

UCH-FC  
DOC-10  
M 538  
C 1

**DESARROLLO DE UN MODELO QUIMICO CUANTICO PARA EL ESTUDIO  
DE LA ESTRUCTURA ELECTRONICA DE DICALCOGENUROS DE  
METALES DE TRANSICION Y SUS COMPUESTOS DE INTERCALACION**

**Tesis**

**Entregada a la**

**Universidad de Chile**

**en cumplimiento parcial de los requisitos**

**para optar al grado de**

**Doctor en Ciencias con Mención en Química**

**Facultad de Ciencias**

**por**

**FERNANDO JAVIER MENDIZABAL EMALDIA**

*01-0186882*

**Diciembre de 1995**

**Director de Tesis : Dr. Renato Contreras**



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE  
INFORME DE APROBACION  
TESIS DE DOCTORADO



Se informa a la Comisión de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado Presentada por el Candidato.

**Fernando Javier Mendizábal Emaldia**

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito de tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención de Química, en el Exámen de Defensa de Tesis rendido el Día 5 de Diciembre de 1995.

**Director de Tesis**

Dr. Renato Contreras R.

*Renato C.*

**Comisión de Evaluación de la Tesis**

Dr. Ricardo Letelier

*Ricardo Letelier*

Dr. Alejandro Toro

*Alejandro Toro*

Dr. Miguel Lagos

*Miguel Lagos*

Dr. Juan M. Manríquez

*Juan M. Manríquez*

Dr. Roberto Acevedo

*Roberto Acevedo*

El ser humano se halla a medio camino entre los dioses y las bestias.

PLOTINO

De todos los animales, el hombre es el que tiene el cerebro más grande en proporción a su tamaño.

ARISTÓTELES

De las partes de los animales

En buena lógica, ¿no debería la mente del orador conocer la sustancia del tema sobre el que se dispone a hablar?.

PLATÓN

*Fedro*

No sé de un solo tratado, antiguo o moderno, que pueda proporcionarme una explicación convincente del medio físico que me rodea. La mitología es lo que más se acerca a lo que ando buscando.

HENRY DAVID THOREAU

*The Journal*

Para unos, la ciencia es una sublime diosa, para otros, una vaca que suministra excelente mantequilla.

FRIEDRICH VON SCHILLER

*Xenien*

Dedico esta tesis a mis padres, Ana y Fernando,

## **Agradecimientos**

**Deseo expresar mis sinceros agradecimientos al Dr. Renato Contreras, director de esta tesis, por recibirme generosamente en el grupo de Química Teórica.**

**También agradezco a los profesores Dra. Julia Parra, Dr. Alejandro Toro y Dr. Marcelo Campos, por sus valiosos comentarios en lo profesional y personal. Hago extensible, a mis compañeros de estudios en estos años Luis Padilla, Carolina Aliaga, Claudio Olea, Gloria Cardenas, Gerar Zapata, Patricia Perez, Marcela Aliste y Victor Saragoni, con quienes he compartido muchas horas de compañerismo.**

**A Fundación Andes y FONDECYT, quienes financiaron mis estudios de Doctorado. El primero, durante un periodo de tres años y ocho meses (1991 al 1994); mientras el segundo, a través del Proyecto N° 195008 (1995) en los seis meses finales.**

**A FONDECYT, quien financió el desarrollo de la tesis vía el proyecto N° 294003 (1994-1994). También debo añadir mi gratitud, con el Departamento de Postgrado y Postítulo de nuestra universidad, a través del proyecto N° 010 (1994) para financiamiento de tesis de estudiantes de doctorado.**

