



Universidad de Buenos Aires  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
Departamento de Física

Tesis de Licenciatura

# Propiedades estructurales y electrónicas de hidróxidos dobles laminares basados en níquel-hierro

María Soledad Arena

Directora:  
Dra. Valeria Ferrari

Codirector:  
Dr. Diego Hunt

Ciudad Autónoma de Buenos Aires  
2025



**TEMA:** Propiedades estructurales y electrónicas de hidróxidos dobles laminares basados en níquel-hierro

**ALUMNO:** María Soledad Arena

**LU:** 381/04

**LUGAR DE TRABAJO:** Departamento de Física de la Materia Condensada, GIyA,  
Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica

**DIRECTORA:** Dra. Valeria Ferrari

**CO-DIRECTOR:** Dr. Diego Hunt

**FECHA DE INICIACIÓN:** Septiembre 2023

**FECHA DE FINALIZACIÓN:**

**FECHA DE EXAMEN:**

**INFORME FINAL APROBADO POR:**

---

*Autor*

---

*Jurado*

---

*Director*

---

*Jurado*

---

*Profesor de Tesis de Licenciatura*

---

*Jurado*



# Propiedades estructurales y electrónicas de hidróxidos dobles laminares basados en níquel-hierro

## *Resumen*

En este trabajo se presenta un estudio teórico basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, del inglés: *Density Functional Theory*) acerca de las propiedades estructurales y electrónicas de materiales laminares hidroxilados. El sistema estudiado, perteneciente a la familia de los hidróxidos dobles laminares (LDH, del inglés: *Layered Double Hydroxides*) corresponde a un tipo de LDH basado en níquel-hierro (LDH-NiFe). En estos sistemas coexisten un metal con estado de oxidación +2 ( $\text{Ni}^{+2}$ ) en un entorno octaédrico de grupos OH y un metal con estado de oxidación +3 ( $\text{Fe}^{+3}$ ) en el mismo entorno, los cuales conforman la estructura básica de las láminas.

Se realizó un exhaustivo análisis estructural y una descripción detallada de las propiedades electrónicas de este sistema dentro del marco de DFT, contrastando los resultados obtenidos con mediciones experimentales. Además, debido a la naturaleza de los electrones *d* en este tipo de compuestos, fue necesario incorporar efectos de correlación electrónica utilizando la extensión de Hubbard (DFT+U). Con esta metodología se ha logrado reproducir satisfactoriamente las propiedades estructurales y electrónicas de este material.

Adicionalmente, se estudió el efecto de la funcionalización química del LDH-NiFe mediante una molécula orgánica llamada Tris, unida covalentemente a la lámina del LDH-NiFe. Se evaluó el impacto de dicha funcionalización en las propiedades estructurales, contrastando nuestros resultados con los obtenidos a partir de medidas de Difracción de Rayos X y Espectroscopía Infrarroja. La funcionalización provocó un cambio en las propiedades electrónicas que se evidencia en una reducción del *band gap* respecto al LDH-NiFe sin funcionalizar.

Finalmente, es importante señalar que, aunque los resultados de la presente Tesis son de naturaleza teórica, las mediciones experimentales realizadas por nuestro grupo colaborador del Instituto de Ciencia Molecular (ICMol) de la Universidad de Valencia en España, han permitido contrastar dichos resultados con los obtenidos mediante DFT+U, lo cual da sustento y validez a las conclusiones presentadas en esta Tesis.



# **Structural and electronic properties of layered double hydroxides based on Nickel-Iron**

## ***Abstract***

This work presents a theoretical study based on Density Functional Theory (DFT) on the structural and electronic properties of hydroxylated layered materials. The system studied, belonging to the family of layered double hydroxides (LDH), corresponds to a type of LDH based on nickel-iron (LDH-NiFe). In these systems, the basic structure of the layers are formed by a metal with oxidation state +2 ( $\text{Ni}^{+2}$ ) which coexists with a metal with oxidation state +3 ( $\text{Fe}^{+3}$ ), each of these metals being in an octahedral environment of OH groups.

A thorough structural analysis and a detailed description of the electronic properties of this system were performed within the framework of DFT, comparing the results obtained with experimental measurements. Furthermore, due to the nature of the  $d$  electrons in this kind of compounds, it was necessary to incorporate electron correlation effects using the Hubbard correction (DFT+U). With this methodology we have managed to successfully reproduce the structural and electronic properties of this material.

Additionally, the effect of chemical functionalization of LDH-NiFe using an organic molecule called Tris, which is covalently bonded to the LDH-NiFe layer, was studied. The impact of this functionalization on the structural properties was evaluated by comparing our results with those obtained from X-ray diffraction and infrared spectroscopy measurements. We found that functionalizing this material caused a change in the electronic properties, evidenced by a reduction of the band gap compared to what happens with the non-functionalized LDH-NiFe.

Finally, it is important to note that, although the results of this Thesis are theoretical in nature, the experimental measurements carried out by our collaborating group at the Institute of Molecular Science (ICMol) of the University of Valencia in Spain, have allowed us to contrast these results with those obtained using DFT+U, which provides support and validates the conclusions presented in this Thesis.



# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>VII</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Marco Teórico y Metodología</b>	<b>9</b>
2.1. Marco Teórico . . . . .	9
2.2. Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	11
2.2.1. Extensión a sistemas con polarización de espín . . . . .	14
2.2.2. Teoría del Funcional de la Densidad para sistemas fuertemente correlacionados: DFT+U . . . . .	16
2.3. Mecánica Cuántica en sistemas extendidos . . . . .	18
2.3.1. Periodicidad y Red de Bravais . . . . .	19
2.3.2. Pseudopotenciales . . . . .	22
2.3.3. Ondas planas como funciones base . . . . .	24
2.3.4. Implementación DFT combinando pseudopotenciales y ondas planas	26
2.4. Aspectos Metodológicos . . . . .	27
<b>3. Propiedades estructurales y electrónicas de hidróxidos dobles laminares basados en Ni-Fe</b>	<b>31</b>
3.1. Simulaciones DFT aplicadas al sistema LDH-NiFe . . . . .	31
3.1.1. Introducción . . . . .	31
3.1.2. Parámetros de convergencia para los cálculos . . . . .	32
3.1.3. Propiedades estructurales . . . . .	33
3.1.4. Estructura Electrónica . . . . .	43
3.2. Simulaciones DFT+U para el sistema LDH-NiFe . . . . .	51
3.2.1. Propiedades estructurales . . . . .	51
3.2.2. Estructura Electrónica . . . . .	53
<b>4. Propiedades estructurales y electrónicas de hidróxidos dobles laminares de Ni-Fe funcionalizados químicamente</b>	<b>59</b>
4.1. Introducción . . . . .	59
4.2. Aspectos estructurales de la molécula Tris . . . . .	59
4.3. Funcionalización de las láminas de LDH-NiFe con la molécula Tris . . . . .	60
4.4. Simulaciones DFT+U aplicadas al sistema LDH-NiFe funcionalizado con Tris . . . . .	61
4.5. Funcionalización de las láminas LDH-NiFe con dos moléculas de Tris . . . . .	64

4.6. Efecto de la funcionalización con Tris en la estructura electrónica del material	68
<b>5. Conclusiones</b>	<b>71</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>73</b>

# Capítulo 1

## Introducción

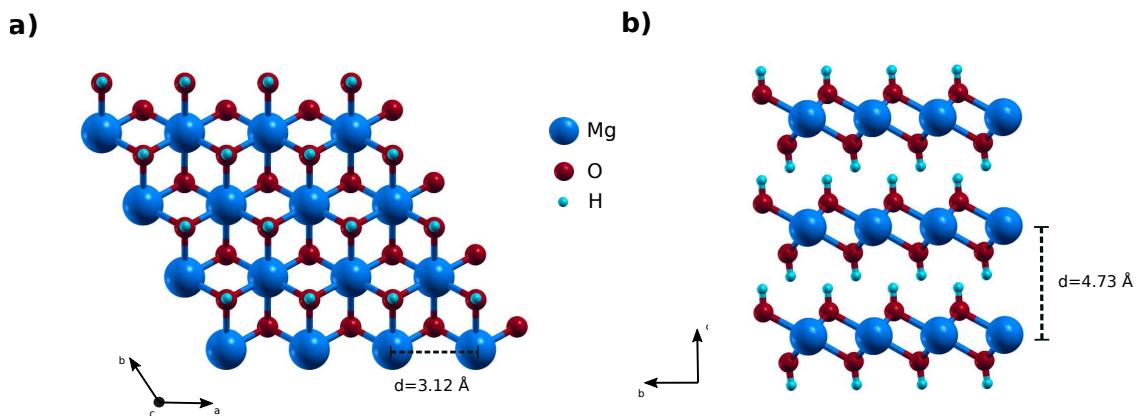
En los últimos años, los denominados materiales laminares han cobrado gran relevancia, tanto en ciencia básica como en aplicaciones, debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, derivadas del hecho de presentar una estructura estratificada. Estos materiales están constituidos por arreglos atómicos bidimensionales, dentro de los cuales los átomos se encuentran unidos en forma covalente. Estas estructuras bidimensionales se disponen en el espacio en forma apilada y, en la dirección perpendicular al plano de las láminas, los átomos interactúan mediante fuerzas de van der Waals o dispersivas, formando de esta manera estructuras tridimensionales [1, 2, 3, 4]. Es por esta razón que estos compuestos también suelen denominarse materiales tipo van der Waals [5].

Partiendo de estos materiales laminares tridimensionales, es posible obtener láminas bidimensionales, utilizando métodos físicos de exfoliación mecánica, o a partir de métodos químicos de delaminación [6, 7]. Esos procesos permiten obtener láminas aisladas del grosor de unos pocos angstroms, como ocurre en el caso del grafeno, en la molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) o en el nitruro de boro hexagonal (h-BN). Esta posibilidad ha impulsado aplicaciones de este tipo de compuestos en dispositivos integrados en sistemas tan diversos como superconductores [8], celdas para fotoconducción [9], y en nanoestructuras magneto-ópticas [10, 11].

Dentro de la familia de los materiales laminares, los hidróxidos cristalinos laminares constituyen un pujante campo de investigación tanto en ciencia de materiales como en física y química del estado sólido. La anisotropía estructural que presentan les confiere un abanico de propiedades químicas y físicas muy particulares, entre las cuales podemos citar: confinamiento de carga, tanto en las láminas como en el espacio interlaminar, disponibilidad de cavidades nanométricas de volumen variable, respuesta mecánica al solvente, así como también la presencia de solventes confinados y contraiones entre sus láminas.

[12, 13]. Además, estas estructuras pueden ser potencialmente empleadas como alternativas dieléctricas en nanoelectrónica o como materiales electroactivos, investigaciones que constituyen un campo aún poco explorado, tanto desde el punto de vista experimental como teórico [14].

La estructura fundamental de los hidróxidos cristalinos laminares es del tipo brúcítica<sup>1</sup> también llamada tipo  $\beta$ , cuya fórmula química es  $M(OH)_2$ , siendo  $M$  un metal con estado de oxidación +2. La Figura 1.1 muestra, a modo de ejemplo, la estructura cristalina del compuesto llamado hidróxido de magnesio cuya fórmula química es  $Mg(OH)_2$ .



**Figura 1.1:** Estructura cristalina de hidróxido de magnesio, que es un ejemplo típico de hidróxidos cristalinos laminares. a) Vista superior de la estructura, evidenciando una de las capas bidimensionales que la compone. b) Vista de costado mostrando la estructura de capas apiladas que conforman la estructura tridimensional. Se muestran las distancias interatómicas entre metales tanto dentro de la capa bidimensional como entre láminas. Las esferas representan los diferentes átomos de la estructura, según lo indicado en la leyenda.

La estructura consiste en un empaquetamiento hexagonal compacto de oxihidrilos ( $OH$ ) donde todos los huecos octaédricos se encuentran ocupados por iones  $M^{+2}$  conformando la estructura básica de las láminas (ver Figura 1.1). De esta manera, existe un plano de oxihidrilos tanto por encima como por debajo del plano formado por los iones  $M^{+2}$ , cuya disposición entre láminas maximiza las interacciones dispersivas y puente de hidrógeno, que son las responsables de la estabilidad del sólido [15, 16]. En este tipo de estructuras cristalinas, cada metal  $M^{+2}$  posee un entorno de coordinación octaédrico, con 6 grupos  $OH$  como primeros vecinos. La distancia  $M^{+2}-M^{+2}$  dentro de la lámina y entre láminas, varía según la identidad de  $M^{+2}$ , con valores característicos en un rango de 3,1-3,2 Å y de 4,3-4,8 Å, respectivamente [17, 18].

<sup>1</sup>La denominación **brúcita** hace referencia a la estructura del mineral hidróxido de magnesio,  $Mg(OH)_2$ . Este mineral, descubierto en 1824, ha sido nombrado en honor al mineralogista Archibald Bruce, que fue el primero en describir la estructura.

En esta Tesis trabajaremos con un tipo de hidróxidos cristalinos laminares denominados Hidróxidos Dobles Laminares (LDH, del inglés: *Layered Double Hydroxides*). En lo que sigue, realizamos una descripción detallada de su estructura.

## Hidróxidos Dobles Laminares

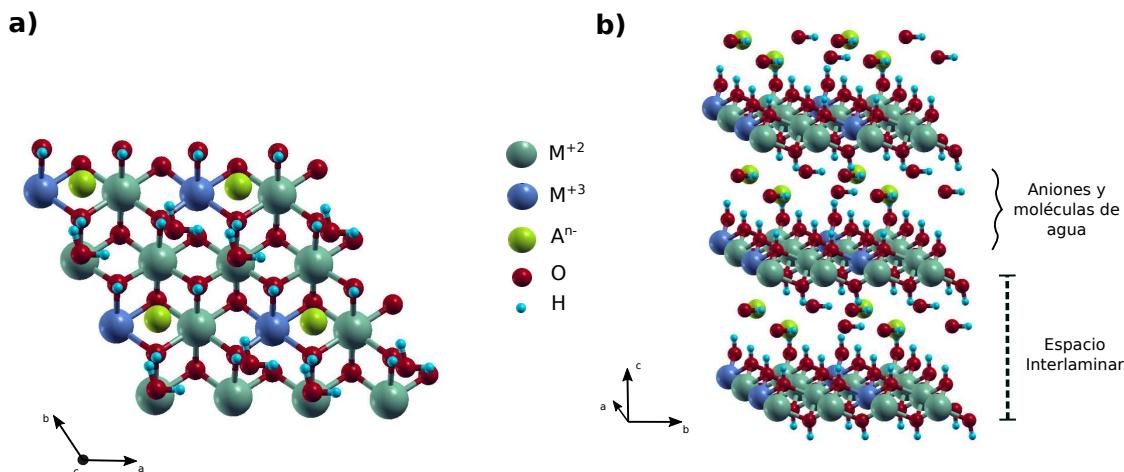
Los LDH consisten en láminas inorgánicas positivas que resultan de la sustitución iso-mórfica de una fracción de  $M^{+2}$  de una lámina brucítica por  $M^{+3}$ , intercalándose aniones y moléculas de agua dentro del espacio interlaminar para compensar el exceso de carga (ver Figura 1.2). Su fórmula química general puede representarse como,



En la Ec. (1.1),  $M^{2+}$  representa un catión metálico divalente (que puede ser  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ),  $M^{3+}$  representa un catión metálico trivalente (como por ejemplo  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ), y  $x$  es la fracción molar del catión trivalente dada por la relación  $x = \frac{N_{M^{+3}}}{N_{M^{+2}} + N_{M^{+3}}}$ , siendo  $N_{M^{+3}}$  y  $N_{M^{+2}}$  el número de cationes trivalentes y divalentes, respectivamente. Los valores típicos de la fracción molar oscilan entre 0,2-0,3 [19, 20, 21] y su magnitud determina la densidad de carga de la lámina 2D.  $m$  es la cantidad de moléculas de agua presentes en el espacio interlaminar [22] y  $A^{n-}$  representa el anión interlaminar (típicamente:  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ) quienes compensan la carga positiva presente en las láminas. Las moléculas de agua se encuentran enlazadas débilmente, por lo que se pueden eliminar en forma reversible mediante procesos activados térmicamente [23]. Una consecuencia directa de la existencia de contraiones y moléculas de agua dentro del espacio interlaminar es el incremento de la distancia entre láminas, con respecto a la distancia en una estructura brucítica típica.

En los últimos años, los materiales bidimensionales han atraído una atención considerable debido a sus notables propiedades, tales como una elevada área superficial, una alta actividad catalítica, así como características electrónicas y ópticas susceptibles de ser modificadas [24, 25, 26]. En este contexto, los LDH se han consolidado como candidatos prometedores para diversas aplicaciones, entre las que se incluyen catálisis heterogénea, sensores, magnetismo, así como también dispositivos relativos al almacenamiento y la conversión de energía[27].

Entre las diferentes composiciones de los LDH, aquellos basados en  $Ni^{+2}$  y  $Fe^{+3}$  (LDH-NiFe) han sido ampliamente estudiados por su potencial como electrocatalizadores en la reacción de evolución de oxígeno, paso crítico en diversos procesos electroquímicos, en el proceso de *water splitting* del agua para la producción de hidrógeno, y en tecnologías



**Figura 1.2:** Representación estructural de los Hidróxidos Dobles Laminares (LDH).  
 a) Vista superior de la estructura, evidenciando la capa bidimensional que la compone.  
 b) Vista lateral de las capas apiladas que conforman la estructura, mostrando el espacio interlaminar que se encuentra compuesto por aniones y moléculas de agua. La leyenda representa los diferentes átomos: cationes divalentes ( $M^{2+}$ ), cationes trivalentes ( $M^{3+}$ ), aniones ( $A^n-$ ), oxígeno ( $O$ ) e hidrógeno ( $H$ ).

aplicadas a baterías recargables metal-aire [28, 29]. La modificación y optimización de los LDH-NiFe no solo permite mejorar su desempeño en aplicaciones fisicoquímicas, sino que también abre nuevas posibilidades para el diseño de materiales avanzados con propiedades ajustables a nivel estructural y funcional. En este contexto, la *funcionalización química* de los LDH-NiFe representa una estrategia eficaz para modular las propiedades físicas, superficiales y químicas de este tipo de materiales, facilitando la posibilidad de diseñar nuevas heteroestructuras. Este proceso se presenta como una técnica atractiva para modificar las superficies y alterar las propiedades estructurales y electrónicas de un LDH, mediante la unión de moléculas orgánicas a través de enlaces covalentes, fuertes y estables. Dentro de estas últimas encontramos el Tris(hidroximetil)aminometano (Tris) que es una molécula orgánica que contiene tres grupos hidroxilo y un grupo amina primaria. Esta molécula ha sido empleada con éxito recientemente en la funcionalización covalente de diversos materiales laminares, como el óxido de grafeno [30], los dicalcogenuros de metales de transición y las estructuras brucíticas de varios cationes  $M^{+2}$ , como  $Ni^{+2}$  y  $Co^{+2}$  y otros compuestos relacionados [31, 32, 33].

## Objetivos y Estructura de la Tesis

En lo que sigue describimos brevemente el propósito principal de la presente Tesis de Licenciatura y detallamos su estructura organizada en los diferentes capítulos.

El propósito de esta Tesis ha sido abordar, mediante un estudio teórico empleando cálculos de primeros principios basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), el

estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de hidróxidos dobles laminares basados en  $Ni^{+2}$  y  $Fe^{+3}$  o sistemas LDH-NiFe.

Iniciamos la Tesis con el presente Capítulo introductorio en el cual hemos presentado la motivación de nuestro estudio y hemos descripto los materiales a estudiar. En el Capítulo 2 detallamos los fundamentos teóricos y el formalismo asociado a los métodos empleados para realizar los cálculos DFT utilizados en esta Tesis.

En el Capítulo 3 presentamos un estudio basado en DFT, tanto bajo su forma pura como también usando DFT corregida por el parámetro de Hubbard U (en la llamada aproximación DFT+U). En ese capítulo nos enfocamos principalmente en las propiedades estructurales y electrónicas del sistema LDH-NiFe.

En el Capítulo 4 evaluamos cómo se modifican las propiedades electrónicas y estructurales del sistema LDH-NiFe estudiado previamente, considerando la funcionalización química de sus láminas bidimensionales, empleando Tris como molécula orgánica.

Finalmente, en el Capítulo 5 presentamos las principales conclusiones a las que arribamos a partir del análisis del trabajo realizado en esta Tesis.

## Referencias

- [1] T. Björkman, A. Gulans, A. V. Krasheninnikov y R. M. Nieminen. En: *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012), pág. 235502.
- [2] M.B. Kruger, Q. Williams y R. Jeanloz. En: *J. Chem. Phys.* 91 (1989), pág. 5910.
- [3] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho y A. H. Castro Neto. En: *Science* 353.6298 (2016), aac9439.
- [4] W. Zhang, Q. Wang, Y. Chen, Z. Wang y A. Wee. En: *2D Mater* 3 (2016), pág. 02201.
- [5] M. Lemme amd L. Li, T. Palacios y F. Schwierz. En: *MRS Bull.* 39 (2014), pág. 711.
- [6] J. N. Coleman1, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin y V. Nicolosi. En: *Science* 331 (2011), págs. 568-571.
- [7] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano y J. N. Coleman. En: *Science* 340 (2013), pág. 6139.
- [8] Y. Saito, T. Nojima e Y. Iwasa. En: *Nature Reviews Materials* 2 (2017), págs. 1-17.
- [9] T. Yui, Y. Kobayashi, Y. Yamada, T. Tsuchino, K. Yano, T. Kajino, Y. Fukushima, T. Torimoto, H. Inoue y K. Takagi. En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006), pág. 4585.
- [10] M. Osada, M. Itose, Y. Ebina, K. Ono, S. Ueda, K. Kobayashi y T. Sasaki. En: *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008), pág. 253110.
- [11] G. Wang, L. Bouet, M. Glazov, T. Amand, E. Ivchenko, E. Palleaua, X. Marie y B. Urbaszek. En: *2D Mater* 2 (2015), pág. 034002.
- [12] J.R. Neilson, B.C. Melot, D.P. Shoemaker, J.A. Kurzman, R. Seshadri y D.E. Morse. En: *Phys. Rev. B* 83 (2011), pág. 094418.
- [13] En: *J. Mater. Chem.* 19 (17 2009), págs. 2453-2456.
- [14] Minoru Osada y Takayoshi Sasaki. En: *Advanced Materials* 24.2 (2012), págs. 210-228.
- [15] M. Catti, G. Ferraris, G. Hull, K. Leinenweber y A. Pavese. En: *Phys Chem Miner* 22 (1995), pág. 200.
- [16] J. Parise, D. Weidner, K. Tan y R. von Dreele. En: *American Mineralogist* 79 (1994), pág. 193.
- [17] P. Hermet, L. Gourrier, J.-L. Bantignies, D. Ravot, T. Michel, S. Deabate, P. Boulet y F. Henn. En: *Phys. Rev. B* 84 (23 dic. de 2011), pág. 235211.
- [18] Ch. Mockenhaupt, Th. Zeiske y H.D. Lutz. En: *Journal of Molecular Structure* 443.1 (1998), págs. 191-196. ISSN: 0022-2860.

