• Estado sólido

Hidruros metálicos



Materiales carbonosos



4 kg H<sub>2</sub>  
400 km. autonomía  
CNPT: 45 m<sup>3</sup>



MgH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> - líquido	NaAlH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> - gas comprimido
32 litros	-250°C, 56 litros	69 litros	200 bar, 225 litros

## Objetivos:

- Reducir el volumen
- Aumentar el % peso de H<sub>2</sub> almacenado

Volumen de 4 kg de H<sub>2</sub> almacenado de distintas formas  
(Schlapbach and A.Züttel, Nature, 2001, 414, 353-358)

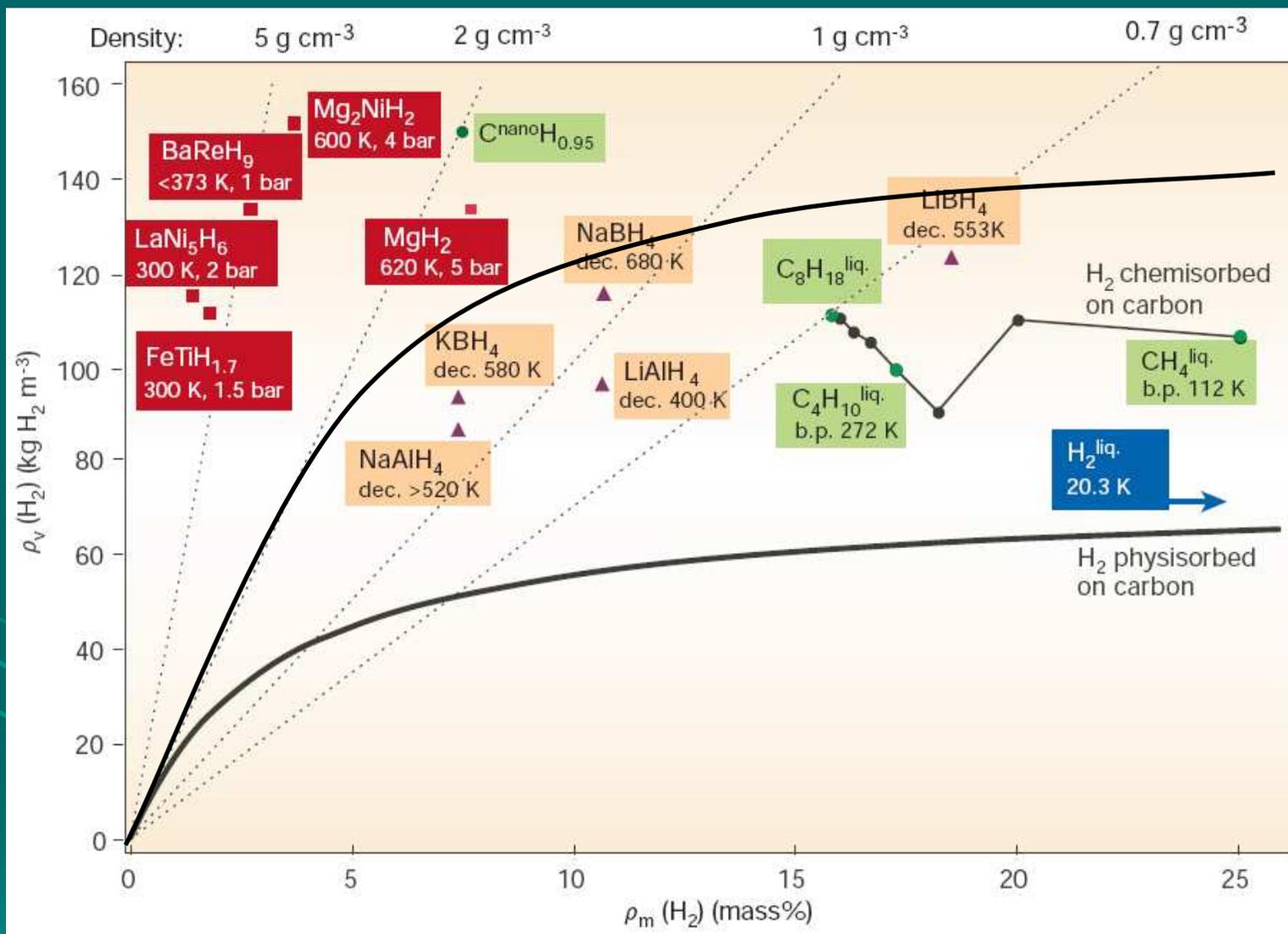
# Requerimientos para aplicaciones móviles

Material de almacenamiento:

- Liviano
- Barato
- Alta densidad volumétrica y gravimétrica
- Cinética rápida de adsorción/desorción
- Bajas temperaturas de desorción (estabilidad termodinámica)
- Reversibilidad y estabilidad en el ciclado

# Densidades volumétricas y gravimétricas

Almacenamiento de hidrógeno



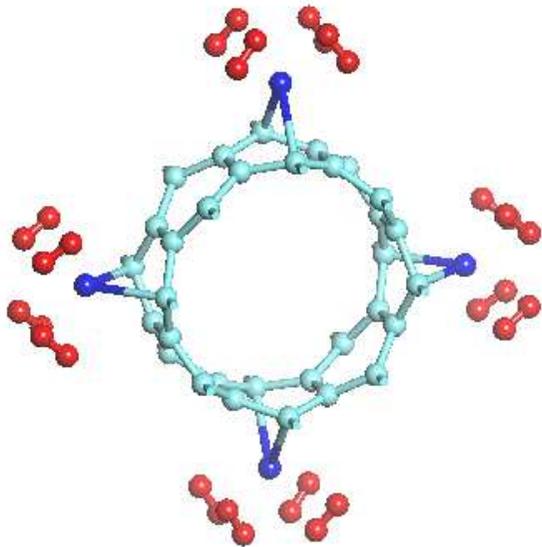
Comparación entre distintos materiales

Schlapbach and A.Züttel, Nature, 2001, 414, 353-358

# Adsorción de H<sub>2</sub> en Nanotubos decorados con Ti

Almacenamiento de hidrógeno

a C<sub>8</sub>TiH<sub>8</sub> (5.3 wt% )



b C<sub>4</sub>TiH<sub>8</sub> (7.7 wt% )