**A la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, por las facilidades otorgadas en la medida de su alcance.**

## INDICE DE MATERIAS

<b>Resumen</b> .....	xxvii
----------------------	-------

### PARTE I

## FENOMENO DE INTERCALACION EN DICALCOGENUROS DE METALES DE TRANSICION Y MODELOS MOLECULARES

<b>Capítulo 1.</b> Intercalación de Huéspedes en Redes de Dicalcogenuros de Metales de Transición .....	2
1.1 Introducción .....	2
1.2 Estructura de los Dicalcogenuros de Metales de Transición .....	5
1.3 Complejo de Intercalación .....	13
1.4 Transición de Fases en las Estructuras de Dicalcogenuros de Metales de Transición Bajo la Intercalación .....	21
 <b>Capítulo 2.</b> Representación de la Estructura Electrónica de Sólidos Extendidos por Modelos Moleculares .....	 27
2.1 Introducción al Modelo Molecular .....	27
2.2 Aproximación Química : Modelos Moleculares .....	30
2.3 Formulación de los Modelos Moleculares que Representan a los Dicalcogenuros de Metales de Transición .....	33
2.3.A Tamaño del Modelo Molecular, Transferencia de Carga y Potencial Químico Electrónico .....	35
2.3.B Relación Entre el Potencial Químico Electrónico y la Función de Trabajo .....	38
2.3.C Relación Entre Potencial Químico Electrónico, Dureza y Capacidad de Carga .....	40
2.3.D Densidad de Estados (DOS) a Partir de la	

Función de Onda Molecular .....	45
2.4 Método de Cálculo Para los Modelos Moleculares .....	47
2.4.A Teoría de Orbitales Moleculares Hartree-Fock .....	47
2.4.B Teoría de la Funcional de la Densidad en Moléculas.....	49

## PARTE II

### INTERCALACION DE ATOMOS Y MOLECULAS EN MODELOS MOLECULARES DE DICALCOGENUROS DE METALES DE TRANSICION

<b>Capítulo 3.</b> Intercalación de Litio .....	56
3.1 Introducción .....	56
3.2 Modelos Moleculares de 1T-TiS <sub>2</sub> intercalado con Litio .....	61
3.2.A Variación de la Estructura Electrónica de los Modelos de TiS <sub>2</sub> Inducidas por la Intercalación de Litio .....	68
3.2.B Modelo de la Capacidad de Carga del 1T-TiS <sub>2</sub> Intercalado con Litio .....	85
3.3 Modelos Moleculares del 1T-TiSe <sub>2</sub> Intercalado con Litio .....	90
3.4 Modelos Moleculares de las Redes Anfitrionas 2Ha-NbS <sub>2</sub> y 2Hb-MoS <sub>2</sub> .....	96
Conclusiones .....	109
 <b>Capítulo 4.</b> Intercalación de Amoníaco en la Red TiS <sub>2</sub> .....	113
4.1 Introducción .....	113
4.2 Modelos Moleculares Propuestos Para Simular la Red Anfitriona TiS <sub>2</sub> Intercalada con Amoníaco .....	118
4.3 Resultados de los Modelos Moleculares del Amoníaco Intercalado .....	121

4.3.A Estado de Referencia. Geometría del Amoníaco .....	121
4.3.B Geometría Observada del Amoníaco Intercalado .....	130
4.3.C Efecto del Entorno Local del Modelo Molecular en la Inversión de Simetría Desde el Amoníaco Tetraédrico (Hipotético) al Plano (Experimental) .....	135
4.4 Modelo Teórico que Explica el Fenómeno de Intercalación del Amoníaco en Redes Laminares de Calcogenuros .....	143
4.5 Modelos Moleculares Basados en Cálculos Huckel Extendido .....	147
Conclusiones .....	152
<b>Capítulo 5. Intercalación del Complejo Litio-Amoníaco en la Red Anfitriona de <math>TiS_2</math> .....</b>	<b>155</b>
5.1 Introducción .....	155
5.2 Modelo Molecular Propuesto Para Simular la Red $TiS_2$ Intercalada con el Complejo Li-Amoníaco .....	157
5.3 Resultados del Modelo Molecular Propuesto .....	159
5.4 Modelo de Trabajo en la Aproximación Huckel Extendido .....	169
Conclusiones .....	174
<b>Capítulo 6. Intercalación del Huéspedes Metálicos del Tipo "3d" en la Red Anfitriona <math>TiS_2</math> .....</b>	<b>176</b>
6.1 Introducción .....	176
6.2 Modelo Molecular $M(3d)-TiS_2$ .....	179
6.3 Resultados y Discusión .....	182
6.3.A Descripción General $M(3d)-TiS_2$ .....	183
6.3.B Estructura Electrónica Reflejada por DOS y Población de Mulliken Para el Modelo Molecular $M(3d)-TiS_2$ .....	191
Conclusiones .....	211
<b>Capítulo 7. Conclusiones de la Tesis .....</b>	<b>213</b>