- [19] Marta Ramos Gracia. Proyecto Fin de Carrera / Trabajo Fin de Grado. E.T.S.I. Industriales, Universidad Politécnica de Madrid (UPM), 2018.
- [20] David R. Martínez y Gregorio G. Carbajal. En: *Avances en Química* 7.1 (2012), págs. 87-99.
- [21] Maria Richetta Roberto Pizzoferrato. *Layered Double Hydroxides (LDHs)*. MDPI, 2021. ISBN: 978-3-0365-0477-3.
- [22] P. I. R. Moraes, S. R. Tavares, V. S. Vaiss y A. A. Leitão. En: *J. Phys. Chem. C* 120.18 (2016), págs. 9965-9974.
- [23] Matías Jobbággy. Tesis Doctoral. Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, 2003.
- [24] Gabriele Centi y Siglinda Perathoner. En: *Microporous and Mesoporous Materials* 107.1 (2008), págs. 3-15.
- [25] Dinh Loc Duong, Seok Joon Yun y Young Hee Lee. En: *ACS Nano* 11.12 (2017), págs. 11803-11830.
- [26] Humberto Rodríguez Gutiérrez. En: *ACS Applied Nano Materials* 3.7 (2020), págs. 6134-6139.
- [27] David G. Evans X. Duan. *Layered Double Hydroxides*. Springer Berlin, Heidelberg, 12 February 2010.
- [28] Fabio Dionigi y Peter Strasser. En: *Advanced Energy Materials* 6.23 (2016), pág. 1600621.
- [29] Ming Gong, Yanguang Li, Hailiang Wang, Yongye Liang, Justin Z. Wu, Jigang Zhou, Jian Wang, Tom Regier, Fei Wei y Hongjie Dai. En: *Journal of the American Chemical Society* 135.23 (2013), págs. 8452-8455.
- [30] Xue Jiang, Guolin Lu, Xiaoyu Huang, Yu Li, Fangqi Cao, Hong Chen y Wenbin Liu. En: *Nanomaterials* 9 (feb. de 2019), pág. 207.
- [31] Eduardo B. Ferreira, Marco Gibaldi, Ryuki Okada, Yoshiyuki Kuroda, Shigenori Mitsushima y Gregory Jerkiewicz. En: *Langmuir* 39.23 (2023), págs. 8163-8175.
- [32] Keisuke Muramatsu, Shiori Hayashi, Yoshiyuki Kuroda, Yuya Oka, Hiroaki Wada, Atsushi Shimojima y Kazuyuki Kuroda. En: *Inorganic Chemistry* 59.9 (2020), págs. 6110-6119.
- [33] Yoshiyuki Kuroda, Takeshi Nishimoto y Shigenori Mitsushima. En: *Electrochimica Acta* 323 (2019), pág. 134812. ISSN: 0013-4686.



## Capítulo 2

# Marco Teórico y Metodología

### 2.1. Marco Teórico

La comprensión de los fenómenos naturales mediante modelos matemáticos es uno de los desafíos más fascinantes de la Ciencia. Mientras que el comportamiento del mundo macroscópico puede describirse con precisión mediante la Mecánica Clásica —que estudia cuerpos masivos a velocidades mucho menores que la de la luz en el vacío—, el mundo a escala atómica revela dinámicas complejas y sorprendentes. Esta particularidad que ocurre a nivel microscópico despierta un profundo interés, ya que permite explorar con detalle tanto fenómenos químicos como físicos, ampliando nuestra comprensión de la naturaleza [1].

A escala atómica, cualquier objeto que nos rodea representa un ensamblaje de núcleos y electrones interactuando a través de fuerzas Coulombicas. La descripción de las propiedades físicas de tales objetos resulta de resolver lo que en física se denomina un problema de muchos cuerpos, esto es, sistemas microscópicos compuestos por un gran número de partículas en constante interacción.

En general, el punto de partida de un problema de estructura electrónica implica la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}_{tot}\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) = E_n\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) \quad (2.1)$$

donde  $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I)$  es la función de onda del sistema que depende del ensamblaje de coordenadas electrónicas y nucleares,  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{R}_I$ , respectivamente, y  $E_n$  es la energía del sistema. La resolución de esta ecuación involucra un problema de autovalores,  $E_n$ , y autovectores,  $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I)$ . Para resolver esta ecuación es importante conocer  $\hat{H}_{tot}$ , que es el operador

Hamiltoniano total del sistema. La expresión de  $\hat{H}_{tot}$  se compone de los siguientes términos:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{tot} &= -\sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla^2_I - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2_i \\
 &\quad + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^P \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + e^2 \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{J=1 \\ j \neq i}}^P \frac{-Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|} \\
 &= -\sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla^2_I - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2_i + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^P \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + V_{n-e}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\
 &= -\sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla^2_I + H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

Los términos de  $\hat{H}_{tot}$  en la Ec. (2.2) representan, de izquierda a derecha: la energía cinética de los P núcleos, la energía cinética de los N electrones, la energía de repulsión internuclear, la repulsión interelectrónica, y la interacción núcleo-electrón. Dentro de  $\hat{H}_{tot}$  podemos separar un Hamiltoniano que sólo tiene términos electrónicos,  $\hat{H}_e$ , cuya expresión viene definida por la suma de los términos mencionados anteriormente excepto la energía cinética de los núcleos, como queda evidenciado en la última igualdad de la Ec. (2.2).

Debido a la naturaleza fermiónica de los electrones, la función de onda del sistema debe ser antisimétrica respecto al intercambio de las coordenadas electrónicas mientras que puede ser simétrica o antisimétrica respecto de las coordenadas nucleares  $\mathbf{R}_I$ .

Teniendo en cuenta la diferencia de masas para un electrón y para el núcleo de un átomo, en 1927 Born y Oppenheimer postularon una aproximación para la resolución de la Ec. (2.1) que lleva sus nombres: aproximación de Born-Oppenheimer [2]. La misma simplifica notoriamente el problema y se basa en que, debido a que el tiempo característico de movimiento electrónico es mucho menor al tiempo característico del movimiento nuclear, los grados de libertad electrónicos pueden desacoplarse de los grados de libertad nucleares, de manera tal que las coordenadas electrónicas se adaptan instantáneamente a las coordenadas nucleares. Teniendo en cuenta esto, es posible analizar la estructura de la materia resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el Hamiltoniano electrónico para un sistema de N electrones interactuando con el campo Coulombico externo generado por una colección de núcleos atómicos. Es decir,

$$\hat{H}_{el}\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{R})\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.3)$$

Considerando el desacoplamiento de los grados de libertad nucleares y electrónicos, la energía depende paramétricamente de  $\mathbf{R}$  definiendo entonces la superficie de energía potencial del sistema,  $E(\mathbf{R})$ .

La resolución analítica exacta de la Ec. (2.3) se limita sólo a sistemas hidrogenoides, por lo que, para sistemas con mayor número de electrones es necesario otro tipo de aproximaciones. Diferentes metodologías de estructura electrónica fueron desarrolladas en función del tipo de aproximación empleada, entre ellas se destaca la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). A continuación, desarrollaremos las bases de DFT, dado que los resultados presentados en esta Tesis derivan de esta teoría.

## 2.2. Teoría del Funcional de la Densidad

En el año 1927, H.L.Thomas y E. Fermi propusieron usar la densidad electrónica como variable fundamental para la descripción del estado fundamental de un sistema de muchos cuerpos [3, 4]. La idea de pensar el problema en términos de la densidad electrónica en lugar de emplear funciones de onda, permite reducir la dimensión matemática del problema. Mientras que la función de onda de un sistema de  $N$  partículas depende de las coordenadas de cada una de ellas,  $\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ , la densidad electrónica sólo depende de las tres coordenadas espaciales,  $\rho(x, y, z)$ . La demostración formal de que la densidad electrónica contiene toda la información del sistema recién apareció en el año 1964 cuando Pierre Hohenberg y Walter Kohn formularon dos teoremas, conocidos como los teoremas de Hohenberg-Kohn [5] que son los siguientes:

- Teorema 1: El potencial externo queda únicamente definido por la densidad electrónica, a menos de una constante aditiva. A su vez la densidad queda únicamente determinada por el potencial. Esto implica que la energía es un funcional de la densidad electrónica.
- Teorema 2: Sea  $\rho(\mathbf{r})$  una densidad normalizada al número de electrones,  $N$ . La Energía asociada con  $\rho(\mathbf{r})$  será mayor o igual a  $E_0$ , siendo  $E_0$ , la energía del estado fundamental.

La relevancia de la Teoría de Hohenberg-Kohn radica en que la densidad electrónica del sistema determina tanto la función de onda como todas las propiedades que puedan derivarse a partir de ella. Dentro de este marco teórico, la energía se escribe como:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{eN}[\rho] \quad (2.4)$$

En esta última ecuación, el término  $T$  representa la energía cinética,  $V_{ee}$  la energía de repulsión interelectrónica, mientras que  $V_{eN}$  representa la energía potencial correspondiente a la atracción entre núcleos y electrones. Todos los términos son funcionales de la densidad electrónica del sistema.

Para derivar las ecuaciones de Kohn-Sham consideremos el estado fundamental de un sistema caracterizado por una determinada densidad electrónica  $\rho$ . La energía de ese sistema puede escribirse como:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{ee} \quad (2.5)$$

siendo el primer término la energía cinética, el segundo la energía de interacción entre los electrones y los núcleos y el último término la energía de repulsión interelectrónica, que puede desarrollarse según la expresión:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (2.6)$$

El primer término representa la interacción electrostática de una distribución de carga clásica mientras que el segundo representa la energía de intercambio y correlación cuya naturaleza es esencialmente cuántica. En el año 1965, Walter Kohn y Lu Jeu Sham derivaron una serie de ecuaciones para una partícula a partir de la introducción de la función de onda unielectrónica  $\psi_i$  correspondiente a un sistema de electrones independientes:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

siendo  $N$  el número de electrones del sistema y  $\rho(\mathbf{r})$  la densidad exacta. De esta manera, la energía cinética se escribe como:

$$T_{KS}[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.8)$$

Imponiendo la condición de ortonormalidad entre las funciones de onda,

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (2.9)$$

podemos entonces definir el funcional,  $\Omega[\psi_i]$  como:

$$\Omega[\psi_i] = E[\rho] - \sum_{i=1}^N \sum_{i=1, i \neq j}^N \epsilon_{ij} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

donde  $\epsilon_{ij}$  son los multiplicadores de Lagrange que garantizan la condición de ortonormalidad de las funciones de onda. Minimizando  $\Omega[\psi_i]$  con respecto a  $\psi_i^*(\mathbf{r})$  se obtienen las ecuaciones de Kohn-Sham [6]:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

donde

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

siendo  $v_{xc}(\mathbf{r})$  el potencial de intercambio y correlación definido como:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.13)$$

Como puede verse, la Ec. (2.11) tiene la misma forma que la ecuación de Schrödinger para una partícula y el potencial para una partícula es un potencial local efectivo,  $v_{eff}$  definido por la Ec. (2.12).

La expresión de la energía para un sistema de  $N$  electrones dentro del formalismo de Kohn-Sham queda definida entonces a través de:

$$\begin{aligned} E_{KS}[\rho] &= T_{KS}[\rho] \\ &+ \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (2.14)$$

donde  $v(\mathbf{r})$  representa el potencial externo que actúa sobre el sistema. La introducción de la forma aproximada de la energía de intercambio y correlación,  $E_{xc}$ , constituye la única aproximación dentro de la formulación de Kohn-Sham. Debido a esto, la calidad de los métodos basados en DFT dependen, en gran medida, de la elección del funcional de intercambio y correlación [7].

### 2.2.1. Extensión a sistemas con polarización de espín

Para aplicar el método de Kohn-Sham a sistemas de capa abierta, es decir, sistemas con electrones desapareados, es necesario considerar la densidad electrónica como suma de las densidades de espín up ( $\uparrow$ ) y down ( $\downarrow$ ), ó equivalentemente,  $\alpha$  y  $\beta$ .

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

Tanto  $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$  como  $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$  pueden construirse a partir de los espín orbitales de Kohn-Sham quienes satisfacen:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff,s}(\mathbf{r}) \right] \psi_{i,s}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i,s} \psi_{i,s}(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

donde el subíndice  $s$  denota la proyección sobre el eje  $z$  de momento angular de espín, esto es,  $s = \uparrow$  o bien  $s = \downarrow$ . Los potenciales efectivos para este caso se obtienen como extensión de las Ecs. (2.12) y (2.13) para el caso de la dependencia con el espín electrónico:

$$v_{eff,s}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc,s}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}](\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

donde  $v_{xc}$  es el potencial de intercambio y correlación siendo ahora un funcional tanto de  $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$  como de  $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ ,

$$v_{xc,s}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_s(\mathbf{r})} \quad (2.18)$$

Una variable importante para estos sistemas es la diferencia entre  $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$  y  $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$  que se denomina *polarización de espín* o *magnetización*,  $m(\mathbf{r})$ :

$$m(\mathbf{r}) = \mu_B (\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})) \quad (2.19)$$

La Ec. (2.16) representa dos conjuntos de ecuaciones: una para  $s = \uparrow$  y otra para  $s = \downarrow$  de forma tal que  $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$  está asociada a  $N_{\uparrow}$  (número de electrones con espín up) mientras que  $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$  está asociada a  $N_{\downarrow}$  (número de electrones con espín down), siendo  $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$  el número de electrones total del sistema.

La energía de Fermi para el sistema,  $\epsilon_f$ , se define de forma tal que los estados ocupados cumplen con  $\epsilon_{i,s} < \epsilon_f$ . Esta aproximación se conoce con el nombre de *Spin Density*

*Functional Theory* (SDFT). Así, para SDFT, la energía total del sistema se escribe como:

$$\begin{aligned} E_{KS}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] &= T_{KS}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \\ &+ \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \end{aligned} \quad (2.20)$$

siendo la energía cinética

$$T_{KS}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} \langle \psi_{i,s}(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \psi_{i,s}(\mathbf{r}) \rangle \quad (2.21)$$

Esta teoría asume que la proyección total es un número cuántico adecuado para la descripción electrónica del sistema. Sin embargo, en ciertos casos particulares es necesario tener en cuenta los posibles grados de libertad orientacionales del espín electrónico, dando lugar a efectos denominados *no colineales* [8, 9].

### Funcionales de intercambio y correlación

- LDA: Aproximación local a la densidad

Dentro de esta aproximación se asume que la densidad puede ser tratada localmente como un gas homogéneo de electrones, por lo que en un sistema real inhomogéneo el potencial de intercambio y correlación se evalúa en cada punto como si la densidad fuera constante en el resto del espacio. Fue propuesta inicialmente por Kohn y Sham y resulta una buena aproximación para densidades electrónicas que varíen lentamente con la posición. La energía de intercambio y correlación se escribe como:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.22)$$

donde  $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  es la energía de intercambio y correlación por partícula dentro de un gas homogéneo de electrones. El potencial de intercambio y correlación queda definido entonces por:

$$v_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.23)$$

- GGA: Aproximación de gradiente generalizado

Como se mencionó anteriormente, un gas homogéneo de electrones no describe adecuadamente el comportamiento físico de sistemas en los cuales la densidad electrónica varía rápidamente. Para corregir este problema se emplean funcionales que, además de depender de  $\rho(\mathbf{r})$ , dependen de su variación a través del gradiente,  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . Estos funcionales tienen la forma general:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.24)$$

Dentro de este grupo podemos destacar los funcionales PBE, [10] los cuales fueron empleados para los cálculos realizados en esta Tesis. Resulta importante mencionar que existen otro tipo de funcionales denominados *funcionales híbridos* que se basan en agregar el intercambio exacto determinado por Hartree-Fock a la forma convencional en la que DFT trata los términos de intercambio y correlación. Este enfoque híbrido permite corregir algunas de las limitaciones de los funcionales de DFT tradicionales, mejorando la precisión en la descripción de las propiedades electrónicas de sistemas con electrones fuertemente correlacionados, aunque su empleo requiere un mayor costo computacional. A continuación, describiremos brevemente una corrección a DFT para el tratamiento de sistemas con fuerte correlación electrónica.

### 2.2.2. Teoría del Funcional de la Densidad para sistemas fuertemente correlacionados: DFT+U

El carácter aislante de un sistema en su estado fundamental se deriva de la repulsión Coulombica entre los electrones, lo que los obliga a localizarse en sus estados atómicos. Este fenómeno se conoce como Localización de Mott [11]. La descripción precisa de este comportamiento requiere una completa descripción de la naturaleza multi-determinante de la función de onda N-electrónica del sistema así como también de las interacciones interelectrónicas. Cuando los electrones están fuertemente localizados se dice que su movimiento está *correlacionado* y debido a esto su función de onda adquiere un mayor carácter de función de onda de muchos cuerpos. Aquellos métodos que describen el estado electrónico fundamental a partir de un único determinante de Slater, no pueden capturar la física de estos aislantes de Mott, que por lo general se clasifican como materiales *fuertemente correlacionados*.

Los funcionales aproximados de intercambio y correlación más frecuentemente empleados en la descripción de la estructura electrónica, tales como LDA ó GGA, fallan en la predicción del carácter aislante de estos sistemas conjuntamente con otras propiedades electrónicas y estructurales asociadas. En general, los problemas que presentan estos

funcionales son debidos a su tendencia a deslocalizar los electrones de valencia a expensas de estabilizar sistemas metálicos, junto con el conteo impreciso de las interacciones de intercambio. Esto genera una sobre-deslocalización de los estados electrónicos.

Uno de los modelos más simples que se han formulado para racionalizar (aunque de una forma semi-cuantitativa) la física de los materiales correlacionados, es el modelo de Hubbard [12, 13, 14, 15, 16, 17] cuyo formalismo, dentro del marco de segunda cuantización, es ampliamente utilizado para describir sistemas con electrones localizados en los orbitales atómicos:

$$\hat{H}_{Hub} = t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i,\sigma} n_{i,\sigma'} \quad (2.25)$$

donde  $\langle i, j \rangle$  denota los sitios de los primeros vecinos,  $c_{i,\sigma}^\dagger$  y  $c_{j,\sigma}$  los operadores de creación y aniquiliación para electrones con espín  $\sigma$  en el sitio  $i$ ,  $n_{i,\sigma}$  es el operador del número de electrones con espín  $\sigma$  en el sitio  $i$ , mientras que  $h.c$  es el conjugado hermítico que garantiza la hermiticidad del hamiltoniano. Cuando los electrones están fuertemente localizados, su movimiento es descripto por un proceso de *a saltos* de un sitio atómico a sus vecinos, representado por el primer término de la Ec. (2.25), cuya amplitud  $t$  es proporcional a la dispersión (ancho de banda) de los estados electrónicos de valencia. Debido a la fuerte localización, la repulsión de Coulomb solamente se tiene en cuenta entre los electrones del mismo átomo a través de un término proporcional al producto de los números de ocupación de estados atómicos en el mismo sitio, cuya intensidad viene dada por  $U$  (llamado parámetro  $U$  de Hubbard).

En los aislantes tipo Mott, el carácter aislante del estado fundamental surge en condiciones en que  $t \ll U$ , es decir, un sistema se vuelve aislante cuando los electrones no tienen la energía suficiente para superar la repulsión Coulómbica dentro del mismo átomo. Mientras que el comportamiento dominado por los términos de una partícula es generalmente bien descripto dentro del marco de DFT ( $t \gg U$ ), no ocurre lo mismo cuando  $t \ll U$ , por lo que las propiedades electrónicas van a estar determinadas por el balance entre estos dos parámetros. LDA+U es una de las correcciones más simples a DFT para la descripción de estado fundamental de sistemas fuertemente correlacionados [18, 19, 20, 21, 22]. Si bien en el contexto de DFT, el término inicialmente se aplicó a la corrección del funcional LDA, en realidad puede ser aplicado para cualquier funcional. La idea detrás del método consiste en usar un Hamiltoniano de Hubbard para la descripción de los estados electrónicos fuertemente correlacionados (típicamente, orbitales  $d$  y  $f$ ), que se suma al tratamiento de los electrones de valencia al nivel estándar de DFT. Dentro de LDA+U la energía total se escribe como:

$$E_{LDA+U}[\rho] = E_{LDA}[\rho] + E_{Hub}[n_{mm'}^{I\sigma}] - E_{dc}[n^{I\sigma}] \quad (2.26)$$

donde  $E_{Hub}[n_{mm'}^{I\sigma}]$  es la energía teniendo en cuenta las interacciones moduladas por el término de Hubbard y  $E_{dc}[n^{I\sigma}]$  es el término necesario para no contabilizar dos veces la corrección debido a la naturaleza aditiva de la misma.

En la práctica, se emplean valores de U que dependen de la naturaleza del átomo, así como también de su entorno local, por lo que representan un parámetro a ajustar en los cálculos basados en DFT+U.

### 2.3. Mecánica Cuántica en sistemas extendidos

La característica distintiva de un sistema periódico, en contraste con un sistema que no posee periodicidad a largo alcance, es su invarianza translacional. Para describir adecuadamente un sistema con periodicidad en una o más dimensiones, resulta fundamental incorporar condiciones periódicas de contorno (PBC) en la formulación del problema. En esta sección, se presentará el tratamiento de la DFT aplicado a sistemas periódicos, considerando las particularidades y desafíos asociados a esta clase de estructuras.

En las ecuaciones de Kohn-Sham para sistemas finitos tanto el potencial como la densidad electrónica se escriben como:

$$v_{ext} = \sum_{I=1}^P \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \quad (2.27)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

siendo N es el número de electrones y  $f_i$  el grado de ocupación por orbital atómico. En sistemas periódicos, el potencial externo es una suma infinita no convergente. Por otra parte, para representar periódicamente la densidad de carga es conveniente el uso de funciones periódicas como base. Este hecho caracteriza a las implementaciones basadas en DFT para sólidos y otros sistemas periódicos, respecto de aquellas implementaciones utilizadas en sistemas finitos. A continuación, describiremos algunos conceptos básicos relacionados con la estructura de sistemas periódicos.

### 2.3.1. Periodicidad y Red de Bravais

Los sólidos cristalinos, a diferencia de los sólidos amorfos, están constituidos por arreglos regulares de unidades idénticas, periódicamente repetidas en el espacio. En esta sección describiremos algunos aspectos geométricos de sistemas periódicos que serán esenciales para tratamientos posteriores.

Una Red de Bravais (RB) se define como un arreglo regular y periódico de puntos en el espacio de forma tal que cada punto de la misma, ve la misma disposición y orientación en relación a los puntos que lo rodean. Su definición algebraica implica un espacio de vectores  $\mathbf{R}$ , que se generan a partir de:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.29)$$

donde los  $\mathbf{a}_i$  son los *vectores primitivos* y los  $n_i$  son números enteros. El paralelepípedo formado por  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  se denomina celda unidad primitiva y su volumen viene dado por  $\Omega = \mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ . La característica principal de la celda unidad primitiva es la presencia de un sólo punto dentro de ella. A partir de la definición de RB es posible la descripción de los puntos generados por la Ec. (2.29) usando *celdas no primitivas* (también llamadas celdas unidad no convencionales) conteniendo un número entero de celdas primitivas. No existe una única manera de elegir la celda unidad primitiva. Sin embargo, generalmente se elige un volumen mínimo de celda que contemple toda la simetría del sistema. Dicho volumen se obtiene construyendo la denominada celda unidad de Wigner-Seitz que es la celda unidad que posee la misma simetría que la RB.

#### Red Recíproca

Para estudiar sistemas extendidos, además de la red directa, es importante el concepto de Red Recíproca (RR) dentro del espacio dual. Dados  $\mathbf{R}_i$ , vectores primitivos del espacio real, los vectores primitivos del espacio recíproco,  $\mathbf{G}_j$ , satisfacen la siguiente relación:

$$\mathbf{R}_i \mathbf{G}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.30)$$

Debido a que la RR es también una RB, todos los vectores del espacio recíproco pueden escribirse como combinación lineal de los  $\mathbf{b}_i$ , esto es:

$$\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (2.31)$$

donde  $h, k$  y  $l$  son números enteros y se denominan índices de Miller y  $\mathbf{b}_1$  son los vectores primitivos dentro del espacio recíproco. Los mismos se relacionan con los  $\mathbf{a}_i$  a partir de las siguientes expresiones:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_2) \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \quad (2.32)$$

Las propiedades físicas de un sistema periódico quedan representadas por una determinada región dentro del espacio recíproco que contempla toda la simetría de dicho espacio. La celda unidad de Wigner-Seitz dentro del espacio recíproco se denomina *primera zona de Brillouin* (BZ) y representa la región a la que se hizo referencia anteriormente.

### Simetría translacional y Teorema de Bloch

Consideremos la ecuación de Schrödinger

$$\left[ \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.33)$$

donde el potencial tiene la misma periodicidad que la RB, esto es,  $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}+\mathbf{R})$ . Debido a que el potencial es una función periódica es posible su expansión en series de Fourier según,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} \quad (2.34)$$

siendo los  $V_G$  los coeficientes de Fourier. Por otra parte, si expandimos la función de onda en base de ondas planas,

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.35)$$

Reemplazando en la Ec. (2.34) y en la Ec. (2.35) en la Ec. (2.33) se llega a que las autofunciones asociadas con un Hamiltoniano en el que potencial tiene la periodicidad de la RB, tienen la forma:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.36)$$

donde  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  representa una función con la misma periodicidad que la RB, esto es,  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R})$ . Estos autoestados,  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , producto de una función periódica y una onda plana, se denominan *funciones de Bloch*.