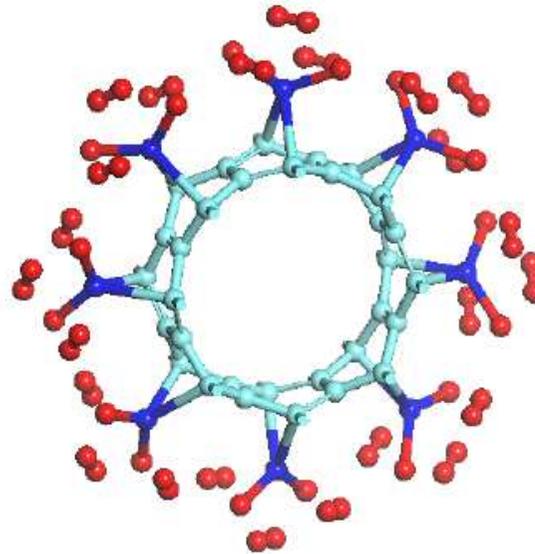
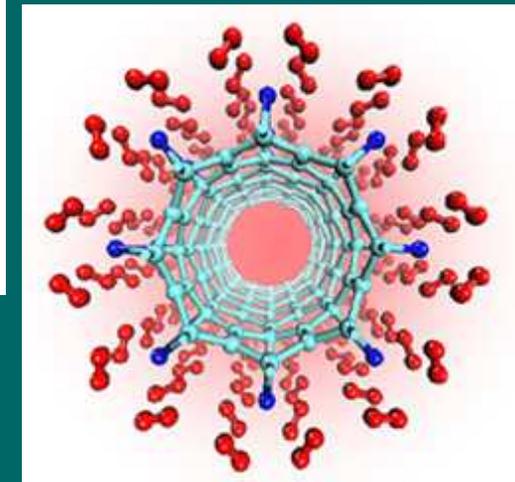
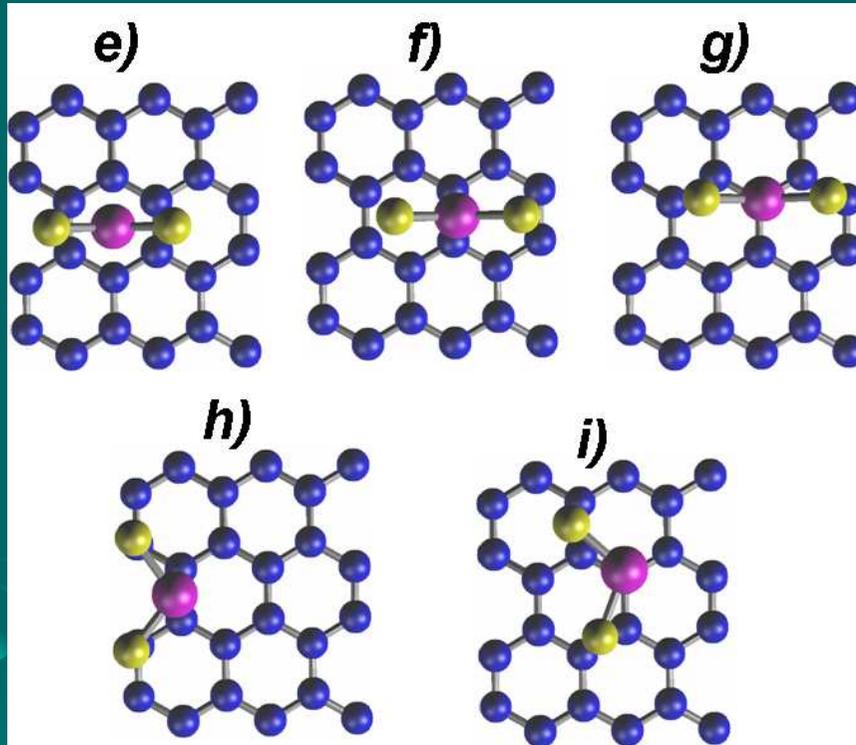


FIG. 3 (color online). Two high-density hydrogen coverage on a Ti-coated (8, 0) nanotube.



# La oxidación del Ti en láminas de grafeno decoradas

Almacenamiento de hidrógeno



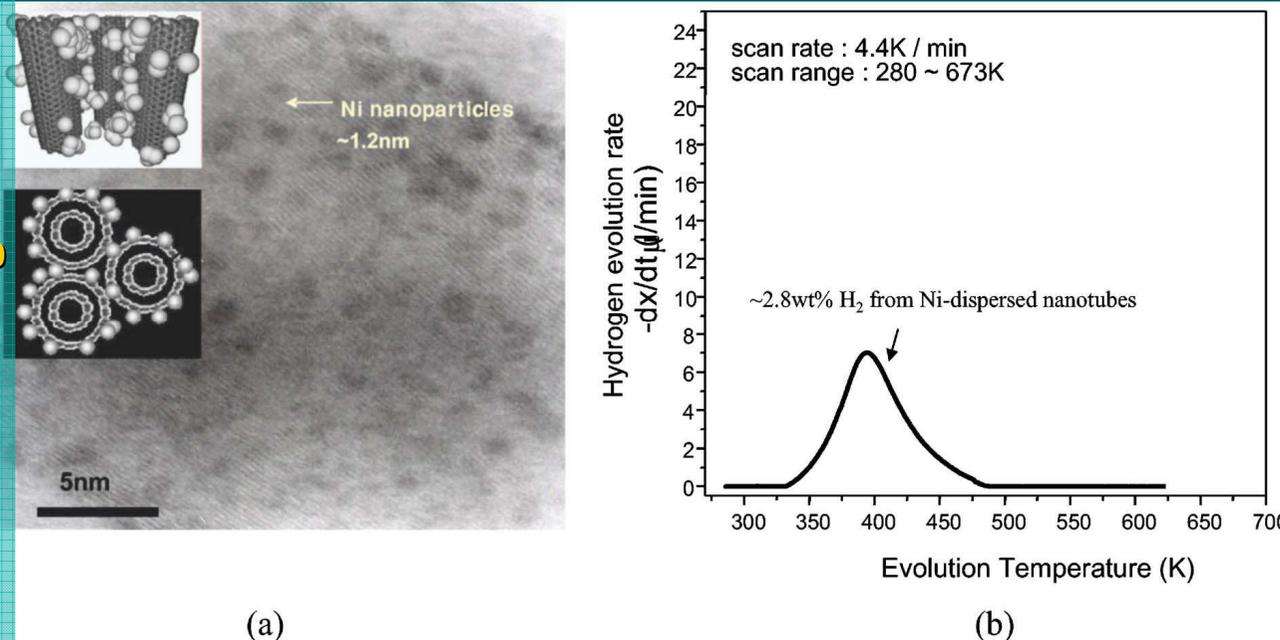
Tipo de adsorción	Energía O <sub>2</sub> (eV)	Energía TiO <sub>2</sub> (eV)
e) Hollow	-7.75	-1.55
f) Bridge	-7.78	-1.58
g) Top	-7.69	-1.49
h) Rotated Bridge	-7.64	-1.44
i) Rotated Top	-7.82	-1.62