<b>Apéndice A.</b> Teoría de Orbitales Moleculares en la Aproximación Self-Consistent Field (SCF) .....	218
<b>Apéndice B.</b> Orbitales Cristalinos : una Aproximación Física .....	227
<b>Apéndice C.</b> Teoría de la Funcional de la Densidad .....	232
<b>Apéndice D.</b> Métodos Cuánticos Empleados Para el Estudio de los Modelos Moleculares de Esta Tesis .....	241
<b>Apéndice E.</b> Perspectivas de Orbitales Fronteras e Interacciones Orbitales Molécula-Sólido .....	253
<b>Apéndice F.</b> Artículos Científicos Generados en la Tesis .....	259



## INDICE DE TABLAS

Tabla 1.3	Politipos de los Dicalcogenuros de Metales de Transición ( $MX_2$ ) .....	8
Tabla 3.1(a)	Población de Mulliken Orbital y Cargas Formales para el modelo $[Ti_2S_{12}H_{12}]^{-4}$ en el Esquema INDO/s .....	76
Tabla 3.1(b)	Población de Mulliken Orbital y Cargas Formales para el modelo $[Ti_4S_{20}H_{20}]^{-4}$ en el Esquema INDO/s .....	77
Tabla 4.1(a)	Población de Mulliken para el Modelo Molecular CLF Insertado con Amoníaco Tetraédrico Perpendicular y Paralelo con Iones Amonios Adyacentes .....	128
Tabla 4.1(b)	Cargas Formales para el Modelo CLF Insertado con Amoníaco Tetraédrico Perpendicular y Paralelo con Iones Amonios Adyacentes .....	129
Tabla 4.2	Diferencia de Energía Total entre el Amoníaco Tetraédrico Perpendicular y Paralelo en los Modelos Moleculares CLF, CLA, y CLB, sin y con Amonios Adyacentes .....	129
Tabla 4.3	Geometría Experimental del Amoníaco Intercalado en la Red Anfitriona de $TiS_2$ .....	131
Tabla 4.4	Diferencia de Energía del HOMO y Total entre el Amoníaco Planar (PA) y Tetraédrico (T) en los Modelos Moleculares CLF, CLA, y CLB respecto a una Fase Aislada en INDO .....	136
Tabla 5.1	Parametros Experimentales de Longitud y Angulo de Enlace para el Complejo $Li(NH_3)_3TiS_2$ , Medido a 12 °K por Difracción Neutrónica de Polvo .....	160
Tabla 5.2(a)	Población de Mulliken para el Modelo $[Ti_5S_{10}]_2 - (NH_3)_3Li$ en el Esquema INDO/s .....	164
Tabla 5.2(b)	Cargas Formales sobre los Átomos en el Modelo con y sin el complejo $(NH_3)_3Li$ intercalado. Orden de Enlace del Litio y Nitrogenos de los Amoníacos en el Esquema INDO/s .....	165

Tabla 5.3(a)	Población de Mulliken Orbital para el Modelo Hipótesis [Ti <sub>5</sub> S <sub>10</sub> ] <sub>2</sub> -Li en el Esquema INDO/s .....	168
Tabla 5.3(b)	Carga Formal sobre los Átomos en el Modelo Hipótesis [Ti <sub>5</sub> S <sub>10</sub> ] <sub>2</sub> -Li en el Esquema INDO/s .....	168
Tabla 5.4(a)	Cargas Formales sobre cada Átomo en el Modelo [Ti <sub>5</sub> S <sub>10</sub> ] <sub>2</sub> -(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Li en el Esquema EHT .....	173
Tabla 5.4(b)	Ordenes de Enlace para el Litio y Nitrogenos del Amoníaco en el Modelo Molecular [Ti <sub>5</sub> S <sub>10</sub> ] <sub>2</sub> -(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Li en el Esquema EHT .....	173
Tabla 6.1	Parametros de Celda para los Sistemas V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni intercalados en la Red 1T-TiS <sub>2</sub> .....	180
Tabla 6.2	Parametros de Potencial Químico Electrónico, Orden de Enlace y Cargas Formales para el Modelo Mínimo Intercalado con Metales "3d" en el Esquema EHT .....	184
Tabla 6.3	Parametros de Potencial Químico Electrónico, Orden de Enlace y Cargas Formales para el Modelo Mínimo Intercalado con Metales "3d" en el Esquema INDO/s .....	185
Tabla 6.4	Parametros de Potencial Químico Electrónico, Orden de Enlace y Cargas Formales para el Modelo Mínimo Intercalado con Metales "3d" en el Esquema ADF .....	186
Tabla 6.5(a)	Análisis de Mulliken Orbital al Modelo Molecular Mínimo sin Intercalar en el Esquema INDO/s .....	195
Tabla 6.5(b)	Análisis de Mulliken Orbital al Modelo Molecular Mínimo Intercalado con Vanadio en el Esquema INDO/s .....	196
Tabla 6.5(c)	Análisis de Mulliken Orbital al Modelo Molecular Mínimo Intercalado con Hierro en el Esquema INDO/s .....	197