Dado el hecho de que  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  es una función periódica, podemos expandirlas en series de Fourier, reescribiendo la Ec. (2.35) como:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.37)$$

Cualquier vector  $\mathbf{k}$  es permitido para un sistema infinito, pero aquellos vectores de onda que están fuera de la primera BZ pueden escribirse como  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ , con  $\mathbf{k}$  vectores de la primera BZ. Así, la expresión para las funciones de Bloch toma la forma:

$$\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}'+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.38)$$

que resulta igual a  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . Este resultado muestra que un sólido infinito, conteniendo un número infinito de electrones, puede mapearse en una celda unidad que contiene un número finito de electrones y un número infinito de vectores de onda  $\mathbf{k}$  dentro de la BZ.

Como consecuencia del Teorema de Bloch las ecuaciones de Kohn-Sham para un potencial externo periódico pueden escribirse como:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} + v_{xc}[\rho] \right] \psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{\mathbf{k}} \psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

en donde debe resolverse un conjunto de ecuaciones de Kohn-Sham, para cada punto  $\mathbf{k}$  dentro de BZ. La densidad electrónica se escribe como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{k} \in BZ} |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (2.40)$$

En la práctica sólo es posible la resolución de la ecuación de Schrödinger para un número finito y limitado de puntos  $\mathbf{k}$ , por lo que la integral dentro de la primera BZ es reemplazada por una suma sobre un número reducido de vectores de onda  $\mathbf{k}$  [23] mediante una técnica que se llama *reducción de la Zona de Brillouin*. El número y el tipo de vectores  $\mathbf{k}$  empleados es fuertemente dependiente del sistema, siendo en general, inversamente proporcional al volumen de la celda unidad en el espacio real,  $\Omega$ . En muchos casos es conveniente el empleo de superceldas para la descripción electrónica del sistema, esto es, celdas compuestas por más de una celda unidad. De esta manera se reduce el número de vectores de onda para el muestreo.

Un procedimiento de rutina implica el muestreo de los vectores  $\mathbf{k}$  en una grilla regular dentro del espacio recíproco donde la densidad de la grilla es incrementada hasta que

las propiedades fundamentales del sistema converjan. Este procedimiento se denomina muestreo de Monkhorst-Pack [24].

### 2.3.2. Pseudopotenciales

La ecuación de Schrödinger para un sistema de muchos electrones puede simplificarse notoriamente si los electrones se dividen en dos grupos: los electrones de valencia y los electrones internos. Los electrones internos están fuertemente ligados al núcleo atómico y por lo tanto no cumplen un rol principal en la formación del enlace químico, formando junto con el núcleo lo que se denomina *core*. Por otra parte, los electrones de valencia son los responsables de la mayoría de las propiedades químicas, en particular, de la formación del enlace químico. Esta separación sugiere que, en la mayoría de los casos, es posible reemplazar el potencial generado por el núcleo más los electrones internos por un potencial efectivo denominado *pseudopotencial* que aproxima el potencial que afecta a los electrones de valencia. Si bien fue Drude [25, 26] el primero en postular una separación de los electrones de valencia de los electrones del *core*, una descripción más formal de este tipo de potenciales fue dada por Fermi en 1934 [27]. En 1935 Hellman postula una manera de representar el potencial que afecta los electrones de valencia del potasio [28]. Pero fue con Phillips y Kleinman [29, 30, 31] que esta teoría comenzó a ser usada extensamente. Sean  $|\psi_c\rangle$  y  $|\psi_v\rangle$  las soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger para los electrones internos y los electrones de valencia, respectivamente. Así, ambas autofunciones satisfacen

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (2.41)$$

donde  $n=c, v$ . Los orbitales de valencia pueden ser escritos como

$$|\phi_v\rangle = |\psi_v\rangle + \sum_c \alpha_{cv} |\psi_c\rangle \quad (2.42)$$

donde

$$\alpha_{cv} = \langle\psi_c|\phi_v\rangle \quad (2.43)$$

Esta pseudofunción satisface la ecuación de Schrödinger modificada:

$$\left[ \hat{H} + \sum_c (E_v - E_c) |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \right] |\phi_v\rangle = E_v |\phi_v\rangle \quad (2.44)$$

donde  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ , siendo  $\hat{V}$  el potencial generado por los núcleos. Es posible entonces la construcción de un pseudo-Hamiltoniano,  $\hat{H}_{PS}$ , descripto por:

$$\hat{H}_{PS} = \hat{H} + \sum_c (E_v - E_c) |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \quad (2.45)$$

con los mismos autovalores que el Hamiltoniano dado por la Ec. (2.41). El potencial asociado:

$$\hat{V}_{PS} = \hat{V} + \sum_c (E_v - E_c) |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \quad (2.46)$$

se denomina *pseudopotencial (PS)*.

Debido a que las funciones de onda del *core* dependen de los valores del momento angular, el pseudopotencial puede ser expresado como:

$$\hat{V}_{PS}(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l v^l_{PS}(r) |lm\rangle\langle lm| = \sum_{l=0}^{\infty} v^l_{PS}(r) \hat{P}_l \quad (2.47)$$

donde  $\langle r|lm\rangle$  representan los armónicos esféricos, por lo que, dada una función de onda determinada, el proyector  $\hat{P}_l$  selecciona los diferentes componentes del momento angular. El pseudopotencial puede ser expresado como suma de dos contribuciones: una parte local y una parte angular, que es no local:

$$\hat{V}_{PS}(r) = \sum_{l=0}^{\infty} v^{loc}_{PS}(r) \hat{P}_l + \sum_{l=0}^{l_{max}} [v^l_{PS}(r) - v^{loc}_{PS}(r)] \hat{P}_l \quad (2.48)$$

donde el primer término representa la contribución local al pseudopotencial, mientras  $[v^l_{PS}(r) - v^{loc}_{PS}(r)]$  es la contribución no local, cuya acción depende del momento angular orbital de la función de onda.

Una dificultad básica de emplear una base de ondas planas radica en que es muy costoso describir (empleando un número razonable de dichas funciones) los estados fuertemente localizados del *core*. Dentro del estudio de propiedades electrónicas en sólidos, podemos con frecuencia separar los estados electrónicos del *core*, químicamente inertes, de los estados de valencia, representativos de la química del sistema y realizar mediante pseudopotenciales un cálculo con un tamaño de base mucho menor al que requeriría la descripción *all-electron*.

Dos de los *PS* más importantes empleados en la actualidad son: *norm-conserving* y *ultrasoft*. Los primeros fueron introducidos inicialmente en 1979 [32] y se basan en la conservación de la norma de la pseudo función de onda, dentro de un determinado radio de corte. Esto asegura que un *PS* creado en un entorno específico pueda ser exportado ó transferido a otro entorno sin una pérdida significativa de precisión. De esta manera la conservación de la norma garantiza una propiedad importante de los *PS*, su *transferibilidad*. Una de las desventajas de la conservación de la norma es que es necesario una cantidad de funciones base relativamente grande para representar la función de onda en la región del *core* [33, 34].

Una familia de *PS* altamente transferibles, denominados *ultrasoft*, fueron desarrollados por Vanderbilt [35] en los años 90. Este tipo de *PS* no conserva la norma, pero a cambio la matemática alrededor de su desarrollo es bastante compleja. Dentro de este enfoque, las funciones de onda exhiben una variación mucho más suave alrededor de la región del *core*, lo que permite una disminución significativa en el tamaño de la base empleada.

### 2.3.3. Ondas planas como funciones base

El teorema de Bloch afirma que las autofunciones asociadas con un Hamiltoniano cuyo potencial tiene la periodicidad de la RB, son el producto de una función periódica por una onda plana (PW). Teniendo en cuenta esto, las PW pueden ser usadas naturalmente como funciones base para la expansión de funciones de onda de un electrón. Cualquier función periódica dentro del espacio real puede expandirse en series de Fourier. En particular, sea  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  periódica, entonces:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.49)$$

siendo  $\mathbf{G}$  vectores del espacio recíproco. A partir de esto, podemos escribir las funciones de Bloch como:

$$\varphi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.50)$$

donde los  $C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$  representan los coeficientes de la expansión de Fourier,  $\mathbf{G}$  son vectores pertenecientes al espacio recíproco y  $\mathbf{k}$  son vectores dentro de BZ. Definimos entonces las PW como funciones base:

$$\phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.51)$$

que forman una base ortonormal, esto es,  $\langle \phi_{\mathbf{G}} | \phi'_{\mathbf{G}} \rangle = \delta_{\mathbf{GG}'}$ .

A partir de esto, las funciones de onda para distintos autoestados  $j$  pueden escribirse como:

$$\varphi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.52)$$

Las funciones de onda correspondientes a distintos valores de  $\mathbf{k}$ , obedecen a ecuaciones de Schrödinger separadas, siendo independientes para el caso de electrones no interac- tuantes. Sin embargo, para el tratamiento de un problema de muchos cuerpos, estas ecuaciones se encuentran acopladas, ya que el potencial depende de todas las funciones, siendo de esta forma autoconsistentes. Reescribiendo la ecuación anterior incorporando la fase dentro de la onda plana se llega a la expresión generalmente empleada para la expansión de las autofunciones en términos de una base dada:

$$\varphi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.53)$$

Si reemplazamos esta base dentro de la forma integral de las ecuaciones de Kohn-Sham generamos el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\sum_{\mathbf{G}'} (H_{\mathbf{GG}'} - E_j^{\mathbf{k}} S_{\mathbf{GG}'}) C_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') = 0 \quad (2.54)$$

donde  $S_{\mathbf{GG}'}$  representan las integrales de solapamiento y  $H_{\mathbf{GG}'} = T_{\mathbf{GG}'}^{\mathbf{k}} + V_{\mathbf{GG}'}^{\mathbf{k}}$ . En base de PW, el operador  $\hat{T}_{\mathbf{GG}'}^{\mathbf{k}}$  es diagonal siendo sus elementos de matriz:

$$T_{\mathbf{GG}'}^{\mathbf{k}} = \langle \phi_{\mathbf{G}} | \frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{GG}'} \quad (2.55)$$

mientras que los elementos de matriz del operador potencial se escriben como:

$$V_{\mathbf{GG}'}^{\mathbf{k}} = \frac{1}{\Omega} \int V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \tilde{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (2.56)$$

siendo dicha matriz no diagonal. Estos elementos corresponden a la Transformada de Fourier del potencial en el espacio real. Teniendo en cuenta lo anterior las ecuaciones de Kohn-Sham en el espacio de Fourier pueden escribirse como:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left( \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{GG}'} + \tilde{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right) C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}') = E_{j\mathbf{k}} C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (2.57)$$

El número de vectores  $\mathbf{G}'$  empleado para la expansión de las funciones de onda en la Ec. (2.50) es, en principio, infinito. En la práctica resulta imposible emplear infinitos términos, por lo que se trunca la expansión. Para ello resulta apropiada la definición de cierto radio de corte para la energía,  $E_{cut}$ , seleccionando de esta forma vectores  $\mathbf{G}$  en la expansión de PW, de manera tal que la energía cinética de las funciones base sea menor que dicho radio de corte,

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{cut} \quad (2.58)$$

El error generado al emplear un radio de corte puede reducirse aumentando este valor hasta lograr convergencia. Teniendo en cuenta que la densidad electrónica se obtiene como suma de cuadrados de las funciones de onda en el espacio real y que  $|\mathbf{G}| < G_{cut}$ , siendo  $G_{cut} = \sqrt{\frac{2mE_{cut}}{\hbar^2}}$ , el radio de corte para la expansión de la densidad de carga, es  $4E_{cut}$  [23].

### 2.3.4. Implementación DFT combinando pseudopotenciales y ondas planas

En esta sección se desarrolla el método que utiliza pseudopotenciales y ondas planas como funciones base (PPW).

La transformación de las ecuaciones de Kohn-Sham del espacio real al espacio de Fourier, generan el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left( \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{GG}'} + V_{KS}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right) C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}') = E_{j\mathbf{k}} C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (2.59)$$

La resolución de este sistema de ecuaciones implica un proceso autoconsistente, debido a que el potencial de Kohn-Sham,  $V_{KS}$  depende de  $\rho$  y, por lo tanto, de los coeficientes de expansión de la base. Dentro del marco de DFT empleando pseudopotenciales y ondas planas como funciones base, el operador  $\hat{V}_{KS}$  se escribe como:

$$\hat{V}_{KS}[\rho] = (V_{PS}^{loc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho]) \hat{I} + \sum_{l=0}^{l_{max}} [v^l_{PS}(r) - v^{loc}_{PS}(r)] \hat{P}_l \quad (2.60)$$

donde  $V_{PS}^{loc}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  representa la parte local del pseudopotencial,  $V_H[\rho]$  el potencial de Hartree,  $V_{xc}[\rho]$  el potencial de intercambio y correlación y  $v^l_{PS}(r) - v^{loc}_{PS}(r)$  el término no local del pseudopotencial.

La energía por celda unidad dentro de este marco se escribe como:

$$E_{KS}[\rho] = T_e[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{ii} + E_{PS}^{nl} + E_{PS}^l[\rho] \quad (2.61)$$

donde  $T_e[\rho]$  es la energía cinética para un sistema de electrones no interactuantes,  $E_H[\rho]$  la repulsión interelectrónica,  $E_{ii}$  la repulsión internuclear,  $E_{xc}[\rho]$  la energía de intercambio y correlación, y  $E_{PS}^{nl}$  y  $E_{PS}^l[\rho]$  la contribución no local y local a la energía por parte del pseudopotencial, respectivamente.

Dentro del método de PPW, la contribución electrostática proviene de la suma del segundo, tercero y cuarto término del lado derecho de la Ec. (2.61):

$$\begin{aligned} E_{es}[\rho] &= E_H[\rho] + E_{PS}^{loc}[\rho] + E_{ii} \\ &= \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \sum_{s=1}^N \sum_{l=1}^{P_s} \int \rho(\mathbf{r})v_{PS}^{loc,s}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|)d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J=1, J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \end{aligned} \quad (2.62)$$

donde  $s$  indica la especie atómica,  $N$  el número de especies atómicas diferentes, y  $v_{PS}^{loc,s}$  representa la parte local del pseudopotencial para cada especie.  $Z_I$  es la carga iónica de cada núcleo (número atómico menos los electrones de valencia) y  $\mathbf{R}_I$  las posiciones de dichos núcleos. El número total de iones y el número de iones correspondientes a la especie  $s$  se designan por  $P$  y  $P_s$ , respectivamente.

## 2.4. Aspectos Metodológicos

Todos los cálculos de polarización de espín llevados a cabo en la Tesis fueron realizados con el programa Quantum Espresso [36], el cual se basa en la aproximación de pseudopotenciales para representar las interacciones ion-electrón y ondas planas para expandir los orbitales de Kohn-Sham. Se emplearon pseudopotenciales de tipo *ultrasoft*, en combinación con el formalismo de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) para calcular el término de intercambio-correlación [10]. Los parámetros de Hubbard empleados en los cálculos DFT+U se establecieron en 4.5 eV para los iones Fe y 6 eV para los iones Ni, valores consistentes con los que comúnmente se utilizan para estos iones en entornos octaédricos [37, 38]. El valor de corte para la energía en el proceso de autoconsistencia fue  $E_{cut} =$

$10^{-8}$  au, mientras que para las optimizaciones geométricas los criterios de convergencia fueron de  $10^{-6}$  au para la energía y de  $10^{-3}$  au para las fuerzas por átomo. Las interacciones dispersivas se consideraron mediante la corrección semiempírica DFT+D propuesta originalmente por Grimme [39], e implementada dentro del contexto de ondas planas por Barone y colaboradores [40]. La representación de las estructuras atómicas reportadas en este trabajo se visualizaron y se caracterizaron desde el punto de vista estructural utilizando los programas XCrysDen [41] y VESTA [42].

## Referencias

- [1] Valeria Ferrari. *Sólidos: Un Enfoque Conceptual*. Editorial Reverté, 2022.
- [2] Born y Oppenheimer. En: *Ann.d.Physik* 84 (1927), págs. 457-484.
- [3] E. Fermi. En: *Z. Phys.* 48 (1928), págs. 73-79.
- [4] A. K. Thomas. En: *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23 (1927), págs. 542-548.
- [5] P. Hohenberg y W. Kohn. En: *Phys. Rev.* 136 (1964), B864-867.
- [6] W. Kohn y L. Sham. En: *Phys. Rev.* 14 (1965), A1133-1138.
- [7] M.G. Medvedev, I.S. Bushmarinov, J. Sun, J.P. Perdew y K.A. Lyssenko. En: *Science* 335 (2017), págs. 49-52.
- [8] I.W. Bulik, G. Scalmani, M. J. Frisch y G. E. Scuseria. En: *Phys. Rev. B* 87 (2013), pág. 035117.
- [9] J. Kubler, K.H. Hock, J. Sticht y A.R. Williams. En: *J. Phys. F: Met. Phys.* 18 (1988), pág. 469.
- [10] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof. En: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), pág. 3865.
- [11] I.G. Austin y N.F. Mott. En: *Science* 168 (1970), pág. 71.
- [12] J. Hubbard. En: *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 276 (1963), pág. 238.
- [13] J. Hubbard. En: *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 277 (1964), pág. 237.
- [14] J. Hubbard. En: *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 281 (1964), pág. 401.
- [15] J. Hubbard. En: *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 285 (1965), pág. 542.
- [16] J. Hubbard. En: *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 296 (1966), pág. 82.
- [17] J. Hubbard. En: *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 296 (1966), pág. 100.
- [18] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan y A.I. Lichtenstein. En: *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997), pág. 767.
- [19] V.I. Anisimov y O. Gunnarsson. En: *Phys. Rev. B* 43 (1991), pág. 7570.
- [20] V.I. Anisimov, J. Zaanen y O.K. Andersen. En: *Phys. Rev. B* 44 (1991), pág. 943.
- [21] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyk y G.A. Sawatzky. En: *Phys. Rev. B* 48 (1993), pág. 16929.
- [22] I.V. Solovyev, P.H. Dederichs y V.I. Anisimov. En: *Phys. Rev. B* 50 (1994), pág. 16861.
- [23] J. Kohanoff. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules-Theory and computational methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [24] H. J. Monkhorst y J. D. Pack. En: *Phys. Rev. B* 13(12) (1976), págs. 5188-5192.
- [25] P. Drude. En: *Annalen der Physik* 1 (1900), pág. 566.

- [26] P. Drude. En: *Annalen der Physik* 3 (1900), pág. 369.
- [27] E. Fermi. En: *Il Nuovo Cimento* 11 (1934), pág. 157.
- [28] H. Hellmann. En: *Acta Physicochim.* 1 (1935), págs. 913-940.
- [29] E. Anton. En: *J. Phys. Chem. Solid* 10 (1959), pág. 314.
- [30] L. Kleinman y J. C. Phillips. En: *Phys. Rev.* 118 (1960), pág. 1153.
- [31] J. C. Phillips y L. Kleinman. En: *Phys. Rev.* 116 (1959), pág. 287.
- [32] M. Schlüter D. R. Hammann y C. Chiang. En: *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979), págs. 1494-1497.
- [33] A. M. Rappe, R. M. Martin, E. Kaxiras y J. D. Joannopoulos. En: *Phys. Rev. B* 41 (1990), págs. 1227-1230.
- [34] N. Troullier y J. L. Martins. En: *Phys. Rev. B* 43 (1991), págs. 1993-2006.
- [35] D. Vanderbilt. En: *Phys. Rev. B* 41 (1990), págs. 7892-7895.
- [36] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Goucoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri y Renata Wentzcovitch. En: *Journal of Physics Condensed Matter* 21 (sep. de 2009), pág. 395502.
- [37] Zachary K. Goldsmith, Aparna K. Harshan, James B. Gerken, Márton Vörös, Giulia Galli, Shannon S. Stahl y Sharon Hammes-Schiffer. En: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114.12 (2017), págs. 3050-3055.
- [38] Jia-Wei Zhao, Zi-Xiao Shi, Cheng-Fei Li, Lin-Fei Gu y Gao-Ren Li. En: *Chem. Sci.* 12 (2 2021), págs. 650-659.
- [39] Stefan Grimme. En: *Journal of Computational Chemistry* 27.15 (2006), págs. 1787-1799.
- [40] V. Barone, M. Casarin, D. Forrer, M. Pavone, M. Sambi y A. Vittadini. En: *J. Comp. Chem.* 30 (2009), págs. 934-939.
- [41] Anton Kokalj. En: *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 17.3 (1999), págs. 176-179. ISSN: 1093-3263.
- [42] Koichi Momma y Fujio Izumi. En: *Journal of Applied Crystallography* 41.3 (2008), págs. 653-658.

# Capítulo 3

## Propiedades estructurales y electrónicas de hidróxidos dobles laminares basados en Ni-Fe

### 3.1. Simulaciones DFT aplicadas al sistema LDH-NiFe

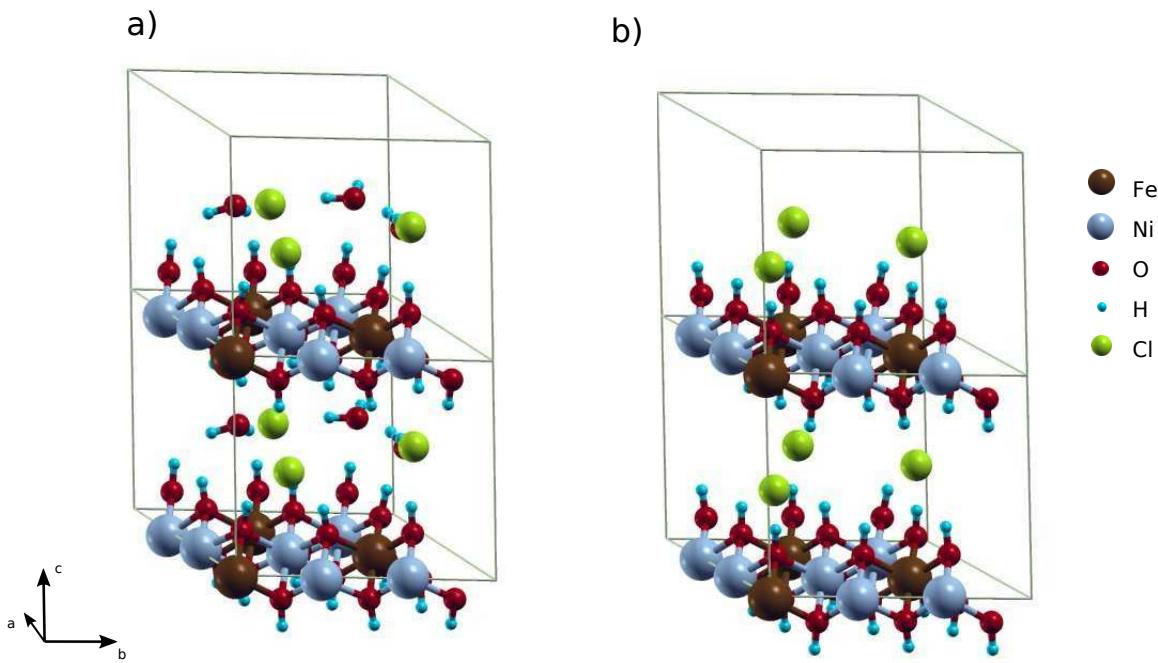
#### 3.1.1. Introducción

Comenzamos este capítulo con el análisis estructural del sistema LDH-NiFe. Es importante mencionar que, aunque los resultados de esta Tesis harán hincapié en las propiedades estructurales y electrónicas, todos los cálculos se llevaron a cabo con polarización de espín, considerando un acoplamiento ferromagnético entre los centros metálicos. Esto se fundamenta teniendo en cuenta que se trata de materiales que poseen un magnetismo intrínseco debido a la naturaleza de los orbitales *d* de los metales que componen las láminas.

La Figura 3.1 muestra una representación de dos tipos de celda unidad para el sistema LDH-NiFe, para los casos con y sin moléculas de agua dentro del espacio interlaminar.