*Tabla: Energía de enlace para O<sub>2</sub> adsorbido sobre Ti/grafeno y para TiO<sub>2</sub> adsorbido sobre grafeno.*

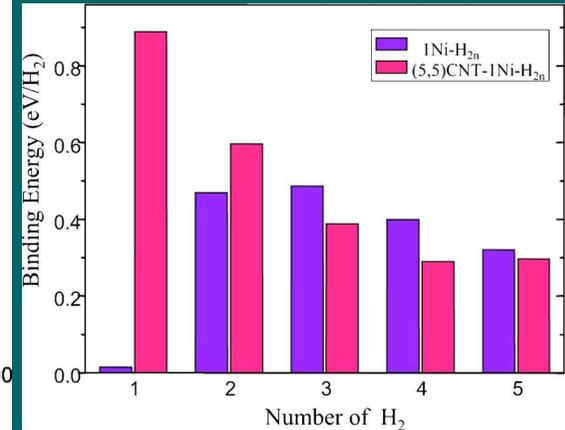
*Diferentes geometrías de equilibrio obtenidas por GC para TiO<sub>2</sub> adsorbida sobre grafeno. e-g provienen de la reacción con una molécula de O<sub>2</sub> que se aproxima en dirección vertical o cuasi-vertical Ti/grafeno. h-i corresponden a la reacción cuando la molécula de O<sub>2</sub> se aproxima en dirección paralela o cuasi paralela a la superficie.*

# Materiales carbonosos decorados con Ni

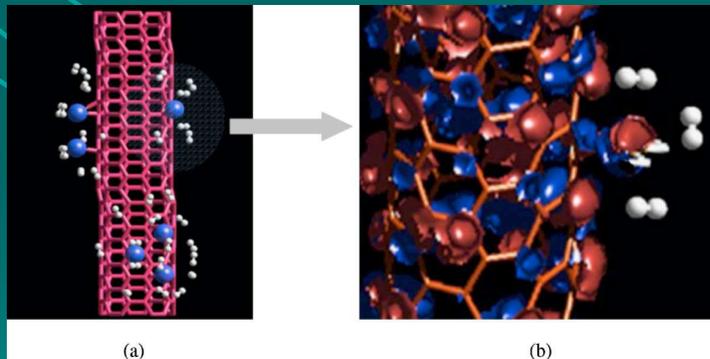
Almacenamiento de hidrógeno



(a) MWCNTs con Ni. Vistas esquemáticas de costado y desde arriba. (b) Espectro de desorción térmica de hidrógeno.



*Energías de enlace para la adsorción de  $H_2$  sobre Ni a temp. ambiente y presión atm.*



(a) Moléculas de  $H_2$  adsorbidas alrededor del Ni dispersado sobre el CNT.  
 (b) Orbitales moleculares para 5 moléculas de  $H_2$ .

# Teoría del funcional de la densidad

## Método de Cálculos DFT

- Código computacional: **SIESTA**
- Funciones Base: **NAO's**
  - Soluciones del Hamiltoniano de Kohn-Sham para los pseudoátomos aislados
  - **Doble- $\zeta$  + polarización de spin**
- Correlación e Intercambio: **GGA**
  - Funcionales Perdew-Burke-Ernzerhof (**PBE**)
- Electrones de *core*: pseudopotenciales que conservan la norma totalmente separables.
- Para el Ni: corrección no lineal a X-C para la descripción de interacciones de *e* de valencia
- Derivadas continuas de NAO's: **Potenciales de confinamiento suave**
- Mínimos locales: Técnica Gradiente Conjugado (**CG**).
- Camino de mínima energía: Método de la banda elástica (**NEB**)

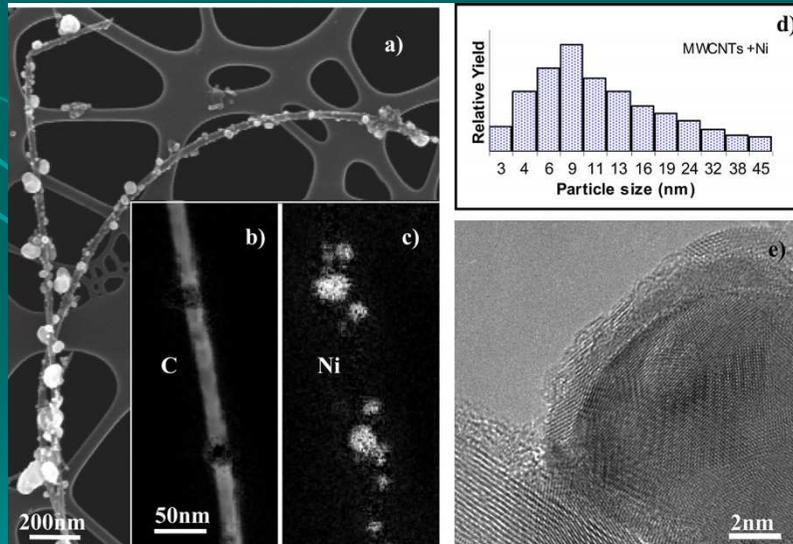
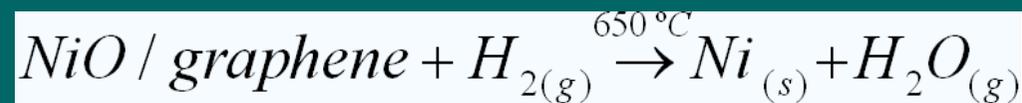
# Interferentes en el almacenamiento de H<sub>2</sub> sobre Grafeno/Ni