Tabla 6.6(a) Análisis Poblacional de Mulliken al Estado de Referencia [Ti <sub>2</sub> S <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ] <sup>-4</sup> sin Intercalar en ADF/Beck-Perdew .....	203
Tabla 6.6(b) Análisis Poblacional de Mulliken para el modelo molecular [Ti <sub>2</sub> S <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ] <sup>-4</sup> -Li ADF/Beck-Perdew .....	204
Tabla 6.6(c-h) Análisis Poblacional de Mulliken para el modelo molecular [Ti <sub>2</sub> S <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ] <sup>-4</sup> -M(3d) ADF/Beck-Perdew , con M = V, Cr, Mn, Fe, Co, y Ni .....	205

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Tipos de Redes .....	4
Figura 1.2	Estructura Laminar de los Dicalcogenuros de Metales de Transición y el Espacio de Van der Waals (VdW) .....	6
Figura 1.3	Coordinación Prismática Trigonal (PT) y Octaédrica para el Metal de Transición en cada Capa .....	6
Figura 1.4	Interacciones Orbitales Metal(M) con Calcogenuro (X) .....	8
Figura 3.1	Modelos Moleculares $[\text{Ti}_2\text{S}_{12}\text{H}_{12}]^{-4}$ y $[\text{Ti}_4\text{S}_{20}\text{H}_{20}]^{-4}$ .....	63
Figura 3.2	Modelos Moleculares $[\text{Ti}_8\text{S}_{32}\text{H}_{28}]^{-4}$ y $[\text{Ti}_{14}\text{S}_{48}\text{H}_{36}]^{-4}$ .....	64
Figura 3.3	Variación del Potencial Químico Electrónico respecto al Número de Celdas en los Modelos de $\text{TiS}_2$ sin Hidrógeno en el Esquema EHT .....	66
Figura 3.4	Variación del Potencial Químico Electrónico respecto al Número de Celdas en los Modelos de $\text{TiS}_2$ con Hidrógeno en el Esquema EHT .....	66
Figura 3.5	Niveles de Energía para los Modelos Moleculares $\text{TiS}_6^{-8}$ , $\text{Ti}_2\text{S}_{12}^{-16}$ , $\text{Ti}_8\text{S}_{32}^{-32}$ Comparados con las Bandas de la Red 1T- $\text{TiS}_2$ .....	67
Figura 3.6(a)	Variación del Potencial Químico Electrónico de los modelos de Trabajo $[\text{Ti}_8\text{S}_{32}\text{H}_{28}]^{-4}$ y $[\text{Ti}_8\text{S}_{32}]^{-32}$ respecto de la Fracción de Litio Insertado en el Esquema EHT .....	69
Figura 3.6(b)	Variación del Potencial Químico Electrónico de los modelos de Mayor Tamaño $[\text{Ti}_{14}\text{S}_{48}\text{H}_{36}]^{-4}$ y $[\text{Ti}_{14}\text{S}_{48}]^{-40}$ respecto de la Fracción de Litio Insertado en el Esquema EHT .....	69
Figura 3.7(a)	Densidad de Estados (DOS) para el modelo de Trabajo $[\text{Ti}_8\text{S}_{32}]^{-32}$ con y sin Litios en el Esquema EHT .....	72
Figura 3.7(b)	Densidad de Estados (DOS) para el modelo de Trabajo $[\text{Ti}_8\text{S}_{32}\text{H}_{28}]^{-4}$ con y sin Litios en el Esquema EHT .....	72
Figura 3.8(a)	Densidad de Estados (DOS) para el modelo de Trabajo	