Teniendo en cuenta la Ec. (1.1) presentada en el capítulo 1, en el caso particular de este sistema, podemos representar los átomos de la siguiente manera:  $M^{2+} = Ni^{2+}$ ,  $M^{3+} = Fe^{3+}$ . Experimentalmente, la relación entre  $N_{M^{2+}} : N_{M^{3+}}$  es 2:1, lo que implica<sup>1</sup> un 33 % de  $M^{3+}$ . Es por este motivo que, en nuestro estudio, esta proporción se ajustó para que el 33 % de los centros metálicos sean de estado de oxidación  $M^{3+}$  [1].

<sup>1</sup>El valor de  $x$  se calcula como  $x = \frac{N_{M^{3+}}}{N_{M^{2+}} + N_{M^{3+}}}$ . Para una proporción de 2:1 entre los metales divalentes y trivalentes ( $N_{M^{2+}} : N_{M^{3+}} = 2 : 1$ ), tenemos  $x = \frac{1}{3} = 0,33 = 33\%$ .



**Figura 3.1:** a) LDH-NiFe con moléculas de agua. b) LDH-NiFe sin moléculas de agua en el espacio entre láminas. Las esferas representan los átomos de la estructura cristalina, según el código de colores que se indica en la leyenda.

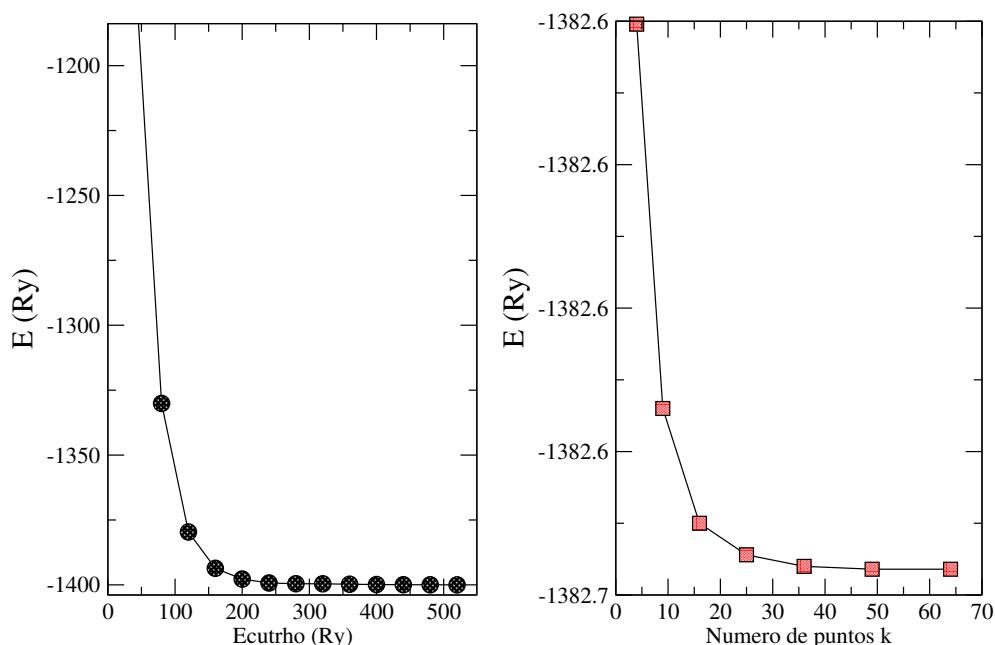
Teniendo en cuenta la simetría hexagonal del sistema y la proporción entre  $M^{+2} : M^{+3}$  necesaria para reproducir valores experimentales, la celda unidad empleada para los cálculos corresponde a una supercelda de 3x3 centros metálicos. La cantidad de aniones, en este caso  $Cl^-$ , necesaria para compensar la carga y asegurar un sistema neutro, desde un punto de vista estequiométrico es 3. Entonces, para el sistema LDH-NiFe se tiene una celda compuesta por 6 iones  $Ni^{+2}$ , 3 iones  $Fe^{+3}$  y 3 aniones  $Cl^-$ , además de la cantidad estequiométrica de grupos oxhidrilos  $OH^-$ , que mantienen la neutralidad del sistema.

Es importante mencionar que, dentro del marco de esta Tesis, la presencia de agua confinada en el espacio interlaminar no fue considerada en los cálculos debido a la complejidad de su superficie de energía potencial. Para un análisis más detallado del impacto del agua en estos sistemas, resulta necesario realizar simulaciones de Dinámica Molecular que permitan obtener propiedades dinámicas del sistema. No obstante, estas simulaciones quedan fuera del alcance de esta Tesis.

### 3.1.2. Parámetros de convergencia para los cálculos

Como primer paso para el estudio es conveniente evaluar la convergencia de los cálculos a partir de la optimización de parámetros típicos, como son la energía de corte para la densidad electrónica (llamada **Ecutrho**), y el tamaño de la grilla de puntos **k**. Para este

propósito se empleó una celda unidad en la cual la distancia metal-metal se estimó a partir de valores experimentales ( $3,08 \text{ \AA}$ [2]). La Figura 3.2 muestra la evolución de la energía en función de **Ecutrho** (panel izquierdo) y en función del tamaño de la grilla de puntos **k** (panel derecho). En la primera se observa que la energía converge para un radio de corte de aproximadamente  $300Ry$ , valor que se utilizó en todos los cálculos realizados para nuestro sistema LDH-NiFe. Por otro lado, la grilla de puntos **k** óptima se determinó para un total de 36 puntos, lo que corresponde a una distribución de puntos dentro del espacio recíproco equivalente a  $6 \times 6 \times 1$ .



**Figura 3.2:** El panel izquierdo representa el estudio de convergencia para la energía de corte (**Ecutrho**) y el panel derecho muestra la convergencia respecto al número de puntos **k** empleados.

Una vez definidos los parámetros de convergencia para este sistema, nos adentramos a estudiar las propiedades estructurales del mismo.

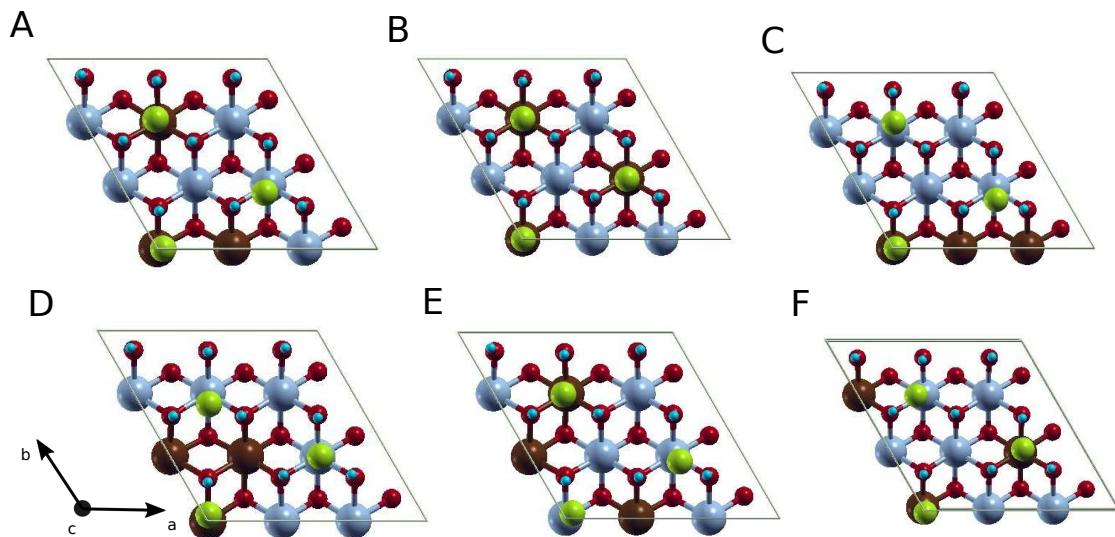
### 3.1.3. Propiedades estructurales

#### Ubicación de los centros metálicos dentro de las láminas

Con el objetivo de determinar cuál es la disposición óptima de los iones dentro de una lámina, se evaluaron distintas configuraciones (arreglos), relajando posteriormente las posiciones atómicas. Para estos cálculos, al no tener aún definido el parámetro de red  $\mathbf{a}$ , se empleó el valor reportado experimentalmente como una medida de referencia de la distancia promedio entre los centros metálicos. En este caso, se empleó una celda unidad

como la que se muestra en la Figura 3.1 (b) con una distancia metal-metal igual a 3,08 Å, de acuerdo a la Ref. [2].

El procedimiento consiste en proponer distintos arreglos nucleares de los iones metálicos y relajar posteriormente las posiciones internas de los átomos dentro de la estructura cristalina del sistema. La Figura 3.3 muestra los distintos arreglos estructurales evaluados y en la Tabla 3.1 se detallan las energías totales relativas (en meV) asociadas a cada uno de esos arreglos, obtenidas por DFT.



**Figura 3.3:** Configuraciones para el sistema LDH-NiFe, cambiando la distribución de iones Fe dentro de la estructura. Los colores asociados a los átomos son los mismos que los de la Figura 3.1.

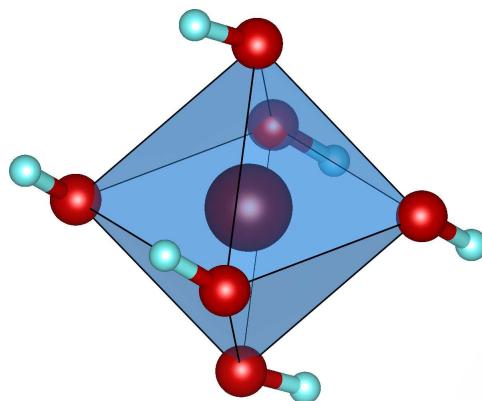
	A	B	C	D	E	F
$\Delta E(meV)$	334	0	553	448	337	336

**Tabla 3.1:** Se presentan las diferencias de energía  $\Delta E(meV)$  relativas al estado de menor energía (que es la configuración **B**), teniendo en cuenta la distribución de átomos de Fe dentro de la lámina. Las letras se corresponden con las configuraciones de la Figura 3.3.

Como se observa en la Tabla 3.1, el arreglo que posee la energía más baja es el **B**. En dicha estructura, cada átomo de Fe está rodeado por 6 átomos de Ni. Además, si comparamos esta configuración de menor energía con las otras, es importante observar que los átomos de Fe están distribuidos de manera uniforme, en el sentido que no forman agrupaciones o *clusters* de átomos.

Como ha sido mencionado previamente, en este tipo de estructuras cristalinas, cada ion metálico posee un entorno de coordinación octaédrico, con 6 grupos OH como primeros vecinos, como puede observarse en la Figura 3.4 para el caso del hierro.

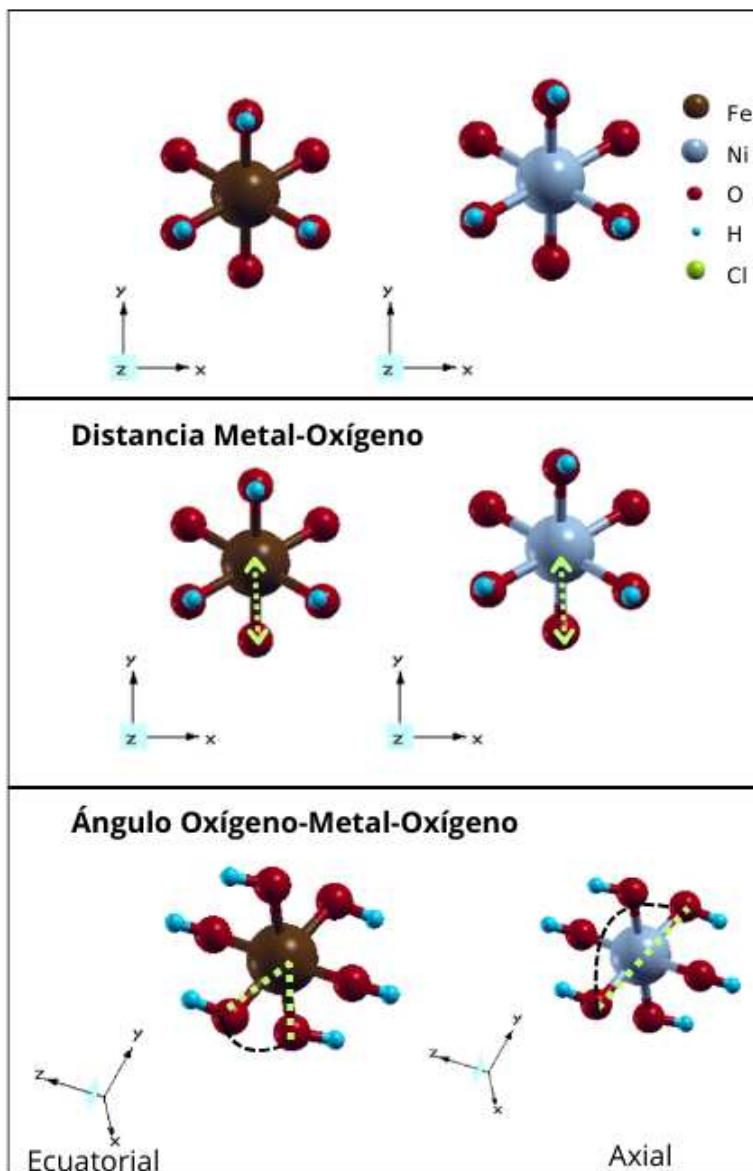
Realizando un análisis estructural de las diferentes configuraciones observamos que la estructura de menor energía que es la **B** presenta octaedros de Fe cuyas distancias Fe-O son prácticamente iguales, como se detalla en la Tabla 3.2. Si observamos estas distancias en las otras configuraciones encontramos que las estructuras presentan mayores deformaciones o asimetrías en el entorno de los átomos de Fe a primeros vecinos. La simetría que presentan las distancias Fe-O en la configuración más estable, sugiere que ésta puede ser una propiedad que confiere mayor estabilidad al sistema y, por lo tanto, surge como un parámetro a analizar.



**Figura 3.4:** Entorno de coordinación octaédrico para el ion Fe, en la configuración **B**.

Es importante notar que, teniendo en cuenta la estructura de estos sistemas laminares, puede suceder que los octaedros no sean perfectamente regulares, a pesar de que las distancias Fe-O sean iguales. Esto se debe principalmente a que los ángulos subtendidos por los átomos O-Fe-O pueden presentar variaciones respecto a un octaedro regular, dando lugar a deformaciones en la geometría del sistema. Para caracterizar esta propiedad estructural, se midieron diferentes tipos de ángulos que podemos nombrar como axiales y ecuatoriales. Para definir estos ángulos, consideremos que en cada octaedro podemos distinguir, por un lado, cuatro oxígenos que delimitan un plano, que podemos definir como ecuatorial y, por otro lado, dos oxígenos ubicados en posiciones axiales, es decir que están situados por arriba y por debajo de dicho plano ecuatorial. En un octaedro regular hay dos tipos de ángulos: uno de  $90^\circ$  (que llamaremos ángulo ecuatorial) y otro de  $180^\circ$  (denominado ángulo axial). Tanto los ángulos axiales como los ecuatoriales se muestran en el panel inferior de la Figura 3.5. En la configuración **B**, los ángulos ecuatoriales tienen

un valor en promedio de  $84^\circ$ , mientras que, para el resto de las configuraciones dichos ángulos varían entre  $82^\circ$  y  $87^\circ$ . Por otro lado, los ángulos axiales en la configuración **B** tienen un valor en promedio de  $179^\circ$ , y para el resto de las configuraciones varían entre  $175^\circ$  y  $179^\circ$ .



**Figura 3.5:** En el panel superior se observa, del lado izquierdo una representación gráfica de un octaedro de Fe y del lado derecho, la representación de un octaedro de Ni para el sistema LDH-NiFe. En el panel del medio se muestran las distancias metal-oxígeno (M-O) y en el panel inferior, se detallan los ángulos oxígeno-metal-oxígeno (O-M-O).

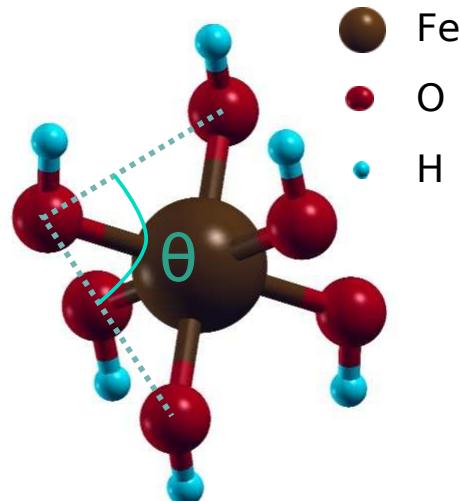
En el panel superior de la Figura 3.5 se pueden observar los entornos de coordinación tanto del átomo de Ni como del átomo de Fe, conformando los octaedros alrededor de cada uno. En esa misma figura, se muestran cómo fueron tomadas las medidas tanto respecto a las distancias (panel medio) como a los ángulos evaluados (panel inferior).

El entorno de coordinación de la estructura **B** es, como se observa en la Tabla 3.2, simétrico en comparación a las estructuras menos estables, cuyos octaedros presentan una variación en lo que respecta a las distancias Fe-O, siendo diferentes entre sí. Es importante notar que, realizando un promedio de las distancias en el entorno de coordinación del Fe, las mismas son iguales a 2,04 Å, en todas las configuraciones analizadas.

Distancias (Å)	A	B	C	D	E	F
Fe-O	2,04	<b>2,04</b>	2,01	2,00	2,01	2,07
Fe-O	2,01	<b>2,04</b>	2,06	2,01	2,01	2,03
Fe-O	2,02	<b>2,04</b>	2,01	2,07	2,05	2,01
Fe-O	2,02	<b>2,04</b>	2,05	2,10	2,06	2,02
Fe-O	2,07	<b>2,04</b>	2,06	2,05	2,07	2,02
Fe-O	2,07	<b>2,04</b>	2,05	2,01	2,05	2,07
Promedio	2,04	<b>2,04</b>	2,04	2,04	2,04	2,04

**Tabla 3.2:** Distancias Fe-O medidas en cada una de las configuraciones analizadas para el sistema LDH-NiFe.

En este punto es importante encontrar un parámetro adecuado que permita cuantificar la deformación presente en los octaedros de Fe en las distintas configuraciones, respecto a la de menor energía. Tomaremos una variable geométrica, que es el ángulo diedro de los octaedros, como se representa en la Figura 3.6.



**Figura 3.6:** Representación del octaedro de Fe, donde se muestra el ángulo diedro que ha sido medido en las diferentes configuraciones. Las esferas representan a los diferentes átomos de la estructura, con el código de colores que se detalla en la leyenda.

Buscamos comparar las diferencias que existen (tanto estructural como desde el punto de vista energético) entre las diferentes configuraciones. Para ello, usaremos la variable

$\epsilon_o$ , definida por la siguiente ecuación:

$$\langle \epsilon_o \rangle = \left\langle \frac{\Delta\theta}{\theta_o} \right\rangle \cdot 100 = \left\langle \frac{\theta - \theta_o}{\theta_o} \right\rangle \cdot 100 \quad (3.1)$$

donde  $\theta_o$  es el ángulo diedro O-O-O del octaedro de Fe correspondiente a la configuración de menor energía (**B**) y  $\theta$  es el mismo ángulo en los octaedros de Fe para las demás configuraciones. Consideramos conveniente usar esta variable con el objeto de evaluar la deformación presente de cada configuración y para independizarnos de la posición del Fe dentro de cada octaedro.

En la Tabla 3.3 se muestran los distintos valores de ángulos diedro medidos y calculados los promedios, para las distintas configuraciones. Con estos valores, es posible medir la variable  $\epsilon_o$  que permite evaluar el grado de deformación de los octaedros.

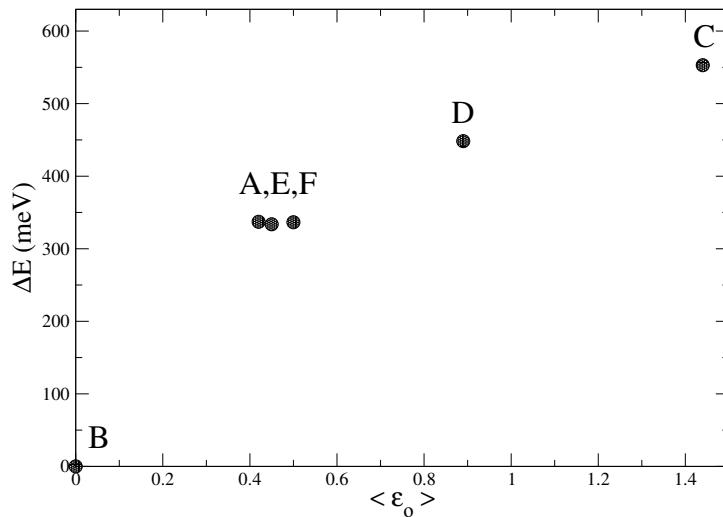
Ángulo	A	B	C	D	E	F
O-O-O	$90,3^\circ \pm 0,2^\circ$	<b><math>89,9^\circ \pm 0,1^\circ</math></b>	$88,6^\circ \pm 0,3^\circ$	$90,7^\circ \pm 0,3^\circ$	$90,3^\circ \pm 0,2^\circ$	$90,4^\circ \pm 0,2^\circ$

**Tabla 3.3:** Ángulos diedro O-O-O en valor promedio para las distintas configuraciones que se observan en la Figura 3.3 con sus correspondientes letras de referencia.

En la Figura 3.7 se observa la variación de energía como función del parámetro  $\langle \epsilon_o \rangle$  para las distintas configuraciones. Esta Figura evidencia que la estructura de menor energía es la estructura más simétrica; y conforme aumenta la deformación de la estructura, se incrementa la energía total del sistema.

En esta Figura, también se puede observar que las energías obtenidas para los arreglos A, E y F están en el mismo orden y que las deformaciones de estas configuraciones también presentan similitudes.

Si hacemos una estimación de la diferencia de energía por átomo entre las configuraciones A, E y F respecto a la B, resulta ser del orden de 7meV. Por otro lado, una estimación de la energía  $kT$  a temperatura ambiente es del orden de 25meV. Como la síntesis de estos sistemas se realiza a temperatura ambiente no podría descartarse la formación de clústeres de Fe dentro de la lámina. De hecho, esta formación de clústeres se ha observado en estudios previos, como por ejemplo en la Ref. [2]. De todas formas, un estudio más detallado respecto de la formación de clústeres de Fe requeriría complementar simulaciones de DFT con dinámica molecular, lo cual excede el alcance de la presente Tesis.



**Figura 3.7:** Variación de energía como función del parámetro  $\langle \epsilon_o \rangle$  que permite evaluar las deformaciones en lo que respecta al ángulo diedro (O-O-O), para las distintas configuraciones presentadas en la Figura 3.3.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, de ahora en adelante, para todos los cálculos usaremos la configuración de menor energía **B**, puesto que es la que presenta mayor estabilidad en el sistema LHD-NiFe, de acuerdo a los cálculos DFT.

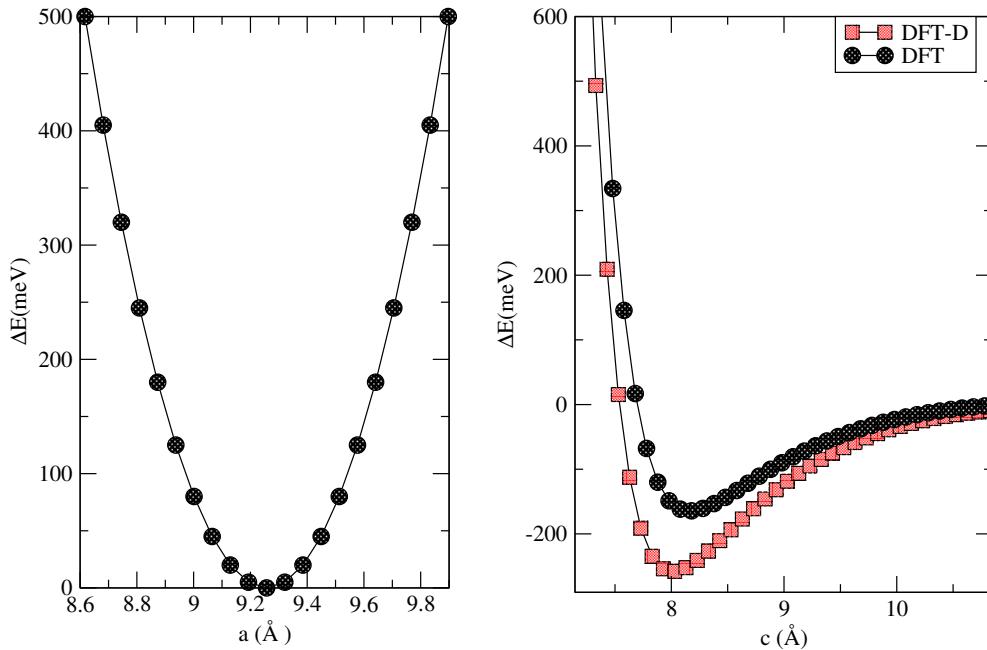
### Optimización de los vectores de red $a$ y $c$

Partiendo de la configuración **B**, se procedió a optimizar los valores de los parámetros de red  $a$  y  $c$  del sistema LDH-NiFe. En primera instancia, se construye la curva del tipo Energía Potencial, con el objetivo de obtener el valor óptimo de  $a$ . Para ello, se ha ido variando el valor del mismo alrededor del valor experimental, obteniéndose, mediante simulaciones DFT, una serie de datos de energía total ( $E$ ) en función de  $a$ , que se pueden observar en la Figura 3.8. Esta curva se construyó empleando una sola lámina y fijando el valor de  $c$  en 16 Å. Elegimos este valor de  $c$  para asegurarnos el estudio de las interacciones presentes en una sola capa y separar las contribuciones provenientes de interacciones interláminas.