- Alternativa de bajo costo para decorar superficies carbonosas (método químico)

Reacción de disociación:



El óxido de Ni adsorbido sobre la superficie es reducido en atmósfera de H<sub>2</sub>:



*Caracterización de MWCNT después de la decoración con Ni. SEM (a) y TEM de alta resolución (e)*

# Interferentes en el almacenamiento de H<sub>2</sub> sobre Grafeno/Ni

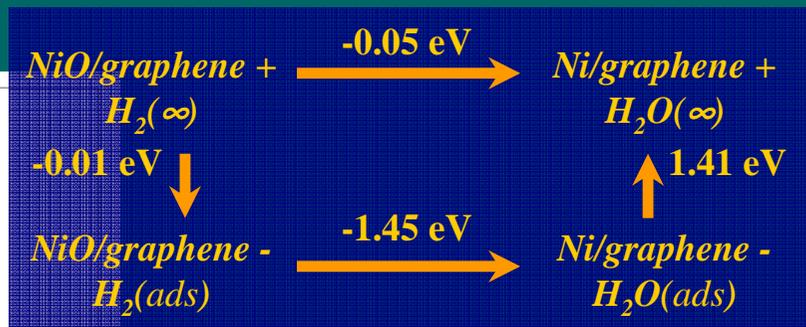
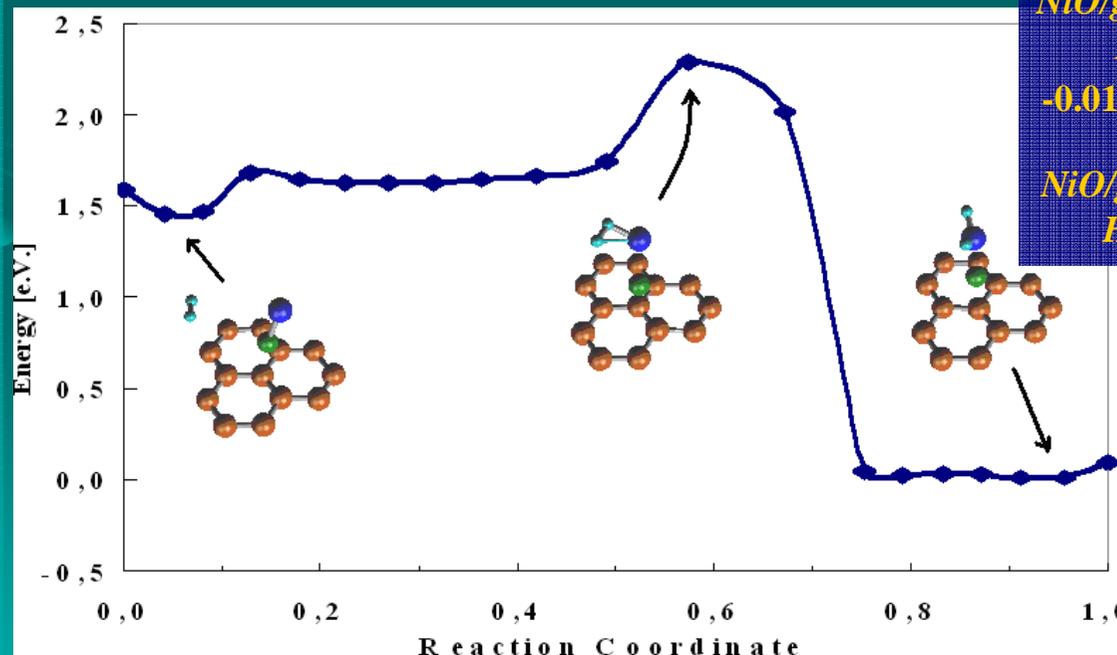
Almacenamiento de hidrógeno

Site	$E_{\text{bind}}/\text{eV}$	$\Delta E_{\text{bind}}^h/\text{eV}$	$d [\text{\AA}]$	$q_{\text{Ni}} [\text{a.u.}]$	$q_{\text{O}} [\text{a.u.}]$
Top	-0.91	0.01	2.03	0.495	-0.456
Bridge	-0.87	0.05	2.02	0.496	-0.457
Hollow	-0.92	0.0	1.84	0.446	-0.481

Energías de enlace sobre diferentes sitios y diferencias de energía relativas al sitio hollow para la adsorción de NiO sobre grafeno. Distancias a la superficie de grafeno y cargas de Mulliken de Ni y O.

Number of H <sub>2</sub> molecules	$E_{\text{bind}}/\text{H}_2 [\text{eV}]$
1	-0.01
2	-0.01
3	-0.04
4	-0.04

Energías de enlace por molécula de H<sub>2</sub> sobre grafeno/NiO



Ciclo de Born-Haber y Coordenada de reacción para la reducción de NiO a Ni.