	$[\text{Ti}_{14}\text{S}_{48}]^{-40}$ con y sin Litios en el Esquema EHT .....	73
Figura 3.8(b)	Densidad de Estados (DOS) para el modelo de Trabajo $[\text{Ti}_{14}\text{S}_{48}\text{H}_{36}]^{-4}$ con y sin Litios en el Esquema EHT .....	73
Figura 3.9	Densidad de Estados (DOS) para el modelo Molecular $[\text{Ti}_2\text{S}_{12}\text{H}_{12}]^{-4}$ con y sin Litios en el Esquema INDO/s .....	75
Figura 3.10	Densidad de Estados (DOS) para el modelo Molecular $[\text{Ti}_4\text{S}_{20}\text{H}_{20}]^{-4}$ con y sin Litios en el Esquema INDO/s .....	75
Figura 3.11	Densidad de Estados (DOS) para el modelo Molecular $[\text{Ti}_2\text{S}_{12}\text{H}_{12}]^{-4}$ con y sin Litios en el Esquema ADF .....	78
Figura 3.12	Migración del Litio al Plano Medio del Espacio VdW para el Modelo Molecular $[\text{Ti}_2\text{S}_{12}\text{H}_{12}]^{-4}$ en el Esquema INDO/1 ...	80
Figura 3.13	Migración de un Primer Litio en el Plano Medio del Espacio VdW para el Modelo Molecular $[\text{Ti}_4\text{S}_{20}\text{H}_{20}]^{-4}$ en el Esquema INDO/1 .....	81
Figura 3.14	Migración de un Segundo Litio en el Plano Medio del Espacio VdW para el Modelo Molecular $[\text{Ti}_4\text{S}_{20}\text{H}_{20}]^{-4}$ en el Esquema INDO/1 .....	81
Figura 3.15	Carga Formal y Orden de Enlace Medio del Litio que Migra Dentro del Modelo $[\text{Ti}_2\text{S}_{12}\text{H}_{12}]^{-4}$ en el Esquema INDO/1 ..	83
Figura 3.16	Carga Formal y Orden de Enlace Medio Del Primer Litio que Migra en el Modelo $[\text{Ti}_4\text{S}_{20}\text{H}_{20}]^{-4}$ en el Esquema INDO/1...	83
Figura 3.17	Carga Formal y Orden de Enlace Medio Del Segundo Litio que Migra en el Modelo $[\text{Ti}_4\text{S}_{20}\text{H}_{20}\text{Li}_2]^{-4}$ en el Esquema INDO/1 .....	84
Figura 3.18	Carga Formal y Orden de Enlace Litio-Litio mientras el Segundo Litio Migra en el Modelo $[\text{Ti}_4\text{S}_{20}\text{H}_{20}\text{Li}_2]^{-4}$ en el Esquema INDO/1 .....	84
Figura 3.19(a)	Capacidad de Carga Relativa para los Modelos de Trabajo $[\text{Ti}_8\text{S}_{32}\text{H}_{28}]^{-4}$ y $[\text{Ti}_8\text{S}_{32}]^{-32}$ en el Esquema EHT, Comparado con Resultados Experimentales .....	88