Una primera inspección de optimización del parámetro de red  $a$  nos muestra que la energía total del sistema disminuye a medida que el valor de  $a$  se acerca al óptimo, el cual se corresponde con el valor de la energía más estable, que fijamos como valor cero.

Cabe aclarar que las determinaciones experimentales mediante Difracción de Rayos X (DRX) permiten obtener valores promedio de las distancias Metal-Metal dentro de las láminas, así como también las distancias entre láminas (las cuales, en este caso, directamente se relaciona con el parámetro  $c$ ). Por este motivo, el vector de red que se muestra

en la curva de Energías totales no es directamente la distancia M-M, sino que es del orden de 3 veces dicha magnitud, teniendo en cuenta la celda unidad empleada. Así, el valor óptimo obtenido para la distancia M-M, corresponde a un promedio entre las distancias de los iones dentro de la lámina.



**Figura 3.8:** En el panel izquierdo se muestra la curva de energía en función del parámetro de red  $a$  calculada con DFT. En el panel derecho se observa la curva de energía en función del parámetro de red  $c$  calculada tanto para DFT como para la implementación DFT-D, la cual nos permite reproducir correctamente las interacciones entre láminas, incorporando términos dispersivos a la energía total.

La Tabla 3.4 muestra el valor óptimo obtenido para la distancia promedio Metal-Metal y el parámetro de red  $c$ . A partir de la distancia M-M, podemos estimar la constante de red  $a$  como  $9.24 \text{ \AA}$ . En esta misma Tabla podemos notar que hay un excelente acuerdo entre el valor determinado a partir de DFT con los parámetros determinados experimentalmente [2].

Parámetro	DFT (Å)	Experimental (Å)
$\langle d_{M-M} \rangle$	3,08	3,08
$c$	8,10	7,90

**Tabla 3.4:** Distancias promedio Metal-Metal ( $\langle d_{M-M} \rangle$ ) y parámetro de red  $c$  en  $\text{\AA}$ . Se muestran las magnitudes calculadas teóricamente mediante simulaciones DFT y los correspondientes valores obtenidos experimentalmente en la Ref. [2].

Con respecto al valor de  $c$ , DFT produce una sobreestimación de dicho parámetro [3, 4], a lo largo del cual las interacciones que predominan son débiles de largo alcance, tipo van der Waals, las cuales, es sabido que no son descriptas adecuadamente mediante

funcionales de intercambio y correlación convencionales [5, 6]. Este hecho puede verse a partir del valor optimizado empleando DFT sin corrección de interacciones dispersivas (ver Tabla 3.4) y Figura 3.8).

Es por ello que, para reproducir correctamente este tipo de interacciones, incorporamos términos dispersivos a la energía total (DFT-D) [5]. Dentro de este contexto, la energía total queda descripta por:

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (3.2)$$

donde  $E_{disp}$  es la contribución dispersiva y se calcula como:

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} C_{6,ij} \left[ \sum_{\mathbf{R}} |\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|^{-6} f_{damp}(|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|) \right]$$

$$f_{damp}(|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|) = s_6 \left( 1 + e^{-d \cdot \left[ \frac{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|}{r_o} - 1 \right]} \right)^{-1} \quad (3.3)$$

siendo  $\mathbf{r}_{ij}$  la distancia entre átomos,  $\mathbf{R}$  los vectores de la Red de Bravais (RB), y  $s_6$  y  $d$  son parámetros adimensionales que dependen del funcional empleado, siendo sus valores en este caso, 0,75 y 20, respectivamente [5].

La Tabla 3.5 muestra los parámetros empleados para cada átomo de la celda.

Átomo	$r_o$ (Å)	$C_{6,ij}$ (Ry.Bohr <sup>6</sup> )
Ni	2,952	374,666
Fe	2,952	374,666
O	2,536	24,284
H	1,892	4,857
Cl	3,097	175,885

**Tabla 3.5:** Parámetros atómicos para el término de dispersión.

El valor del parámetro  $c$  optimizado empleando DFT-D es 8,04 Å, el cual se aproxima al valor experimental [7]. Por otro lado, es importante notar en el panel derecho de la Figura 3.8, que el pozo de potencial empleando DFT-D es mayor que el que se obtiene empleando DFT puro, es decir sin incorporar fuerzas dispersivas. Esto implica que la incorporación de interacciones dispersivas resulta de suma importancia a la hora de estabilizar la interacción entre las láminas y, en consecuencia, en la formación de la

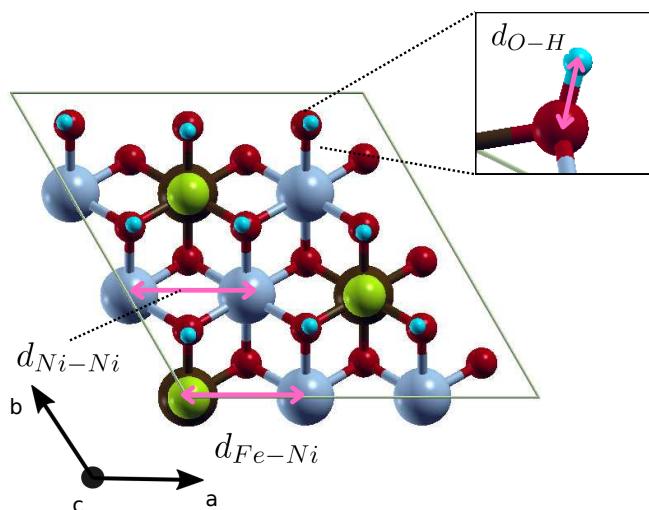
estructura tridimensional del hidróxido laminar. En este caso, hemos seleccionado el valor de referencia de energía como el valor en el cual la interacción entre las láminas tiende a cero. Físicamente, esto corresponde al caso que las láminas ya están tan separadas entre sí que el sólido no se forma y tenemos el caso de capas aisladas.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos usando DFT-D, los cálculos presentados en esta Tesis de ahora en adelante, incluirán las correcciones dispersivas, ya que son de suma importancia en la descripción de este tipo de sistemas.

### Distancias características dentro de una capa

Como parte del análisis estructural, se evaluaron las distancias Metal-Metal para los diferentes átomos del sistema LDH-NiFe, teniendo en cuenta cada lámina que compone el sistema LDH.

La Figura 3.9 muestra la forma en la que se han medido las distancias características dentro de una lámina, para el caso de la geometría optimizada. Teniendo en cuenta que existen diferentes pares de átomos y, por lo tanto, diversos valores para los pares de átomos dentro de una capa, se reportan los valores promedios entre átomos a primeros vecinos tanto para el caso Ni-Ni, Ni-Fe y O-H. Como hemos mencionado, estas medidas se han tomado considerando la celda optimizada del sistema LDH-NiFe.



**Figura 3.9:** Representación gráfica de las distancias calculadas sobre la estructura de LDH-NiFe. Se indican las distancias entre átomos de níquel ( $d_{Ni-Ni}$ ), entre hierro y níquel ( $d_{Fe-Ni}$ ) y, en un recuadro que tiene una orientación diferente para mayor claridad, se amplía la distancia entre oxígeno-hidrógeno ( $d_{O-H}$ ) de los grupos hidroxilo.

Estos resultados se encuentran detallados en la Tabla 3.6. Este análisis estructural es clave para entender cómo se distribuyen y luego comprender cómo interactúan entre sí los átomos de Ni, Fe, O, H, dentro de cada lámina. En otras palabras, estos valores brindan información acerca de la geometría del sistema extendido en el espacio intralaminar.

	$\langle d_{Fe-Ni} \rangle$ (Å)	$\langle d_{Ni-Ni} \rangle$ (Å)	$\langle d_{O-H} \rangle$ (Å)
DFT	$3,08 \pm 0,03$	$3,07 \pm 0,02$	$0,99 \pm 0,01$

**Tabla 3.6:** Distancias características promedio dentro de la lámina LDH-NiFe, en angstroms (Å).

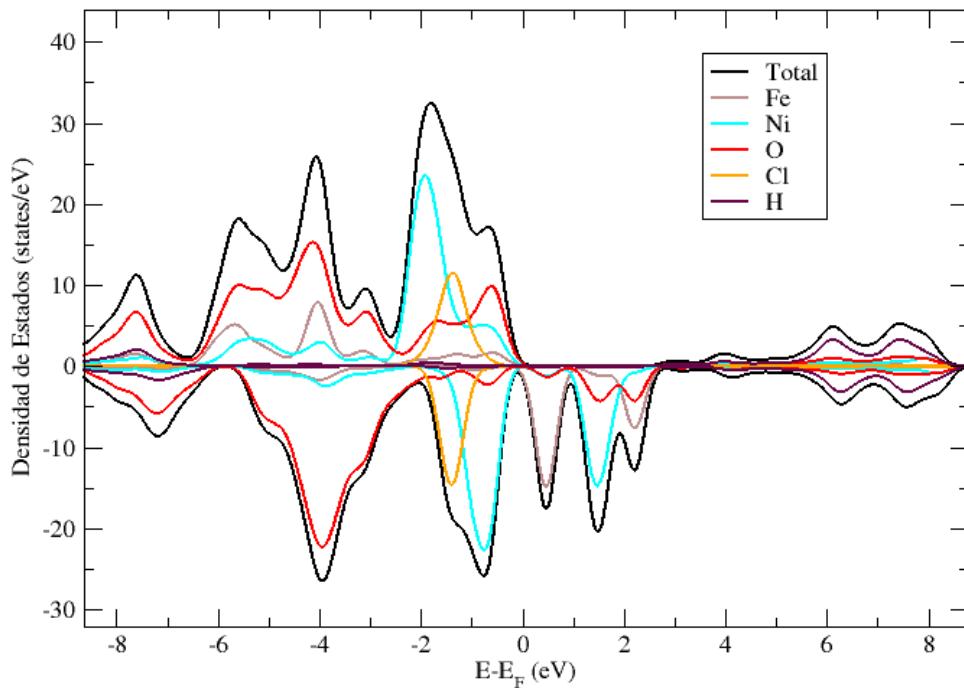
Los valores obtenidos en la Tabla 3.6 pueden compararse con materiales pertenecientes a la misma familia de sólidos laminares hidroxilados, como es el caso de sistemas que posean una estructura laminar. Según la Ref. [8] que analiza una estructura  $\text{Ni(OH)}_2$  (hidróxido de níquel(II)), las distancias Ni-Ni varían de 2,82 a 3,13 Å, donde todos los Ni tienen estado de oxidación +2. En el caso de nuestro sistema, podemos observar que esa distancia tiene un valor promedio de 3,07 Å, el cual está comprendida dentro de los valores del citado trabajo [8]. Por otro lado, si tomamos el resultado de otros trabajos como por ejemplo en las Refs. [9, 10] en las cuales analizan  $\text{Fe(OH)}_2$  (hidróxido de hierro (II)) material en el cual también todos los Fe tienen estado de oxidación +2, las distancias son del orden de 3,26 Å. Observando la Tabla 3.6, podemos notar que en nuestro sistema esa distancia metal-metal es menor, evidenciándose una contracción en la distancia metal-metal. Esta contracción observada del parámetro de red  $a$  en un LDH con respecto a las estructuras tipo  $\beta$  para los sistemas citados, es decir  $\beta\text{-Fe(OH)}_2$  y  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ , tiene su origen en la diferencia del estado de oxidación.

En LDH-NiFe uno de los iones metálicos tiene estado de oxidación +3 ( $Fe^{+3}$ ) y por lo tanto, su tamaño es menor que si se tratara de un ion con estado de oxidación +2, como ocurre en las fases tipo  $\beta$ . Esto permite estimar y entender la causa del decrecimiento encontrado en el parámetro de red  $a$ , en este tipo de estructuras.

### 3.1.4. Estructura Electrónica

En esta sección nos abocamos al estudio de la estructura electrónica para el sistema LDH-NiFe. Para obtener la densidad de estados total y proyectada se efectuaron simulaciones DFT utilizando la configuración óptima previamente determinada y los valores de los parámetros de red ( $a$  y  $c$ ), analizados y calculados en la sección anterior.

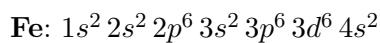
En la Figura 3.10 se muestra la densidad de estados total (DOS) y la densidad de estados proyectada (PDOS). El nivel de Fermi corresponde al cero de energía. Una primera inspección nos muestra que, en el nivel de Fermi, el sistema presenta estados electrónicos.



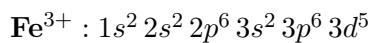
**Figura 3.10:** Diagrama de Densidad de Estados Total (DOS) y Densidad de Estados Proyectada (PDOS) en los diferentes átomos que componen el sistema LDH-NiFe. Las densidades de estado con espín up se muestran con valores positivos y la densidad de estado con espín down se grafica con valores negativos. El nivel de Fermi ( $E_F$ ) corresponde al valor cero de energía.

Este comportamiento es característico de sistemas metálicos. Por otro lado, la PDOS representa la contribución proveniente de los distintos átomos que componen al sistema, a las distintas bandas electrónicas. En particular, el Ni y el O son los átomos que contribuyen en mayor medida a la banda de valencia, mientras que para la banda de conducción el Ni junto con el Fe son los átomos que presentan la mayor contribución.

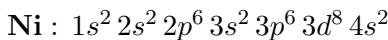
En lo que sigue, para facilitar el análisis, detallamos las correspondientes configuraciones electrónicas de los diferentes átomos que componen el sistema. Para cada centro metálico (Fe, Ni) se tienen las siguientes configuraciones electrónicas. En particular, para el caso del hierro en su estado neutro encontramos:



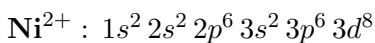
Sin embargo, para el caso de nuestro sistema, para formar el ion  $\text{Fe}^{3+}$ , el hierro pierde tres electrones, quedando de esa manera la siguiente configuración electrónica:



La configuración electrónica para el Níquel es:



De la misma manera, el Níquel pierde 2 electrones para formar el ion  $\mathbf{Ni}^{2+}$ :



Si bien inicialmente se recalcó que no estudiaremos las propiedades magnéticas del sistema, dado que el sistema presenta iones intrínsecamente magnéticos, en este punto resulta importante relacionar el momento magnético de cada ion con su correspondiente configuración electrónica. El momento magnético global de la celda (la llamada magnetización total)  $M_{tot}$  se calcula como:

$$M_{tot} = \int (\rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r)) dr$$

donde  $\rho_{\uparrow}$  y  $\rho_{\downarrow}$  son las densidades de carga electrónicas correspondientes a la polarización de espín *up* y *down*, respectivamente.

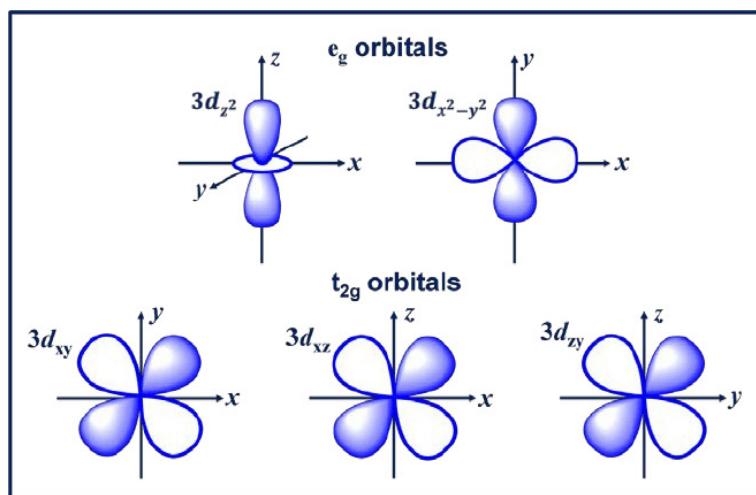
En este caso, el cálculo DFT provee el momento magnético total como  $M_{tot}=27 \mu_B$  y también los momentos magnéticos asociados a cada uno de los dos centros metálicos:  $\mu_{Fe}$  y  $\mu_{Ni}$ , como se detalla en la Tabla 3.7.

$\mu_{Fe} (\mu_B)$	$\mu_{Ni} (\mu_B)$
4,89	1,98

**Tabla 3.7:** Momentos magnéticos  $\mu$  de cada centro metálico en unidades de magnetón de Bohr ( $\mu_B$ ).

Teniendo en cuenta la configuración electrónica dentro de un entorno octaédrico, podemos observar que los valores obtenidos para  $\mu_{Fe}$  y  $\mu_{Ni}$  son consistentes con sus estados de oxidación.

Es sabido que, en un Campo Cristalino Octaédrico los orbitales *d* se dividen en dos grandes grupos. Tenemos, por un lado, los niveles de mayor energía (llamados  $e_g$ ) y, por otro lado, los niveles *d* que tienen menor energía (llamados  $t_{2g}$ ). Dentro de los orbitales  $e_g$  podemos mencionar los estados  $d_{x^2+y^2}$  y  $d_{z^2}$ ; y como parte de los orbitales  $t_{2g}$  se encuentran las proyecciones  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ . Estos dos grupos se pueden observar en la Figura 3.11.



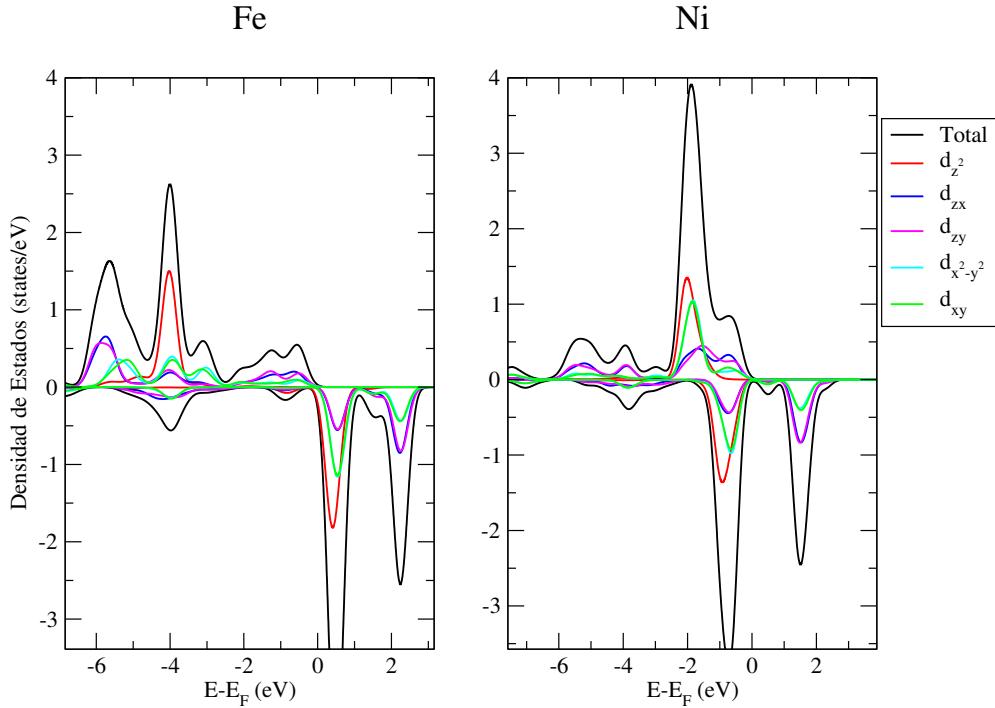
**Figura 3.11:** Desdoblamiento de los orbitales  $d$  en un Campo Cristalino Octaédrico. Se muestran los dos orbitales  $e_g$  y los tres orbitales  $t_{2g}$ .

Por otro lado, para nuestro sistema LDH-NiFe podemos ver la contribución del desdoblamiento de los orbitales  $d$  en la Figura 3.12. Ahora bien, si nuestro sistema fuese un sistema octaédrico puro ( $O_h$ ), efectivamente debería producirse el desdoblamiento de niveles mencionado previamente. Sin embargo, si bien los átomos metálicos de nuestro sistema están coordinados por 6 grupos OH a primeros vecinos, la geometría que resulta no es un octaedro puro. Esto se debe a la forma en la que están dispuestos los ligandos (OH) alrededor del centro metálico.

La Teoría del Campo Cristalino [11] es un modelo electrostático que predice que los orbitales  $d$  en un complejo metálico <sup>2</sup> no están degenerados y utiliza simplemente los electrones de los ligandos para crear un campo eléctrico alrededor del centro metálico. El patrón de desdoblamiento de los orbitales  $d$  depende del campo cristalino, que está determinado por la disposición y la naturaleza de los ligandos.

Consideremos un catión metálico que se encuentra rodeado por seis ligandos colocados en los vértices de un octaedro  $O_h$ , ubicado según los ejes cartesianos. Cada ligando puede tratarse como una carga puntual negativa y existe una atracción electrostática entre el ion metálico y los ligandos. Sin embargo, hay también una interacción repulsiva entre los electrones de los orbitales  $d$  y las cargas puntuales de los ligandos. Como los orbitales atómicos  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  señalan directamente a los ligandos mientras que los orbitales atómicos  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{xz}$  están dirigidos entre ellos, los orbitales atómicos  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  están desestabilizados en mayor medida que los orbitales atómicos  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{xz}$ .