- Barrera de activación:
  - 0,83 eV
  - ← 2,28 eV

# Interferentes en el almacenamiento de H<sub>2</sub> sobre Grafeno/Ni

Site	$E_{\text{bind}}/\text{eV}$	$\Delta E_{\text{bind}}^h/\text{eV}$	$d [\text{\AA}]$	$q_{\text{Ni}} [\text{a.u.}]$	$q_{\text{O}} [\text{a.u.}]$
Top	-0.91	0.01	2.03	0.495	-0.456
Bridge	-0.87	0.05	2.02	0.496	-0.457
Hollow	-0.92	0.0	1.84	0.446	-0.481

*Energías de enlace sobre diferentes sitios y diferencias de energía relativas al sitio hollow para la adsorción de NiO sobre grafeno. Distancias a la superficie de grafeno y cargas de Mulliken de Ni y O.*

Site	$E_{\text{bind}} [\text{eV}]$	$\Delta E_{\text{bind}}^h/\text{eV}$	$d [\text{\AA}]$	$q [\text{a.u.}]$
Top	-1.74	0.25	1.89	0.42
Bridge	-1.82	0.17	1.86	0.41
Hollow	-1.99	0.0	1.65	0.36

*Energías de enlace para la adsorción de Ni sobre distintos sitios de la lámina de grafeno.*

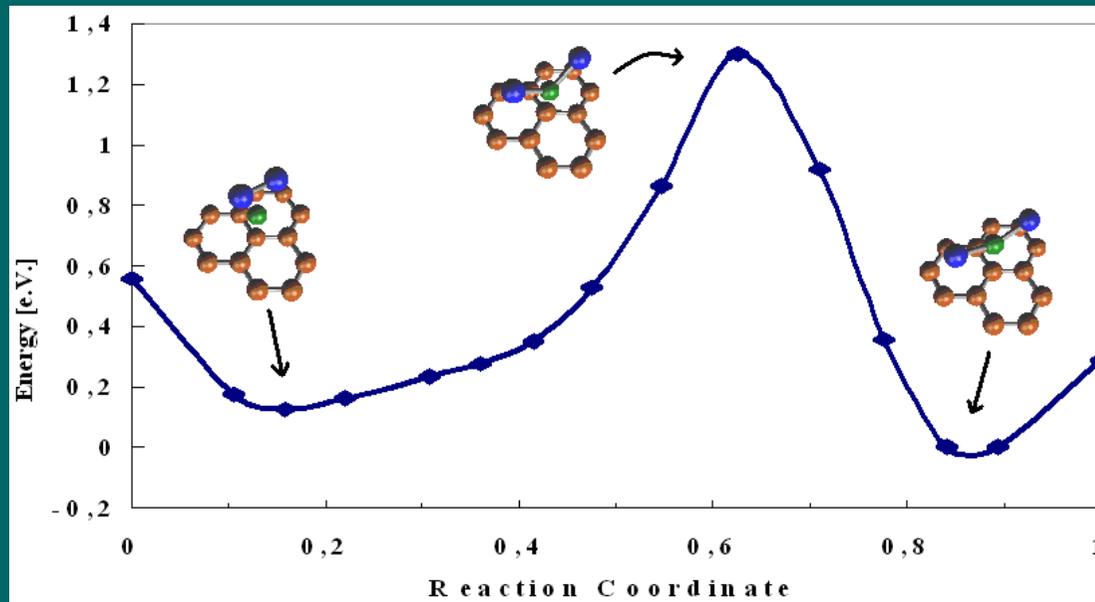
# Interferentes en el almacenamiento de H<sub>2</sub> sobre Grafeno/Ni

Almacenamiento de hidrógeno

Ni adsorbed on "hollow"				Ni adsorbed on "top"			
Number of H <sub>2</sub>	$\overline{E_{ads}}/H_2(eV)$	$E_{ads}(eV)$	Ni Charge (a.u.)	Number of H <sub>2</sub>	$\overline{E_{ads}}/H_2(eV)$	$E_{ads}(eV)$	Ni Charge (a.u.)
1	-1.21	-1.21	+0.060	1	-1.21	-1.21	+0.112
2	-0.61	-1.21	+0.042	2	-0.75	-0.75	-0.224
		-0.03				-0.75	
3	-0.42	-1.21	+0.032	3	-0.61	-0.61	-0.630
		-0.03				-0.61	
		-0.03				-0.61	
4	-0.33	-1.21	+0.006	4	-0.47	-0.61	-0.644
		-0.03				-0.61	
		-0.03				-0.61	
		-0.03				-0.33	
5	-0.26	-1.21	-0.022	5	-0.45	-0.61	-0.648
		-0.03				-0.61	
		-0.03				-0.61	
		-0.03				-0.25	
		-0.03				-0.25	

Energías de adsorción de H<sub>2</sub> para distintos números de moléculas adsorbidas (Ni adsorbido sobre top y hollow de la lámina de grafeno).

# Interferentes en el almacenamiento de H<sub>2</sub> sobre Grafeno/Ni

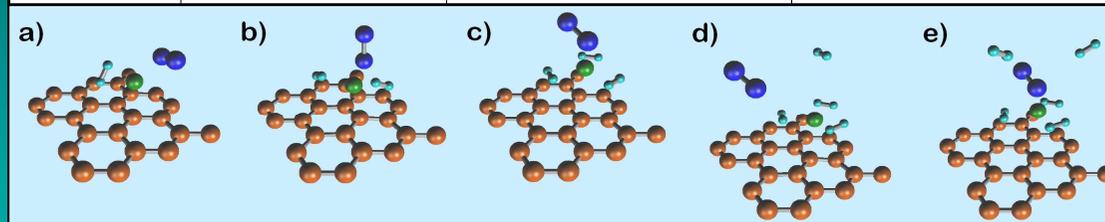


*Coordenada de reacción para la disociación de O<sub>2</sub> sobre grafeno/Ni.*

- Barrera de activación:  
 → 1,20 eV  
 ← 1,35 eV

Number of H <sub>2</sub>	$\Delta E_{dis} (eV)$	$\Delta E_{ad-H_2} / H_2 (eV)$	$\Delta E_{ad-O_2} (eV)$
1	2.40	-0.02	-2.44
2	2.09	-0.03	-2.06
3	1.78	-0.02	-1.85
4	1.74	-0.02	-1.84
5	1.69	-0.03	-1.82

*Energías de enlace para la adsorción competitiva de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> (caso Ni en top).*



$$\Delta E_{dis} = E_{O_2}(\infty) + E_{Ni,G}(n_{H_2}, 0) - E_{Ni,G}(0, 1) - n_{H_2} E_{H_2}(\infty)$$

$$\Delta E_{ad-H_2} = [E_{Ni,G}(n_{H_2}, 1) - E_{Ni,G}(0, 1) - n_{H_2} E_{H_2}(\infty)] / n_{H_2}$$

$$\Delta E_{ad-O_2} = E_{Ni,G}(n_{H_2}, 1) - E_{Ni,G}(n_{H_2}, 0) - E_{O_2}(\infty)$$

# Interferentes en el almacenamiento de H<sub>2</sub> sobre Grafeno/Ni

- El Ni se adsorbe en distintos sitios muy similares energéticamente, con pequeñas barreras de energía entre ellos.