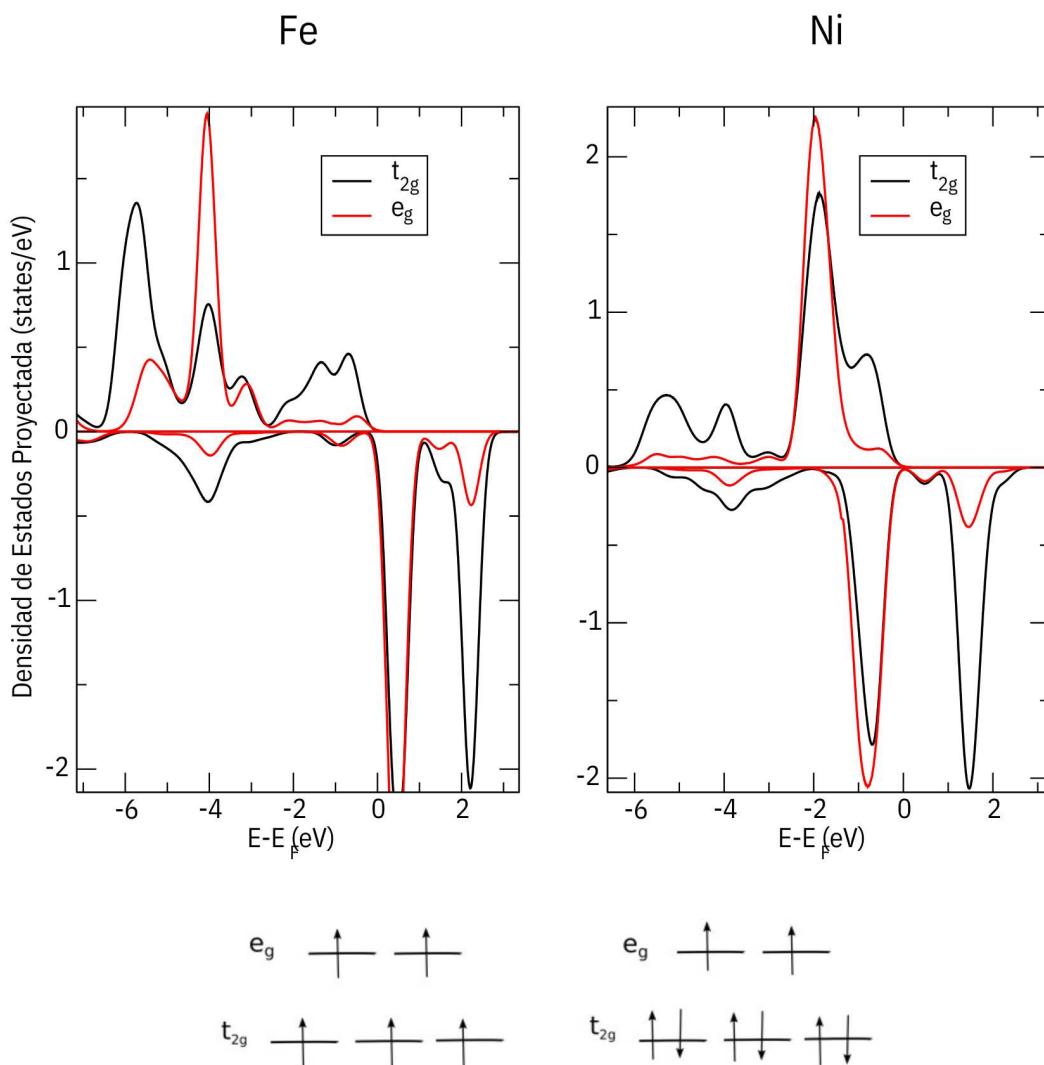
<sup>2</sup>Un complejo metálico es una especie química formada por un ion metálico central rodeado por moléculas o iones llamados ligandos, que se unen al metal mediante enlaces coordinados.



**Figura 3.12:** Densidad de Estados para el átomo de Fe (panel izquierdo) y para el Ni (panel derecho). Se presenta la densidad de estados Total (DOS) y la densidad de estados proyectada (PDOS) en los orbitales  $d$ . Las densidades de estado con espín up se muestran con valores positivos y la densidad de estado con espín down se grafica con valores negativos. El nivel de Fermi ( $E_F$ ) corresponde al cero de energía.

Como hemos mencionado previamente, en la presencia de campo cristalino octaédrico existen dos grupos de orbitales  $d$  denominados como  $e_g$  y  $t_{2g}$ . Los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  tienen simetría  $e_g$ , mientras que los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{zx}$  poseen simetría  $t_{2g}$ . Como también hemos mencionado, el entorno de cada metal dentro de nuestro sistema laminar no es puramente  $O_h$  y, por lo tanto, el desdoblamiento  $t_{2g}-e_g$  de los orbitales  $d$ , no es estrictamente de esta manera.

En la Figura 3.13 se muestra la densidad de estados proyectada sobre Fe y Ni, sumando la contribución de los orbitales que estarían asociados a los niveles  $t_{2g}$  y  $e_g$ . Sin embargo, si tenemos en cuenta la configuración electrónica de cada ion metálico, podemos ver que esta forma de pensar en términos de un campo octaédrico  $O_h$ , no nos permite justificar las ocupaciones que se observan en cada PDOS.

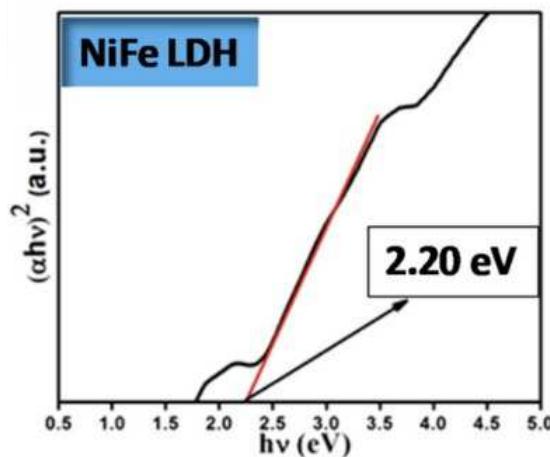


**Figura 3.13:** En la parte superior del gráfico se muestra la densidad de estados proyectada en los átomos de Fe (a la izquierda) y Ni (a la derecha), sumando la contribución de los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$ , en cada caso. En la parte inferior se muestra un esquema de los niveles  $d$  para cada centro metálico y las respectivas ocupaciones de los orbitales.

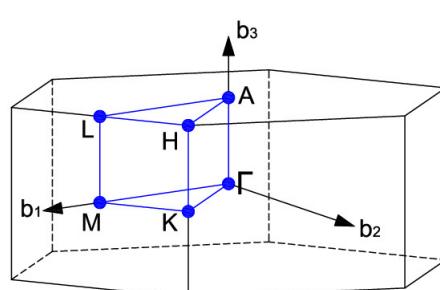
En lo que sigue, nos abocamos a estudiar la estructura de bandas correspondiente al sistema bajo estudio. La estructura de bandas muestra los niveles de energía electrónica permitidos de los materiales cristalinos mediante la relación  $E(k)$  también conocida como relación de dispersión electrónica. De esta relación se puede extraer información importante acerca de las propiedades electrónicas de un cristal. Representando en una función las energías en función del vector de onda  $k$  y tomando valores de  $k$  a lo largo de líneas rectas que conectan puntos de simetría de la zona de Brillouin, es posible construir el llamado diagrama de estructura de bandas. Una de las características más importantes de la estructura de bandas es que nos va a permitir revelar si un material es metálico, semiconductor o aislante, además de que nos permite estimar el ancho de la

brecha de energía que existe entre las bandas de valencia y de conducción (en el caso de los semiconductores o metales).

De acuerdo a mediciones experimentales, es sabido que nuestro sistema LDH - NiFe es un aislante. Por ejemplo, existe evidencia en diferentes trabajos [12, 13] que demuestran que existe un *band gap* óptico de energía, cuyo valor es  $E_{gap} \approx 2,2\text{eV}$ . La Figura 3.14 fue extraída de la Ref. [13] y muestra la existencia de una brecha de energía en experimentos de espectroscopia.

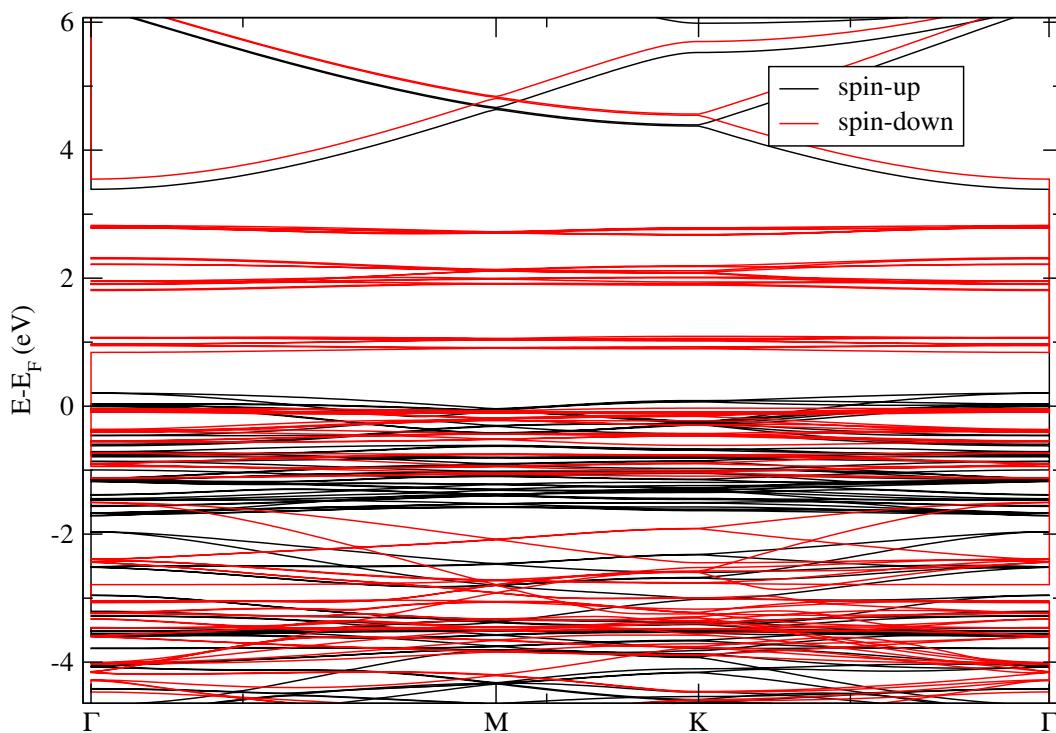


Teniendo en cuenta la simetría del sistema, el camino recorrido para obtener la estructura de bandas correspondiente a un hidróxido LDH-NiFe es:  $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$ , siendo estos puntos de alta simetría para un sistema hexagonal dentro del espacio recíproco. Este camino se puede observar en la Figura 3.15.



**Figura 3.15:** Puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin para el caso de una estructura cristalina del tipo hexagonal. En particular, para nuestro estudio consideramos el camino determinado por los puntos  $\Gamma$ , M y K como puntos de alta simetría en el espacio recíproco para realizar los gráficos de estructura de bandas.

Realizando este procedimiento, obtenemos el gráfico de la Figura 3.16 en el que se observa, como también pudo notarse tanto en la DOS como en la PDOS, que el comportamiento es netamente conductor, con lo cual podemos concluir que, al menos dentro de la aproximación DFT, no se logran reproducir satisfactoriamente las propiedades electrónicas del sistema.



**Figura 3.16:** Diagrama de bandas para el sistema LDH-NiFe calculado por DFT. Las coordenadas de los puntos de alta simetría en la Zona de Brillouin son  $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$ . El nivel de Fermi ( $E_F$ ) corresponde al cero de energía. La leyenda muestra las contribuciones de spin up y spin down.

Aunque la estructura de bandas obtenida con DFT da cuenta de que nuestro sistema tiene carácter conductor, como hemos mencionado, las evidencias experimentales muestran que se trata de un material aislante. Es por ello que es necesario introducir correcciones a la teoría de bandas convencionales para poder reproducir adecuadamente las propiedades electrónicas de nuestro sistema.

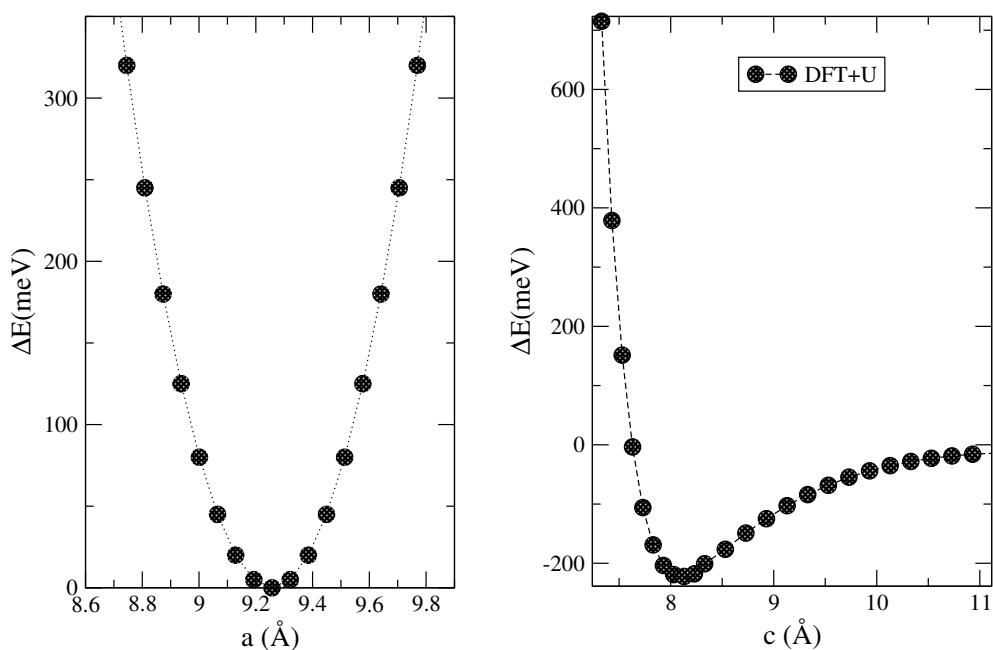
Con este objetivo, se repitieron los cálculos aplicando la corrección del modelo de Hubbard (DFT+U). Los parámetros de Hubbard empleados en los cálculos DFT+U fueron  $U_{Fe}=4,5$  eV y  $U_{Ni}=6$  eV, teniendo en cuenta valores comúnmente utilizados para este tipo de iones al encontrarse en entornos octaédricos [14, 15].

### 3.2. Simulaciones DFT+U para el sistema LDH-NiFe

#### 3.2.1. Propiedades estructurales

##### Optimización de los parámetros de red

Del mismo modo que se optimizó el parámetro de red  $a$  para el cálculo de DFT, se efectuó un procedimiento análogo para las simulaciones DFT+U. El proceso de optimización se muestra en la Figura 3.17.



**Figura 3.17:** Curvas de optimización de energía como función de cada uno de los parámetros de red del sistema LDH-NiFe, en ambos casos calculadas con DFT +U e incluyendo las fuerzas dispersivas. En el panel izquierdo se muestra la curva de energía en función del parámetro de red  $a$  y en el panel derecho, la curva en función del parámetro de red  $c$ .

En la Tabla 3.8 se observa que el valor obtenido es comparable al valor experimental con una diferencia de  $\pm 0,01$  Å. En particular, se obtuvo como valor del parámetro de red  $a$  de 9,23 Å (valor que representa una distancia promedio metal-metal de 3,08 Å) mientras que el valor de  $c$  resultó en 8,05 Å.

Por otro lado, comparando los parámetros de red obtenidos con DFT que se muestran en la Tabla 3.4 se evidencia que tanto DFT como DFT+U ajustan bien el parámetro de red  $a$ , difiriendo en 0,01 Å. Además, luego de aplicar la corrección de interacciones dispersivas para DFT el valor de  $c$  resultó ser 8,04 Å, difiriendo también en 0,01 Å.

Parámetros	DFT+U ( $\text{\AA}$ )	Experimental ( $\text{\AA}$ )
$\langle d_{M-M} \rangle$	3,08	3,08
$c$	8,05	7,90

**Tabla 3.8:** Distancia promedio Metal-Metal ( $\langle d_{M-M} \rangle$ ) y parámetro de red  $c$ , ambos valores fueron optimizados y están expresados en angstroms ( $\text{\AA}$ ). Se muestran las magnitudes calculadas teóricamente mediante simulaciones DFT+U. Los valores correspondientes obtenidos experimentalmente fueron extraídos de la Ref. [2].

Teniendo en cuenta que el panel derecho de la Figura 3.17 describe la curva de energía como función de la separación interlaminar, podemos decir que este gráfico permite representar la energía de interacción entre las láminas del sólido laminar. En la misma podemos observar que las láminas presentan una energía de cohesión a una distancia óptima, con lo cual esto permite demostrar que el sólido gana energía por formarse esta estructura de capas característica de los hidróxidos dobles laminares.

### Distancias características dentro de una capa

En este punto es necesario volver a calcular, usando simulaciones DFT +U, las distancias promedio entre átomos tanto para los pares de átomos Ni-Ni, Ni-Fe y O-H. Para ello, utilizamos la celda de menor energía con los parámetros de red optimizados para las simulaciones DFT+U.

	$\langle d_{Fe-Ni} \rangle$ ( $\text{\AA}$ )	$\langle d_{Ni-Ni} \rangle$ ( $\text{\AA}$ )	$\langle d_{O-H} \rangle$ ( $\text{\AA}$ )
DFT	$3,08 \pm 0,03$	$3,07 \pm 0,02$	$0,99 \pm 0,01$
DFT+U	3,07	3,07	0,99

**Tabla 3.9:** Distancias características promedio dentro de la lámina del sistema LDH-NiFe obtenidas mediante DFT y DFT+U. Estos valores medios surgen de calcular las diferentes distancias entre átomos de níquel ( $d_{Ni-Ni}$ ), entre hierro y níquel ( $d_{Fe-Ni}$ ) y las distancias entre átomos oxígeno-hidrógeno ( $d_{O-H}$ ). Los errores en el caso de DFT+U son menores a 0,001 en todos los casos.

Los resultados de las distancias medias tanto para DFT como para DFT+U se pueden observar en la Tabla 3.9, donde observamos que las diferencias no son significativas. Por lo tanto, podemos concluir que, si bien ambos métodos son apropiados para describir las distancias medias, DFT no describe adecuadamente el carácter de aislante que posee el sistema. Con ese objetivo, abordamos el análisis de la estructura electrónica del sistema en la siguiente sección.

Realizando un análisis estructural del sistema LDH-NiFe en el caso de la aproximación DFT+U, se obtuvo que las distancias Fe-O a primeros vecinos son todas iguales, con un valor de 2,05  $\text{\AA}$ . Estas distancias son semejantes al valor obtenido por DFT, donde

se obtuvo un valor para esa distancia de 2,04 Å. Por otro lado, se analizaron los ángulos ecuatoriales O-Fe-O, obteniéndose que en todos los casos son menores a 90°. En particular, en valor promedio entre todos los ángulos medidos se tiene un valor de 84°. En comparación con DFT se obtienen ángulos semejantes, donde se había encontrado también 84°. Del mismo modo, el ángulo diedro O-O-O en este caso, registró un valor promedio de 90,05° en comparación con DFT donde se había obtenido 89,98°. Podemos concluir entonces que al hacer la simulación DFT+U, al relajar la estructura no introduce grandes cambios significativos.

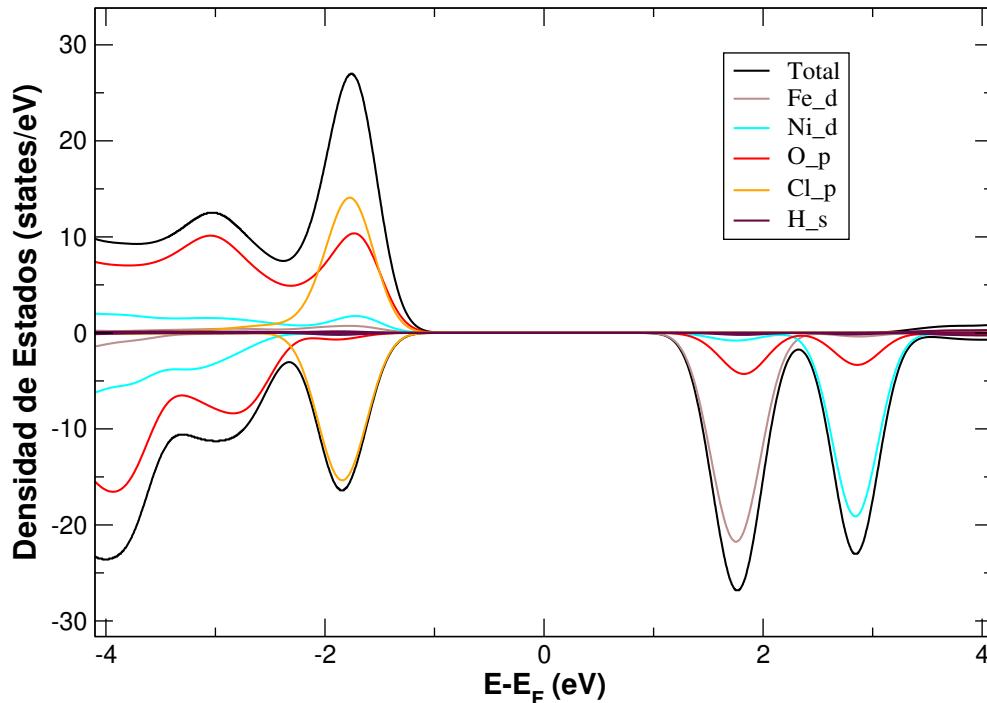
### 3.2.2. Estructura Electrónica

Teniendo en cuenta las simulaciones DFT+U, en lo que sigue presentamos la densidad de estados total y la densidad de estados proyectada o PDOS, ambas representadas en la Figura 3.18. Naturalmente, estos resultados se calculan para la configuración óptima, previamente determinada con los valores optimizados de los parámetros de red  $a$  y  $c$ .

En este caso, los orbitales de los átomos que contribuyen a la banda de valencia corresponden al Ni, O y al Cl en mayor proporción. Por el contrario, la banda de conducción está caracterizada en mayor medida por una contribución de los estados electrónicos proveniente de los átomos de Fe y Ni. En esta misma Figura se destacan también las contribuciones de los orbitales  $p$  del O, mayoritariamente en la banda de valencia. Existe también una pequeña polarización de los orbitales provenientes de los oxígenos, posiblemente debido a hibridización con los átomos metálicos vecinos. En otras palabras, podemos decir que los estados polarizados up no se logran compensar con los estados polarizados down. Al contrario, los orbitales  $d$  del Ni y del Fe contribuyen en una mayor proporción a la banda de conducción y están polarizados en spin, evidenciando su naturaleza magnética.

Es importante destacar que el nivel de Fermi se encuentra despoblado, lo que indica un comportamiento del material tipo **aislante**. En contraposición a los resultados obtenidos previamente con DFT, se puede afirmar que al agregar la corrección de Hubbard se logra representar adecuadamente el carácter aislante del sistema LDH-NiFe, que coincide con las determinaciones experimentales de este tipo de sistemas [12, 13].

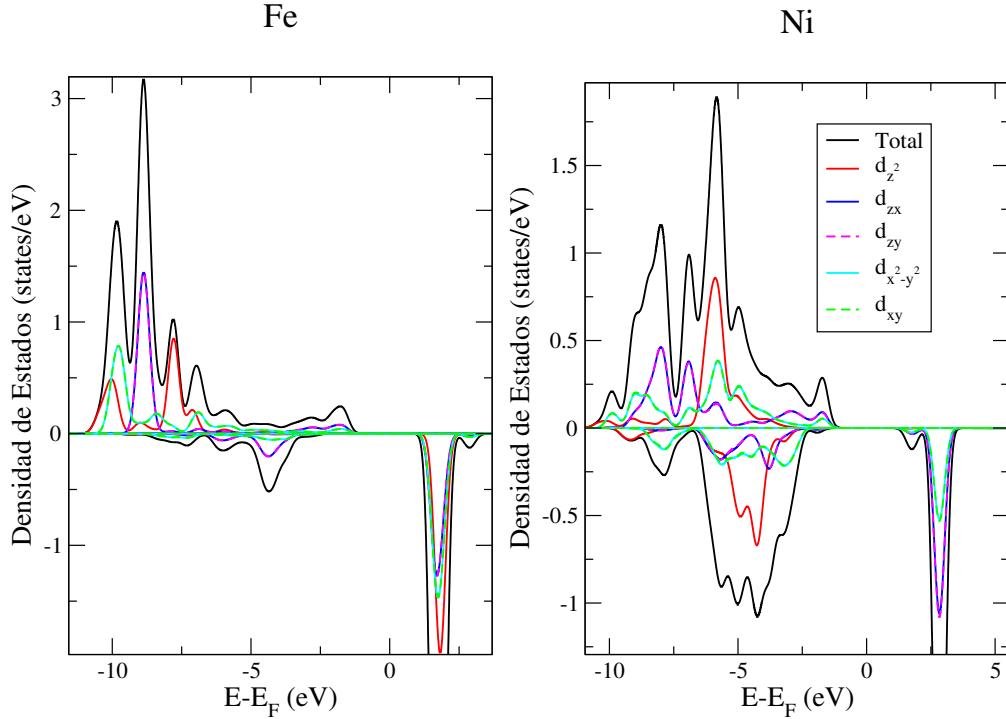
En la Figura 3.19 se desglosa la contribución de los diferentes orbitales  $d$ , tanto las contribuciones asociadas a los átomos de Fe como aquellas provenientes de los átomos de Ni. En este caso se puede notar que existe una doble degeneración, es decir que se tienen dos orbitales con la misma energía. En particular, los orbitales  $d_{zx}$  coinciden con los orbitales  $d_{zy}$ . Y también los orbitales  $d_{yx}$  coinciden en energía con los orbitales



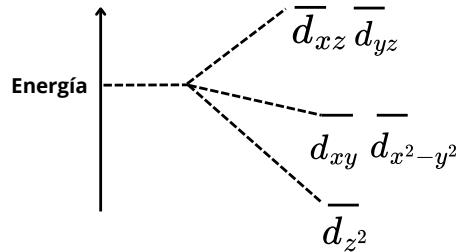
**Figura 3.18:** Densidad de Estados Total (DOS) y Densidad de Estados Proyectada por orbital para los diferentes átomos del sistema LDH-NiFe. Los cálculos se realizaron utilizando la aproximación DFT+U. Las densidades de estado con espín up se muestran con valores positivos y la densidad de estado con espín down se grafican con valores negativos. El nivel de Fermi ( $E_F$ ) corresponde al valor cero de energía.

$d_{x^2-y^2}$ . Esto vuelve a evidenciar que el entorno del centro metálico no es un sistema octaédrico puro  $O_h$ , en el cual la interacción cristalina produciría una degeneración más clara entre los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$ . Debido a la existencia de una deformación en el sistema, el entorno se asemeja más a un campo de geometría prisma trigonal ( $D_{3h}$ ) [16, 17, 18], cuyo diagrama de separación de orbitales se puede observar en la Figura 3.20.

Se obtuvo la estructura de bandas para el sistema LDH-NiFe utilizando el método de DFT+U. Como se trata de una celda unidad con la misma simetría que en la simulación DFT, el camino de puntos de alta simetría en el espacio recíproco, para graficar la estructura de bandas es nuevamente:  $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$ . La estructura de bandas se muestra en la Figura 3.21, donde se observa un comportamiento típico de un material aislante con una brecha de energía de  $E_{gap} \approx 2,15\text{ eV}$ . Como se mencionó anteriormente esta aproximación logra reproducir satisfactoriamente las propiedades electrónicas del sistema no sólo cualitativamente (ya que obtenemos un aislante) sino también cuantitativamente, puesto que si comparamos el valor obtenido con el valor experimental del *band gap* que

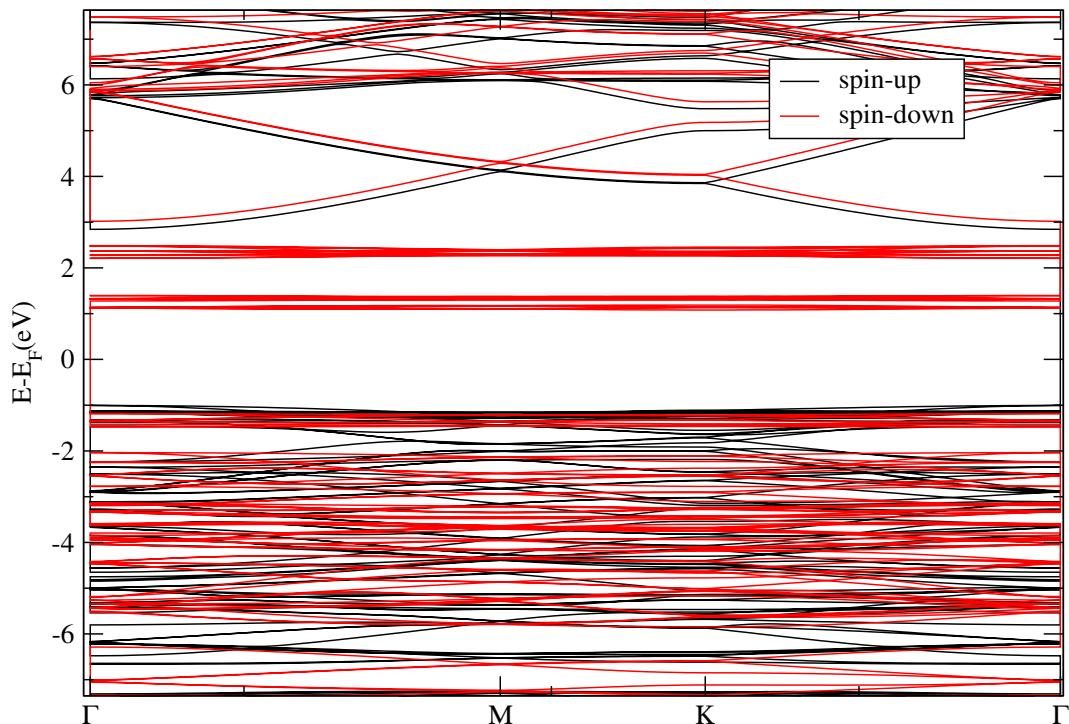


**Figura 3.19:** Densidad de Estados Total (DOS) y Densidad de Estados Proyectada (PDOS) para el átomo de Fe (panel izquierdo) y para el Ni (panel derecho). Las densidades de estado con espín up se muestran con valores positivos y las densidades de estado con espín down se grafican con valores negativos. El nivel de Fermi ( $E_F$ ) corresponde al cero de energía. En la leyenda se detallan los colores asociados a los distintos orbitales  $d$ .



**Figura 3.20:** Diagrama que ilustra la separación en energía que experimentan los orbitales  $d$  en presencia de una geometría del tipo prisma Trigonal.

es  $E_{gap} \approx 2,2eV$  [12, 13], podemos observar una concordancia adecuada entre ambos valores.



**Figura 3.21:** Diagrama de bandas para el sistema LDH-NiFe calculado usando la aproximación DFT+U. Las coordenadas de los puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin son  $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$ . El nivel de Fermi ( $E_F$ ) corresponde al cero de energía. La leyenda muestra las contribuciones de spin up y spin down. Se destaca el carácter aislante del sistema, evidenciado en el *band gap* que se encuentra en la estructura de bandas.

## Referencias

- [1] Mukarram Zubair, Nabeel Jarrah, Ihsanullah, Arsalan Khalid, Mohammad Saood Manzar, Taye Saheed Kazeem y Mamdouh A. Al-Harthi. En: *Journal of Molecular Liquids* 249 (2018), págs. 254-264. ISSN: 0167-7322.
- [2] Gonzalo Abellán, Eugenio Coronado, Carlos Martí-Gastaldo, Joao Waerenborgh y Antonio Ribera. En: *Inorganic Chemistry* 52.17 (2013), págs. 10147-10157.
- [3] Gonzalo Abellán, Eugenio Coronado, Carlos Martí-Gastaldo, Joao Waerenborgh y Antonio Ribera. En: *Inorganic Chemistry* 52.17 (2013), págs. 10147-10157.
- [4] Daire Tyndall, Sonia Jaskaniec, Brian Shortall, Ahin Roy, Lee Gannon, Katie O'Neill, Michelle Browne, Joao Coelho, Cormac McGuinness, Georg Duesberg y Valeria Nicolosi. En: *npj 2D Materials and Applications* 5 (ago. de 2021), pág. 73.
- [5] V. Barone, M. Casarin, D. Forrer, M. Pavone, M. Sambi y A. Vittadini. En: *J. Comp. Chem.* 30 (2009), págs. 934-939.
- [6] Ji ří Klime ř, David R. Bowler y Angelos Michaelides. En: *Phys. Rev. B* 83 (19 mayo de 2011), pág. 195131.
- [7] Alvaro Seijas-Da Silva, Jose Alberto Carrasco, Bruno J. C. Vieira, João C. Waerrenborgh, Eugenio Coronado y Gonzalo Abellán. En: *Dalton Trans.* 52 (5 2023), págs. 1219-1228.
- [8] Alexander J. Tkalych, Kuang Yu y Emily A. Carter. En: *The Journal of Physical Chemistry C* 119.43 (2015), págs. 24315-24322.
- [9] H.D. Lutz, H. Möller y M. Schmidt. En: *Journal of Molecular Structure* 328 (1994), págs. 121-132. ISSN: 0022-2860.
- [10] Sergio Speziale, Raymond Jeanloz, Alla Milner, Moshe Paz Pasternak y Joseph M. Zaug. En: *Phys. Rev. B* 71 (18 mayo de 2005), pág. 184106.
- [11] Catherine E. Housecroft y Alan G. Sharpe. *Química Inorgánica*. Trad. por Pilar Gil Ruiz. 2.<sup>a</sup> ed. Revisión técnica: José Ignacio Álvarez Galindo, Pedro Javier García Casado, Rafael Sirera Bejarano. Revisión para Latinoamérica: Efrén Urbina Valle. Madrid, España: Pearson Educación, S.A., 2006. ISBN: 978-84-205-4847-0.
- [12] Guixiang Ding, Chunxue Li, Yonghao Ni, Lihui Chen, Li Shuai y Guangfu Liao. En: *EES. Catal.* 1 (4 2023), págs. 369-391.
- [13] Susanginee Nayak y K. M. Parida. En: *ACS Omega* 3.7 (2018). PMID: 31458892, págs. 7324-7343.
- [14] Zachary K. Goldsmith, Aparna K. Harshan, James B. Gerken, Márton Vörös, Giulia Galli, Shannon S. Stahl y Sharon Hammes-Schiffer. En: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114.12 (2017), págs. 3050-3055.

- [15] Jia-Wei Zhao, Zi-Xiao Shi, Cheng-Fei Li, Lin-Fei Gu y Gao-Ren Li. En: *Chem. Sci.* 12 (2 2021), págs. 650-659.
- [16] Carmine Autieri, Giuseppe Cuono, Canio Noce, Milosz Rybak, Kamila M. Kotur, Cliò Efthimia Agrapidis, Krzysztof Wohlfeld y Magdalena Birowska. En: *The Journal of Physical Chemistry C* 126.15 (2022).
- [17] Wun-Fan Li, Changming Fang y Marijn A. van Huis. En: *Physical Review B* 94.19 (2016).
- [18] Katie E. R. Marriott, Lakshmi Bhaskaran, Claire Wilson, Marisa Medarde, Stefan T. Ochsenbein, Stephen Hill y Mark Murrie. En: *Chem. Sci.* 6 (12 2015), págs. 6823-6828.

## Capítulo 4

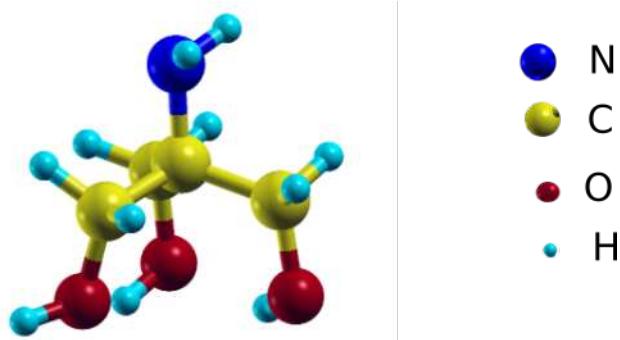
# Propiedades estructurales y electrónicas de hidróxidos dobles laminares de Ni-Fe funcionalizados químicamente

### 4.1. Introducción

Desde una perspectiva fisicoquímica, la funcionalización covalente de los LDH-NiFe es un aspecto aún poco explorado. Sin embargo, constituye una estrategia prometedora para modificar y controlar las propiedades físicas, superficiales y químicas de los LDH-NiFe mediante la incorporación de moléculas orgánicas a través de enlaces covalentes fuertes y estables [1, 2, 3, 4]. En este contexto, abordamos en este capítulo el estudio del efecto sobre las propiedades estructurales y electrónicas de LDH-NiFe cuando sus láminas son funcionalizadas químicamente empleando la molécula Tris(hidroximetil)aminometano (Tris). Inicialmente describiremos brevemente la estructura de la molécula Tris, para luego realizar una descripción detallada de la estructura y las propiedades electrónicas del sistema LDH-NiFe al ser funcionalizado químicamente con Tris (LDH-NiFe-Tris).

### 4.2. Aspectos estructurales de la molécula Tris

La estructura de la molécula Tris consiste en un grupo amino central  $\text{NH}_2$  unido a tres grupos hidroximetilo  $\text{CH}_2\text{OH}$ , respondiendo a la fórmula molecular:  $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2)_3(\text{OH})_3$ . La Figura 4.1 muestra una representación de la molécula de Tris aislada.



**Figura 4.1:** Representación de la molécula de Tris. Las esferas representan los diferentes átomos de la estructura, con los colores según lo indicado en la leyenda.

En la Tabla 4.1 se detallan los parámetros estructurales característicos de la molécula optimizada. En la misma puede verse que las diferentes distancias entre los átomos, a saber:  $d_{C-H}$ ,  $d_{N-H}$ ,  $d_{C-C}$ ,  $d_{N-C}$  y  $d_{O-H}$ , corresponden a las típicas distancias de enlace de compuestos orgánicos [5]. Esto mismo sucede con los ángulos de enlace entre los diferentes átomos de la molécula, que también se detallan en la misma Tabla.

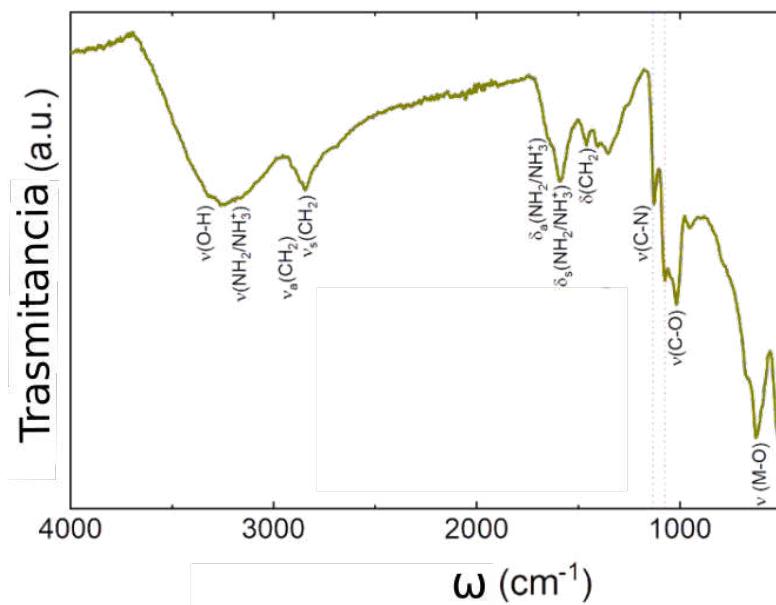
$d_{O-H}$ (Å)	$d_{C-O}$ (Å)	$d_{C-H}$ (Å)	$d_{C-C}$ (Å)	$d_{N-H}$ (Å)	$d_{C-N}$ (Å)
0,97	1,43	1,10	1,54	1,02	1,47
$\widehat{HCH}$	$\widehat{HOC}$	$\widehat{CCN}$	$\widehat{CCC}$	$\widehat{CNH}$	$\widehat{HNH}$
108,1°	104,2°	106,4°	113,2°	110,8°	106,9°

**Tabla 4.1:** Parámetros estructurales para la molécula Tris aislada. En la parte superior, se detallan las distancias en angstroms (Å) entre los distintos átomos que componen la molécula. En la parte inferior, se consignan los ángulos subtendidos por los diferentes átomos.

### 4.3. Funcionalización de las láminas de LDH-NiFe con la molécula Tris

Teniendo en cuenta que buscamos comprender el efecto de la funcionalización química sobre las láminas de un LDH-NiFe, resulta relevante mencionar en este punto que la molécula Tris posee dos tipos de grupos químicos que pueden potencialmente unirse a la lámina: OH y NH<sub>2</sub>. Experimentalmente se encuentra que la funcionalización sobre la lámina de un LDH-NiFe se produce a través de los grupos OH [6], hecho que puede comprobarse a partir de la identificación de las bandas de vibración correspondientes

al enlace N-H por medio de medidas de espectroscopia infrarroja (ver Figura 4.2)<sup>1</sup> A partir de este resultado resulta indispensable, por tanto, evaluar el sitio de unión química dentro de la lámina a través de los grupos OH, así como la estabilidad de dichas uniones en función del número de enlaces formados con la estructura de un LDH-NiFe.



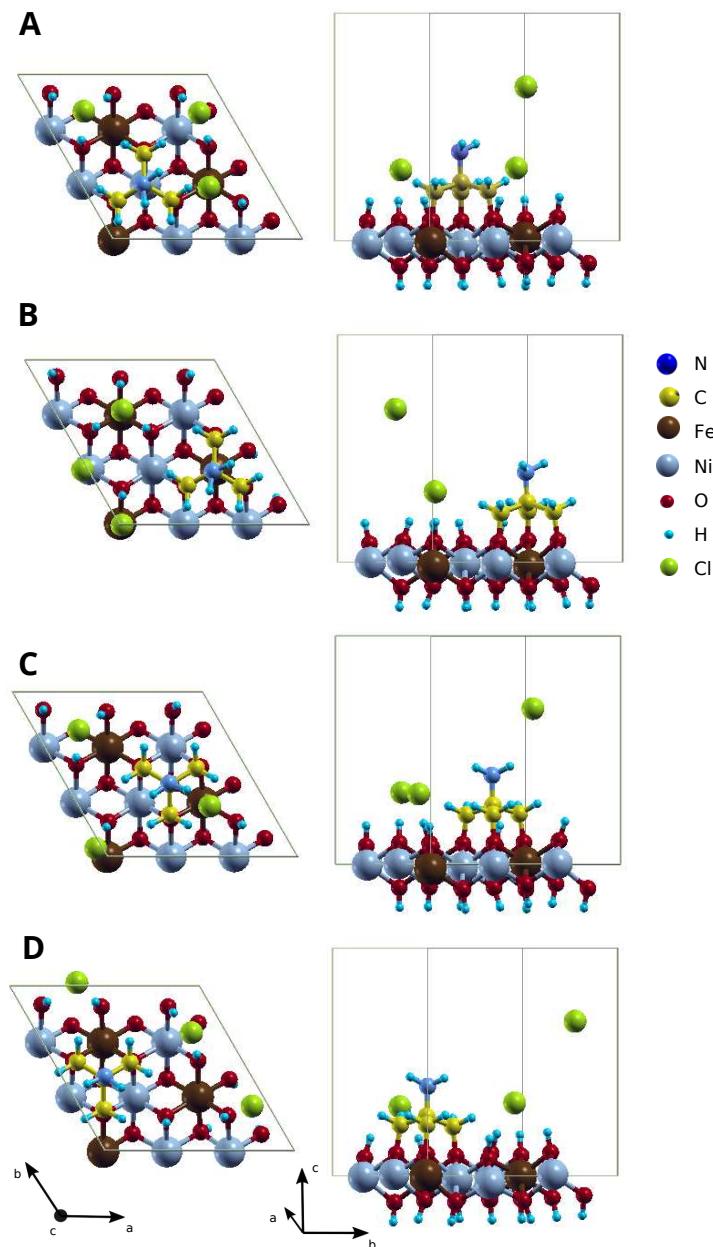
**Figura 4.2:** Medidas de espectroscopia infrarroja de una muestra de LDH-NiFe-Tris. Los modos normales correspondientes a  $\text{NH}_2/\text{NH}_3^+$  reflejan que la unión covalente de la molécula Tris a la lámina se lleva a cabo a través de sus grupos OH. Figura provista por nuestro grupo colaborador en la Universidad de Valencia, España.

#### 4.4. Simulaciones DFT+U aplicadas al sistema LDH-NiFe funcionalizado con Tris

El paso siguiente para nuestro estudio ha sido incluir la molécula Tris en las estructuras estudiadas en el capítulo anterior, para evaluar energéticamente el sitio de unión de la molécula con las láminas del hidróxido. Para ello, realizamos simulaciones DFT+U incluyendo términos dispersivos para analizar los diferentes sitios de unión de la molécula Tris con una lámina de LDH-NiFe. En la Figura 4.3 se muestran las configuraciones que hemos empleado para estudiar la estabilidad acerca del sitio de unión de Tris a una lámina de LDH-NiFe. En una primera instancia, consideraremos que la unión covalente se forma a través de los tres grupos OH de la molécula. Más adelante, retomaremos este punto, estudiando la estabilidad en función del número de enlaces covalentes con la lámina.

<sup>1</sup>La síntesis y las medidas experimentales de propiedades fisicoquímicas sobre una muestra de LDH-NiFe-Tris fueron llevadas a cabo por el grupo con el cual colaboramos que son miembros del Instituto de Ciencia Molecular (ICMOL), Universidad de Valencia, España.

Evaluando las energías relativas de las distintas configuraciones (Tabla 4.2), podemos apreciar que la unión covalente de una molécula de Tris a la lámina se produce por los OH que forman parte del octaedro de  $\text{Fe}^{+3}$  y que miran a la cara superior de la lámina LDH-NiFe. De esta manera, la molécula Tris queda unida a la lámina LDH-NiFe directamente por encima de un ion  $\text{Fe}^{+3}$ .



**Figura 4.3:** Diferentes configuraciones de sitios de unión de la molécula Tris a una lámina de LDH-NiFe con el objetivo de evaluar la naturaleza de la interacción entre la molécula y LDH-NiFe.

La funcionalización química se caracteriza por la formación de enlaces covalentes estables. Es por esta razón que, dada la naturaleza química de la molécula de Tris, es crucial

Configuración	A	B	C	D
$\Delta E$ (meV)	303	0	91	79

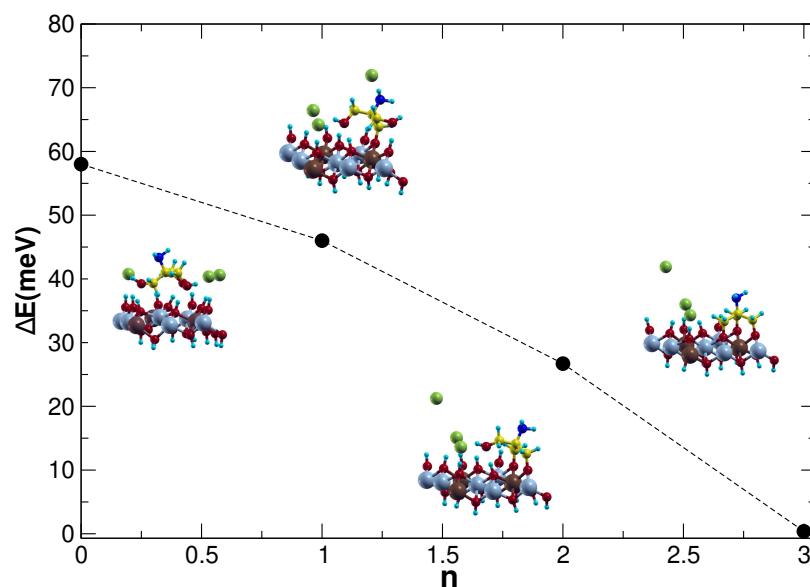
**Tabla 4.2:** Diferencias de energía  $\Delta E$  en meV, relativas al estado de menor energía (que es la configuración **B**), teniendo en cuenta la distribución del Tris dentro de la lámina. Las letras que describen las configuraciones se corresponden con las estructuras de la Figura 4.3.

evaluar la estabilidad de su unión covalente a una lámina de LDH. Teniendo en cuenta sus tres grupos OH, podemos plantear un hipotético escenario de funcionalización, teniendo en cuenta la siguiente reacción:



siendo  $n$  el número de moléculas de agua involucradas en la funcionalización covalente. Recordemos que por cada grupo OH de la molécula de Tris que se une a la lámina de un LDH-NiFe, se libera una molécula de agua.

Considerando las diferencias de energía asociadas a la reacción 4.1, en la Figura 4.4 mostramos que la mayor estabilidad se logra para el valor  $n = 3$  correspondiente a la unión de la molécula de Tris a través de sus tres grupos OH.



**Figura 4.4:** Estabilidad relativa del enlace en función del número de interacciones covalentes ( $n$ ) involucradas en la funcionalización de LDH-NiFe con moléculas de Tris.