Difunde fácilmente sobre la superficie. Esto explica el proceso de clusterización (formación de nanopartículas)

- El Ni puede coordinar hasta cinco moléculas de H<sub>2</sub> → ~3% en peso

- El oxígeno se adsorbe formando un enlace químico con el sistema grafeno/Ni, pero la disociación de la molécula de oxígeno es relativamente lenta en Ni adsorbidos.

- El agua presente en la fase gaseosa se puede adsorber fuertemente sobre los Ni adsorbidos, pero su oxidación es energéticamente desfavorable.

- La adsorción de hidrógeno ocurre sin formación de hidruros.

- La adsorción competitiva entre las moléculas de hidrógeno y oxígeno favorece fuertemente a las de oxígeno.

# Interferencia del O<sub>2</sub> en el almacenamiento de H<sub>2</sub> sobre Grafeno / metales

Almacenamiento de hidrógeno

Decorado	Sitio más estable	Energías de enlace (eV.)	Carga (a.u.)
Li	<i>Hollow</i>	-0,97	0,89
Na	<i>Hollow</i>	-0,59	0,95
K	<i>Hollow</i>	-1,28	0,84
Al	<i>Hollow</i>	-1,03	0,48
Ti	<i>Hollow</i>	-1,93	0,64
V	<i>Hollow</i>	-1,35	0,57
Ni	<i>Hollow</i>	-1,70	0,38
Cu	<i>Top</i>	-0,39	0,30
Pd	<i>Bridge</i>	-1,15	0,25
Pt	<i>Bridge</i>	-1,73	0,21

Energías de enlace y cargas de los decorados metálicos sobre los sitios de adsorción más estables de la lámina de grafeno.

Decorado	Energías de enlace (eV)	
	1 H <sub>2</sub>	1 O <sub>2</sub>
Li	-0,07	-2,92
Na	-0,02	-2,60
K	-0,04	-2,63
Al	-0,02	-2,67
Ti	-0,43	-6,17
V	-0,68	-5,58
Ni	-1,12	-3,16
Cu	-0,04	-2,69
Pd	-0,66	-2,14
Pt	-1,65	-2,35

Energías de enlace de una molécula de hidrógeno o de oxígeno sobre una lámina de grafeno decorada con distintos metales.

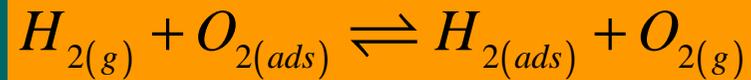
Decorado	$\Delta E_{dis}$ (eV)	$\Delta E_{ad-H_2}$ (eV)	$\Delta E_{ad-O_2}$ (eV)
Ni	2,05	-0,18	-2,23
Pd	1,48	-0,22	-1,69
Pt	0,70	-0,33	-1,03

Energía de desplazamiento de O<sub>2</sub>, energía de adsorción de H<sub>2</sub> en presencia de O<sub>2</sub>, energía de adsorción de O<sub>2</sub> sobre la superficie en presencia de H<sub>2</sub>.

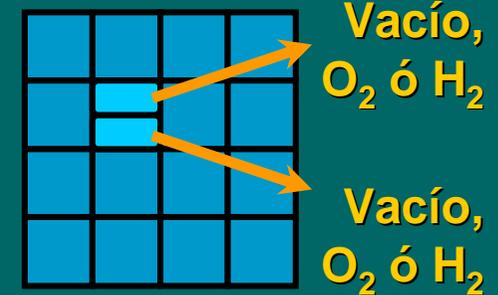
# Interferencia del O<sub>2</sub> en el almacenamiento de H<sub>2</sub> sobre Grafeno / metales

## Modelo mecánico estadístico – Adsorción competitiva entre H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>

De acuerdo a la reacción:



calculamos *cubrimiento de H<sub>2</sub>* en función de  $p_{O_2}$ .



Almacenamiento de hidrógeno

Fase GASEOSA	(gas diatómico ideal)	Fase ADSORBIDA
		<i>Ni, Pd y Pt (O<sub>2</sub>)</i>
- 3 modos traslacionales	→	- 3 modos vibracionales de molécula-rígida
- 1 modo vibracional	→	- 1 modo vibracional intermolecular
- 1 modo rotacional	→	- 2 modos vibracionales "de rotación"
<b>5 modos normales</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• rotación sobre eje paralelo a la superficie</li> <li>• rotación sobre eje perpendicular a la superficie</li> </ul>
		<b>6 modos normales</b>
		<i>PtH<sub>2</sub></i> Adherido a sup. 0,63 eV

$$\mu_{gas}(T) = \mu_{gas}^0(T) + kT \ln p_{gas}$$

# Interferencia del O<sub>2</sub> en el almacenamiento de H<sub>2</sub> sobre Grafeno / metales

Almacenamiento de hidrógeno

Funciones de partición específicas:

$$q(0,0) = 1$$

$$q(n,0) = e^{-U_{nH_2}/kT} \prod_{j=1}^6 q_{v_{jH_2}}^n$$

$$q(0,m) = e^{-U_{mO_2}/kT} \prod_{i=1}^6 q_{v_{iO_2}}^m$$

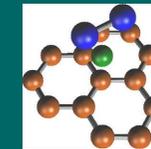
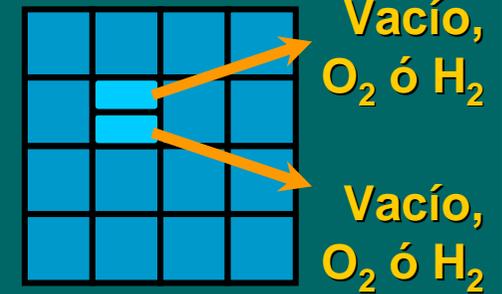
$$q(1,1) = 2 \prod_{j=1}^6 q_{v_{jH_2}} \prod_{i=1}^6 q_{v_{iO_2}} e^{-U_{H_2O_2}/kT}$$

donde

$$n, m = 1 \text{ ó } 2$$

$$q_{v_{jH_2}} = \frac{e^{-hv_{jH_2}/2kT}}{1 - e^{-hv_{jH_2}/kT}}$$

$$q_{v_{iO_2}} = \frac{e^{-hv_{iO_2}/2kT}}{1 - e^{-hv_{iO_2}/kT}}$$



Función de partición macrocanónica:

$$Q = q(0,0) + q(1,0) \lambda_{H_2} + q(0,1) \lambda_{O_2} + q(2,0) \lambda_{H_2}^2 + q(1,1) \lambda_{H_2} \lambda_{O_2} + q(0,2) \lambda_{O_2}^2$$

$$\lambda_{H_2} = e^{\mu_{H_2}/kT}, \quad \lambda_{O_2} = e^{\mu_{O_2}/kT}$$

Números medio de moléculas por nodo:

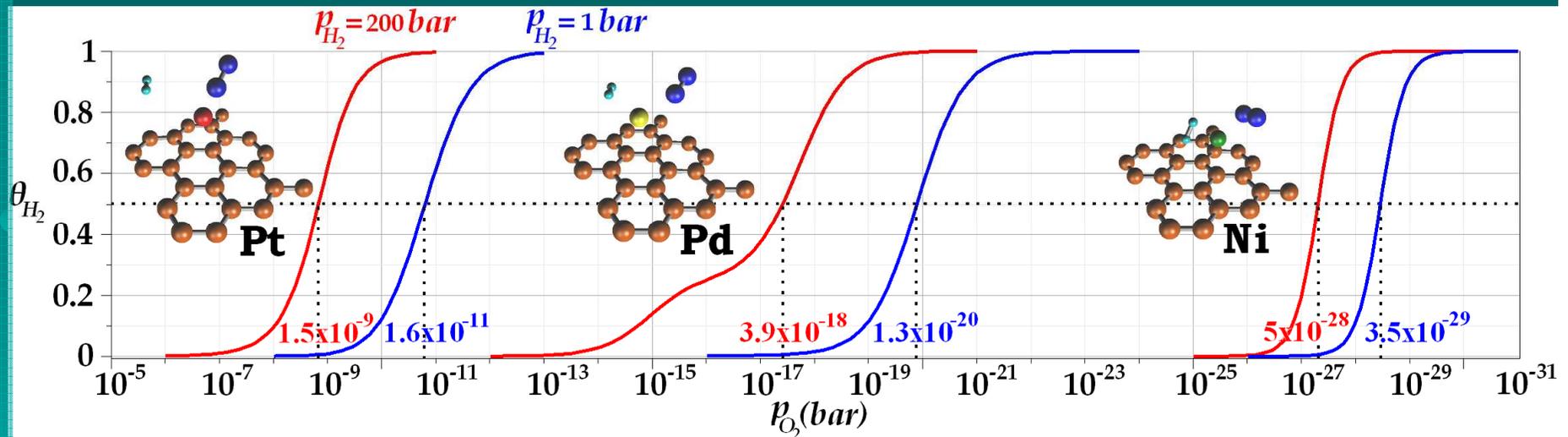
$$\bar{s}_{H_2} = \frac{q(1,0) \lambda_{H_2} + 2q(2,0) \lambda_{H_2}^2 + q(1,1) \lambda_{H_2} \lambda_{O_2}}{Q}, \quad \bar{s}_{O_2} = \frac{q(0,1) \lambda_{O_2} + 2q(0,2) \lambda_{O_2}^2 + q(1,1) \lambda_{H_2} \lambda_{O_2}}{Q}$$

# Interferencia del O<sub>2</sub> en el almacenamiento de H<sub>2</sub> sobre Grafeno / metales

Almacenamiento de hidrógeno

Decorado	Energías de enlace (eV)				
	1 H <sub>2</sub>	1 O <sub>2</sub>	2 H <sub>2</sub>	2 O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub>
Ni	-1,12	-3,16	-0,94	-5,91	-3,35
Pt	-1,65	-2,35	-1,16	-3,55	-2,68
Pd	-0,66	-2,14	-0,69	-3,15	-2,36

*Energías de adsorción de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> sobre los decorados más promisorios.*



*Grado de cubrimiento de H<sub>2</sub> en función de la presión parcial de O<sub>2</sub> para los sistemas más adecuados de decorado para almacenamiento de hidrógeno (grafeno/Pt, grafeno/Pd, grafeno/Ni).  $\theta_{H_2} = s_{H_2}/2$*

# Interferencia del O<sub>2</sub> en el almacenamiento de H<sub>2</sub> sobre Grafeno / metales

## Conclusiones y perspectivas

- Para todos los sistemas estudiados se observó que el oxígeno resulta ser un importante interferente que se adsorbe químicamente sobre los decorados metálicos bloqueando el sitio de adsorción y disminuyendo la capacidad de almacenamiento de hidrógeno



Problema fundamental a resolver para la aplicación práctica de estos materiales.

- Los decorados más promisorios para almacenar hidrógeno son Ni, Pd y Pt
- Modelo mecánico estadístico de adsorción competitiva



El Pt es el decorado más adecuado para almacenar H<sub>2</sub>, ya que a presiones parciales de O<sub>2</sub> de aproximadamente 10<sup>-9</sup> atm. existe un equilibrio termodinámico sin necesidad de aumentar considerablemente la presión de H<sub>2</sub>.