Otro punto importante a notar a partir de la Figura 4.4 es que existe una ganancia de

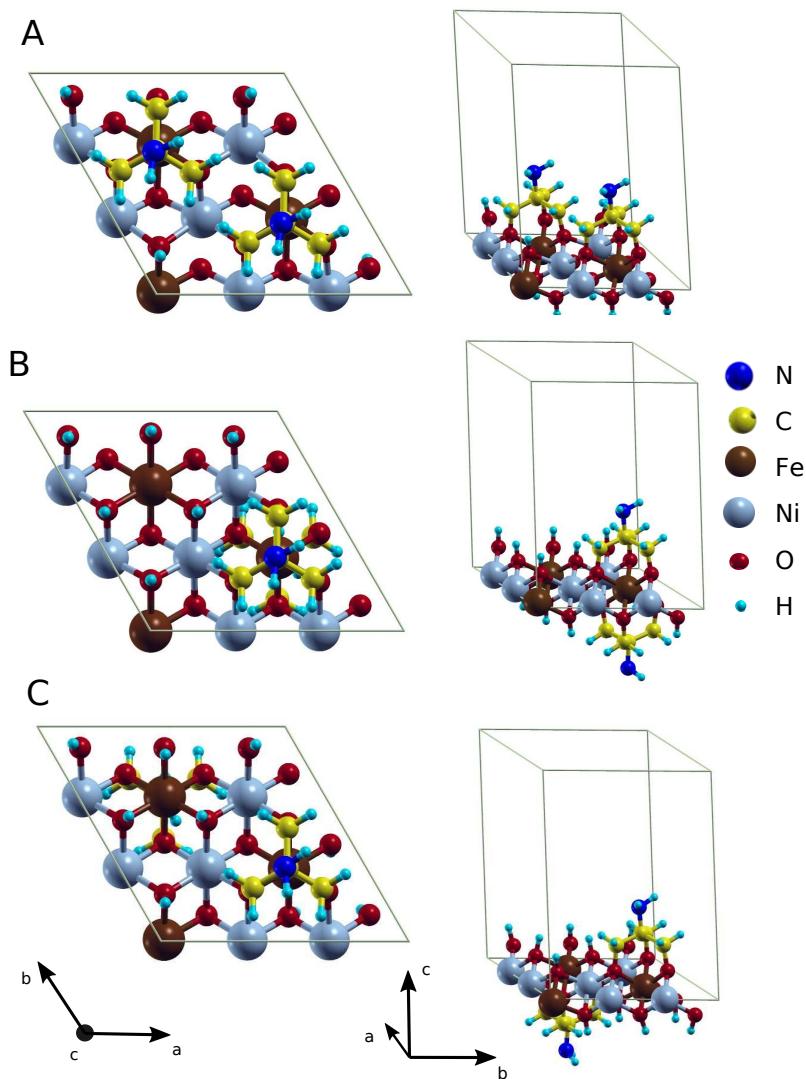
energía de aproximadamente 60 meV al perder 3 moléculas de agua, es decir, al pasar de  $n=0$  a  $n=3$ . Esta ganancia de energía sustenta la estabilidad de la unión covalente de la molécula a la lámina. Es importante mencionar que, con esta manera de evaluar la estabilidad de la unión covalente entre Tris y la lámina de un LDH-NiFe, no se están teniendo en cuenta efectos entrópicos. Para tener en cuenta en las simulaciones ese tipo de efectos, sería necesario recurrir a metodologías de muestreo sesgado<sup>2</sup> que permitirían estimar el perfil de energía libre de la reacción. Sin embargo, ese tipo de metodologías quedan fuera del alcance de los objetivos planteados en la presente Tesis.

#### 4.5. Funcionalización de las láminas LDH-NiFe con dos moléculas de Tris

Desde un punto de vista experimental, si observamos por ejemplo medidas basadas en Termogravimetría, Espectrometría de inducción por plasma y análisis químico elemental, las mismas establecen que, el número de moléculas de Tris por lámina es entre 2 y 3 [6]. Por esta razón, en lo que sigue consideramos el efecto de dos moléculas de Tris sobre una lámina de LDH-NiFe (LDH-NiFe-2Tris). La Figura 4.5 muestra las configuraciones empleadas y en la Tabla 4.3 se detallan las energías relativas para cada una de esas configuraciones.

---

<sup>2</sup>Metodologías de muestreo sesgado son, por ejemplo: *Umbrella sampling* o el método NEB (llamado así por las siglas del inglés *nudge elastic band*).



**Figura 4.5:** Configuraciones evaluadas para el sistema con dos moléculas de Tris en una lámina LDH-NiFe (LDH-NiFe-2Tris). En la Figura se omiten los iones Cl para mayor claridad.

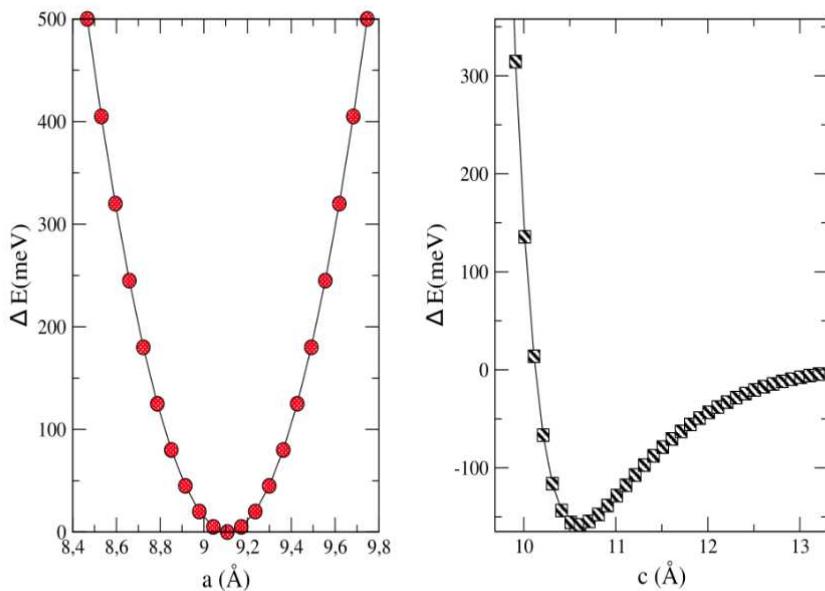
Del análisis de las diferencias de energía  $\Delta E$  en la Tabla 4.3, se desprende que adicionar una segunda molécula de Tris a la lámina favorece una disposición espacial alternada. Esto es, con una molécula unida en la parte superior de la lámina de LDH y la otra debajo de ella. Con este tipo de configuración alternante, las interacciones dispersivas de tipo repulsivas entre las dos moléculas de Tris se minimizan, contribuyendo a una mayor estabilidad del sistema.

Configuración	A	B	C
$\Delta E$ (meV)	450	310	0

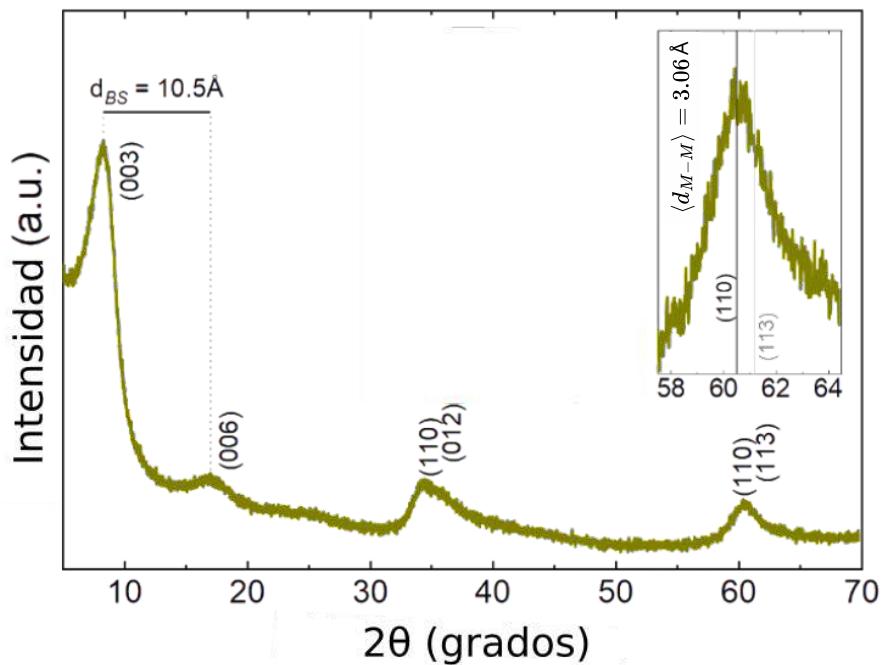
**Tabla 4.3:** Diferencias de energía  $\Delta E$  (en meV) relativas al estado de menor energía (que en este caso es la configuración C). Las letras se corresponden con las configuraciones de la Figura 4.5.

### Optimización de los parámetros de red

Una vez comprendida la naturaleza del enlace entre Tris y LDH-NiFe, el paso siguiente consiste en evaluar cómo cambian las propiedades estructurales con la funcionalización. Con este objetivo, llevamos a cabo la optimización de los parámetros de red de la estructura C. Nuestros resultados muestran que los parámetros de red teóricos resultantes, cuya optimización se muestra en la Figura 4.6, están en excelente acuerdo con los resultados obtenidos a partir de mediciones de Difracción de Rayos X las cuales pueden observarse en la Figura 4.7.



**Figura 4.6:** Curvas de optimización para obtener los parámetros de red teóricos:  $a$  (izquierda) y  $c$  (derecha), correspondientes a una estructura de NiFe-LDH funcionalizada con dos moléculas de Tris.



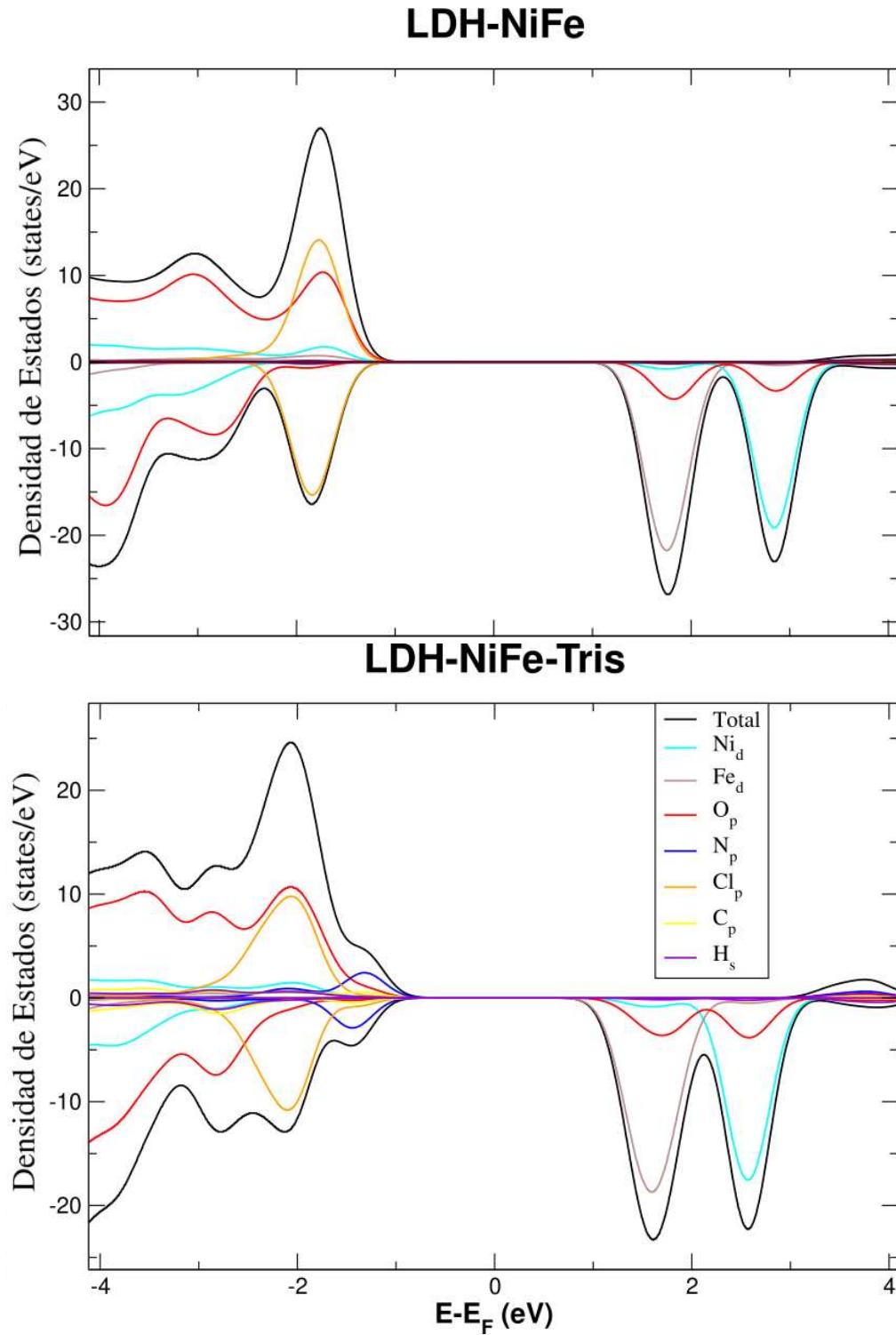
**Figura 4.7:** Medidas de Difracción de Rayos X para la muestra de LDH-NiFe funcionalizada con Tris. Los valores de distancia media entre metal-metal ( $\langle d_{M-M} \rangle$ ) y  $c$  experimentales se muestran en el gráfico.  $d_{BS}$  hace referencia a la distancia entre láminas (BS, del inglés Basal Spacing). Figura extraída de la Ref. [6].

Se puede notar que para el caso del parámetro de red  $a$ , existe una contracción de dicha variable con respecto al sistema LDH-NiFe ( $a_{LDH-NiFe} = 9,22 \text{ \AA}$  en comparación a  $a_{LDH-NiFe-2Tris} = 9,10 \text{ \AA}$ ). Este hecho repercute directamente sobre las distancias metal-metal dentro de la lámina. En particular, tenemos que  $\langle d_{M-M} \rangle_{LDH-NiFe} = 3,08 \text{ \AA}$  cambia a  $\langle d_{M-M} \rangle_{LDH-NiFe-2Tris} = 3,04 \text{ \AA}$  en el caso del sistema funcionalizado. Por otro lado, si comparamos el parámetro  $c$ , vemos que en este caso hay un incremento ( $c \approx 10,6 \text{ \AA}$ ), respecto del valor hallado para LDH-NiFe. Este comportamiento es esperable en relación al aumento de las interacciones repulsivas de tipo dispersivas entre las láminas, ante la presencia de la molécula Tris. Por último, resulta importante mencionar que el valor pozo de potencial ( $\approx 160 meV$ ) disminuye notoriamente respecto del valor determinado para LDH-NiFe ( $\approx 250 meV$ ). Ambos resultados, es decir el incremento del parámetro  $c$  y la reducción del pozo de potencial, favorecerían el proceso de delaminación, es decir, la obtención de láminas bidimensionales aisladas a partir del LDH-NiFe-Tris al ser sometidos a solventes orgánicos como fue observado experimentalmente [7, 8, 9].

#### 4.6. Efecto de la funcionalización con Tris en la estructura electrónica del material

Para evaluar el efecto que produce la funcionalización química con la molécula de Tris en la estructura electrónica del material, en la Figura 4.8 representamos la densidad de estados total y proyectada (PDOS). En esa Figura se muestra en forma comparativa la PDOS de un LDH-NiFe sin funcionalizar (panel izquierdo) y del LDH-NiFe funcionalizado (panel derecho).

Estos resultados muestran que la funcionalización induce modificaciones notables en las propiedades conductoras del sistema, como lo evidencia una reducción de 0,5 eV en el *band gap* en comparación con la estructura de LDH-NiFe. Este resultado podría estar en consonancia con la mejora en las propiedades electroquímicas encontrado al funcionalizar las muestras de LDH-NiFe con Tris [6]. Una inspección detallada de la PDOS muestra que la contribución principal a las bandas de valencia proviene de los estados electrónicos *p* de los átomos de N y de O y, en menor medida, de los estados *d* de Fe y *p* de C. La banda de conducción, en cambio, está predominantemente gobernada por los estados electrónicos *d* de Fe y Ni (ver Figura 4.8). Comparando el LDH-NiFe funcionalizado con Tris con un LDH-NiFe estándar, podemos concluir que los estados *p* del N de Tris son responsables de promover el cierre del *band gap* en el sistema LDH cuando es funcionalizado con la molécula Tris.



**Figura 4.8:** Densidad de Estados Total (DOS) y Proyectada en los diferentes átomos (PDOS) para LDH-NiFe funcionalizado (panel inferior) y sin funcionalizar (panel superior). Las densidades de estado con espín up se muestran con valores positivos y la densidad de estado con espín down se grafica con valores negativos. El nivel de Fermi ( $E_F$ ) corresponde al cero de energía.

## Referencias

- [1] Eduardo B. Ferreira, Marco Gibaldi, Ryuki Okada, Yoshiyuki Kuroda, Shigenori Mitsushima y Gregory Jerkiewicz. En: *Langmuir* 39.23 (2023), págs. 8163-8175.
- [2] Xue Jiang, Guolin Lu, Xiaoyu Huang, Yu Li, Fangqi Cao, Hong Chen y Wenbin Liu. En: *Nanomaterials* 9 (feb. de 2019), pág. 207.
- [3] Keisuke Muramatsu, Shiori Hayashi, Yoshiyuki Kuroda, Yuya Oka, Hiroaki Wada, Atsushi Shimojima y Kazuyuki Kuroda. En: *Inorganic Chemistry* 59.9 (2020), págs. 6110-6119.
- [4] Yoshiyuki Kuroda, Takeshi Nishimoto y Shigenori Mitsushima. En: *Electrochimica Acta* 323 (2019), pág. 134812. ISSN: 0013-4686.
- [5] James G. Speight, ed. *Bond lengths and strengths*. en. 17th Edition. Lange's Handbook of Chemistry. New York: McGraw-Hill Education, 2017.
- [6] Álvaro Seijas-Da Silva, V. Oestreicher, F. Juarez-Dominguez, M. Mizrahi, Hunt D., V. Ferrari, E Coronado y G Abellán. En: *Chemistry of Materials* Enviado (2025).
- [7] Isadora Berlanga, María Luisa Ruiz-González, José María González-Calbet, Jose Luis G. Fierro, Rubén Mas-Ballesté y Félix Zamora. En: *Small* 7.9 (2011), págs. 1207-1211.
- [8] Keisuke Muramatsu, Shiori Hayashi, Yoshiyuki Kuroda, Yuya Oka, Hiroaki Wada, Atsushi Shimojima y Kazuyuki Kuroda. En: *Inorganic Chemistry* 59.9 (2020), págs. 6110-6119.
- [9] Dóra Takács, Gábor Varga, Edit Csapó, Andrej Jamnik, Matija Tomšič e István Szi-lágyi. En: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 13.51 (2022), págs. 11850-11856.

## Capítulo 5

# Conclusiones

En esta Tesis de Licenciatura se estudiaron las propiedades estructurales y electrónicas de materiales denominados hidróxidos dobles laminares (LDH) cuya composición se basa en  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  (LDH-NiFe), tanto en su versión pura como funcionalizada químicamente con la molécula Tris.

Para llevar a cabo este objetivo, se utilizaron cálculos de primeros principios basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). En los primeros capítulos de esta Tesis se presentaron, por un lado, una breve introducción a los materiales estudiados y posteriormente, una descripción del marco teórico y del formalismo asociado a los métodos empleados. En lo que sigue, se detallan las conclusiones más relevantes obtenidas a lo largo de este estudio.

En lo que concierne a las propiedades estructurales de LDH-NiFe, los resultados teóricos obtenidos mediante DFT mostraron un buen acuerdo con los valores experimentales en lo que respecta al parámetro de red  $a$  (asociado a las distancias interatómicas intralámina). Sin embargo, el valor del parámetro  $c$  (el cual está asociado a las distancias interatómicas interláminas) obtenido por DFT presentó una sobreestimación en comparación con el valor experimental. Para mejorar la precisión de los cálculos fue necesario incorporar interacciones dispersivas a la energía total del sistema, lo que permitió obtener una mejor aproximación al parámetro  $c$  experimental. En efecto, las interacciones de tipo van der Waals son fundamentales en este tipo de sistemas laminares y resulta esencial tomarlas en cuenta en el cálculo para reproducir adecuadamente no sólo la estructura cristalina sino también la física y la química involucradas.

En lo que respecta a la estructura electrónica de los materiales LDH-NiFe, se encontró que DFT, en su forma estándar, no reproduce adecuadamente el *band gap* medido experimentalmente en estos sistemas. Esto tiene su origen en la naturaleza intrínseca de los

electrones  $d$  presentes en estos compuestos, que suelen presentar correlaciones fuertes. Con el objetivo de describir adecuadamente el comportamiento de este tipo de materiales, se incorporó al Hamiltoniano la corrección de Hubbard en la implementación DFT+U con el objeto de incluir la correlación electrónica. Esta corrección permitió reproducir de manera satisfactoria el comportamiento aislante observado experimentalmente en este tipo de materiales.

Como siguiente etapa, se evaluó el impacto de la funcionalización química de las láminas bidimensionales de LDH-NiFe con una molécula orgánica llamada Tris, poniendo el énfasis de nuestro análisis en las propiedades electrónicas y estructurales del sistema. Por un lado, utilizando DFT+U e interacciones dispersivas, se logró reproducir satisfactoriamente las principales propiedades estructurales del sistema, lo cual sustenta el uso de la aproximación teórica empleada. En particular, se obtuvo un buen acuerdo con los valores experimentales de los parámetros de red  $a$  y  $c$ , así como las distancias de enlace, lo que permite validar el uso de este tipo de simulaciones para describir adecuadamente la estructura del material. Por otro lado, desde un punto de vista electrónico, los resultados mostraron que la funcionalización covalente provoca modificaciones significativas en las propiedades conductoras del sistema. Estas modificaciones se evidencian en la disminución del *band gap* en comparación con el material no funcionalizado, lo cual podría estar relacionado con una mejora observada experimentalmente en las propiedades electroquímicas del material.

Es importante destacar que los resultados teóricos reportados en esta Tesis fueron contrastados con mediciones experimentales realizadas por nuestro grupo colaborador del Instituto de Ciencia Molecular de la Universidad de Valencia en España. La retroalimentación constante entre teoría y experimentos ha sido clave para validar y ajustar los modelos teóricos, permitiendo una comprensión más profunda de los fenómenos estudiados.

Como conclusión final podemos mencionar que esta Tesis de Licenciatura no solo permitió explorar las propiedades estructurales y electrónicas del sistema LDH-NiFe, sino también adquirir conocimientos sobre la funcionalización de materiales bidimensionales con moléculas orgánicas, particularmente con el compuesto Tris. Comprender el origen de los fenómenos asociados a estos materiales laminares tiene el potencial de aportar conocimientos que permitan un diseño racional de nuevos materiales a partir de la funcionalización de los mismos y mediante la modulación de sus propiedades.

## *Agradecimientos*

Me tomo un tiempo preparar los agradecimientos dado que en mi vida pasaron tantas cosas y a veces es difícil separarse de la realidad y analizar lo vivido.

En primera instancia quiero agradecer a Valeria Ferrari, mi Directora de Tesis, porque siento que sin ella este camino recorrido no hubiera sido posible. Desde el día que llegue a su oficina casi llorando, ella me supo contener y tranquilizar. Uno siempre dice las cosas pasan por algo y la vida te llena de experiencias buenas y malas que te hacen crecer. Vale, ha sido esa personita que me ilumino el camino y que siempre estuvo presente a pesar de todo lo que le ha tocado vivir en este último tiempo. Por eso siento que ella debe ser la primera persona a la cual agradecer y que sin ella yo no estaría hoy acá.

En segunda instancia quiero agradecerle a la persona que esta conmigo desde hace casi 15 años, a Julio, mi marido. Siempre esta para lo bueno y para lo malo, me supo bancar en todas y siempre me apoyo. Sin él la vida no sería lo mismo.

Quiero agradecer a mis padres porque a pesar de todo siempre están presentes para todo lo que necesito, apoyándome en cada decisión que tomo.

Quiero agradecer a mi co-director Diego Hunt por bancarme a lo largo de la Tesis y por estar presente para evacuar todas mis dudas e inquietudes.

Y no me quiero olvidar de Cristina Caputo que estuvo siempre firme dándome una mano en cada cosa que necesitaba. Creo que este acompañamiento de tutores es clave para no rendirse en el intento, estando a nada de finalizar. Así que gracias, gracias de corazón. Finalmente, quiero agradecer a Fran, a mi futura hija, que creo que sin el empuje de ella, esto tampoco hubiera sido posible.



Tesis disponible bajo Licencia Creative Commons, Atribución – No Comercial –  
Compartir Igual (by-nc-sa) 2.5 Argentina Buenos Aires, 2025