- En el caso del Ni (el más ligero y de bajo costo), se podría aumentar su eficiencia restringiendo el acceso de O<sub>2</sub>, con algún material polimérico o con el diseño de un material donde se optimice la geometría de poros.

**Gracias por la atención!**



# ***ANEXO:*** **Teoría del funcional de la densidad**

# Teoría del funcional de la densidad

$$\sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\mathbf{r}_i) \right) \phi + \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \phi = E \phi$$

## Teorema I de Hohenberg-Kohn:

En el caso del estado fundamental no degenerado  $|g \rangle$ , la energía del estado fundamental del gas de electrones no homogéneo es un funcional de la densidad del estado electrónico:  $E_0[n(\mathbf{r})]$ .

## Teorema II de Hohenberg-Kohn:

Para un estado fundamental no degenerado  $|g \rangle$ , el funcional de la energía  $E_0[n(\mathbf{r})]$  toma su valor mínimo ante una variación de  $n(\mathbf{r})$  para la densidad electrónica:

$$n(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int g^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N$$

calculada a partir de la función de onda del estado fundamental.

# Teoría del funcional de la densidad

## PROBLEMA:

El Teorema de Hohenberg-Kohn sólo prueba la **EXISTENCIA** de un funcional energía  $E_0[n(\mathbf{r})]$  pero no me dice **CÓMO ES** o **CÓMO PUEDE SER ENCONTRADO**.

Lo que si tenemos es la forma exacta del funcional:

$$E_0 = \int \cdots \int \phi_0^* - \frac{1}{2} \nabla^2 \phi_0 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N + \int \cdots \int \sum_{i \neq j} \sum_j \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \phi_0^* \phi_0 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})$$

$$E_0[n] = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + F[n] \quad \text{con } F[n] = \langle g | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | g \rangle$$

$$E_0[n] = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + T_s[n] + \frac{1}{2} \int_V \int_V \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n]$$

Energía cinética de un gas de electrones no interactuantes con densidad  $n(\mathbf{r})$ .

Energía de Hartree

No sabemos!!

$$\int_V \int_V \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' = \int_V v_H[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad v_H[n(\mathbf{r})] = \int_V \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

# Teoría del funcional de la densidad

Con el Teorema II determinamos la energía cinética  $T_s[n]$  con la condición de conservación del número de electrones:

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left[ E_0[n] - \mu \int_V n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + v_H[n(\mathbf{r})] + v_{xc}[n(\mathbf{r})] - \mu = 0$$

$$v_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$$

$$\text{Condición: } N = \int_V n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Si consideramos otro sistema que corresponde a electrones no interactuantes que se mueven en un potencial  $U[n(\mathbf{r})]$ :

$$U(n(\mathbf{r})) = v(\mathbf{r}) + v_H[n(\mathbf{r})] + v_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Densidad electrónica que minimiza  $E_0[n]$  del sistema interactuante

Podemos calcular sus propiedades:

$$\sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + U(\mathbf{r}) \right) \zeta = \tilde{E} \zeta$$

# Teoría del funcional de la densidad

Se puede obtener la energía del estado fundamental y la densidad electrónica:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right)\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$$

$$\tilde{E}_0 = \sum_i^{\infty} \varepsilon_i$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\infty} |\psi(\mathbf{r})_i|^2$$

Este sistema, aunque diferente energéticamente, tiene **LA MISMA DENSIDAD ELECTRÓNICA** del sistema real (interactuante)

$$\tilde{E} = T_s[n] + \int_V d\mathbf{r} [v(\mathbf{r}) + v_H[n(\mathbf{r})] + v_{xc}[n(\mathbf{r})]] \quad n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\infty} \varepsilon_i$$

$$T_s[n] = \sum_i^{\infty} \varepsilon_i - \int_V d\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) - \int_V d\mathbf{r} v_H[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r}) - \int_V d\mathbf{r} v_{xc}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})$$

$$E_0[n] = \sum_i^{\infty} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int_V \int_V \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int_V d\mathbf{r} v_{xc}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n]$$

Energía del sistema interactuante

# Teoría del funcional de la densidad

## Ecuaciones de Kohn-Sham

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + v_H[n(\mathbf{r})] + v_{xc}[n(\mathbf{r})] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{oc} |\psi(\mathbf{r})_i|^2$$

# Teoría del funcional de la densidad

## Función de correlación-intercambio

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int_V \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$v_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) + \frac{d\varepsilon_{xc}(n)}{dn}n(\mathbf{r})$$

$$\varepsilon_x(n) = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}$$

Intercambio

$$\varepsilon_c(n) = -\frac{0.056n^{4/3}}{0.079 + n^{1/3}}$$

Correlación (Wigner)

$$\varepsilon_c(n) = \begin{cases} -0.2864(1 + 1.0529\sqrt{rs} + 0.3334 rs)^{-1} & \text{para } rs \geq 1 \\ -0.0960 + 0.0622 \ln rs - 0.0232 rs + 0.0040 rs \ln rs & \text{para } rs < 1 \end{cases}$$

Correlación (Ceperley-Alder)

# Teoría del funcional de la densidad

En nuestros sistemas:

- Código computacional: **SIESTA**
- Funciones Base: **NAO's**
  - Soluciones del Hamiltoniano de Kohn-Sham para los pseudoátomos aislados
  - **Doble- $\zeta$  + polarización de spin**
- Correlación e Intercambio: **GGA**
  - Funcionales Perdew-Burke-Ernzerhof (**PBE**)
- Electrones de *core*: pseudopotenciales que conservan la norma totalmente separables.
- Para el Ni: corrección no lineal a X-C para la descripción de interacciones de *e* de valencia
- Derivadas continuas de NAO's: **Potenciales de confinamiento suave**
- Mínimos locales: Técnica Gradiente Conjugado (**CG**).
- Caminos de mínima energía: Método de la banda elástica (**NEB**)