Figura 3.19(b)	Capacidad de Carga Relativa para los Modelos de Trabajo $[\text{Ti}_{14}\text{S}_{48}\text{H}_{36}]^{-4}$ y $[\text{Ti}_{14}\text{S}_{48}]^{-40}$ en el Esquema EHT, Comparado con Resultados Experimentales .....	88
Figura 3.20	Modelos Moleculares $[\text{Ti}_2\text{Se}_{12}\text{H}_{12}]^{-4}$ y $[\text{Ti}_8\text{Se}_{32}\text{H}_{28}]^{-4}$ que representan a la Red 1T-TiSe <sub>2</sub> .....	91
Figura 3.21(a)	Variación del Potencial Químico Electrónico respecto al Número de Celdas en los Modelos de TiSe <sub>2</sub> sin Hidrógeno en el Esquema EHT .....	92
Figura 3.21(b)	Variación del Potencial Químico Electrónico respecto al Número de Celdas en los Modelos de TiSe <sub>2</sub> con Hidrógeno en el Esquema EHT .....	92
Figura 3.22(a)	Variación del Potencial Químico Electrónico de los modelos de Trabajo $[\text{Ti}_8\text{Se}_{32}\text{H}_{28}]^{-4}$ y $[\text{Ti}_8\text{Se}_{32}]^{-32}$ respecto de la Fracción de Litio Insertada en el Esquema EHT .....	94
Figura 3.22(b)	Variación del Potencial Químico Electrónico de los modelos de Mayor Tamaño $[\text{Ti}_{14}\text{Se}_{48}\text{H}_{36}]^{-4}$ y $[\text{Ti}_{14}\text{Se}_{48}]^{-40}$ respecto de la Fracción de Litio Insertada en el Esquema EHT .....	94
Figura 3.23(a)	Densidad de Estados (DOS) para el modelo de Trabajo $[\text{Ti}_8\text{Se}_{32}]^{-32}$ con y sin Litios en el Esquema EHT .....	95
Figura 3.23(b)	Densidad de Estados (DOS) para el modelo de Trabajo $[\text{Ti}_8\text{Se}_{32}\text{H}_{28}]^{-4}$ con y sin Litios en el Esquema EHT .....	95
Figura 3.24	Modelos Moleculares $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}\text{H}_{12}]^{-4}$ y $[\text{Nb}_{12}\text{Se}_{44}\text{H}_{36}]^{-4}$ representan a la Red 2H <sub>a</sub> -NbS <sub>2</sub> .....	97
Figura 3.25	Modelos Moleculares $[\text{MoS}_8\text{H}_8]^{-2}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}\text{H}_{10}]^{-2}$ que representan a la Red 2H <sub>b</sub> -MoS <sub>2</sub> .....	98
Figura 3.26(a)	Variación del Potencial Químico Electrónico respecto al Número de Celdas en los Modelos de NbS <sub>2</sub> con Hidrógeno en el Esquema EHT .....	99
Figura 3.26(b)	Variación del Potencial Químico Electrónico respecto al Número de Celdas en los Modelos de MoS <sub>2</sub> con Hidrógeno en el Esquema EHT .....	99

Figura 3.27(a)	Variación del Potencial Químico Electrónico de los modelos de Trabajo $[\text{Nb}_{12}\text{S}_{44}\text{H}_{36}]^{-4}/[\text{Nb}_{12}\text{S}_{44}]^{-40}$ respecto de la Fracción de Litio Insertado en el Esquema EHT .....	101
Figura 3.27(b)	Variación del Potencial Químico Electrónico de los modelos de Tamaño $[\text{Mo}_6\text{S}_{26}\text{H}_{22}]^{-4} / [\text{Mo}_6\text{S}_{26}]^{-26}$ respecto de la Fracción de Litio Insertado en el Esquema EHT .....	101
Figura 3.28(a)	Densidad de Estados (DOS) para el modelo de Trabajo $[\text{Nb}_{12}\text{S}_{44}]^{-40}$ con y sin Litios en el Esquema EHT .....	102
Figura 3.28(b)	Densidad de Estados (DOS) para el modelo de Trabajo $[\text{Nb}_{12}\text{S}_{44}\text{H}_{36}]^{-4}$ con y sin Litios en el Esquema EHT .....	102
Figura 3.29(a)	Densidad de Estados (DOS) para el modelo de Trabajo $[\text{Mo}_6\text{S}_{26}]^{-26}$ con y sin Litios en el Esquema EHT .....	103
Figura 3.29(b)	Densidad de Estados (DOS) para el modelo de Trabajo $[\text{Mo}_6\text{S}_{26}\text{H}_{22}]^{-4}$ con y sin Litios en el Esquema EHT .....	103
Figura 3.30	Densidad de Estados (DOS) para el modelo de Trabajo $[\text{Nb}_2\text{S}_{12}\text{H}_{12}]^{-4}$ con y sin Litios en el Esquema ADF .....	104
Figura 3.31	Densidad de Estados (DOS) para el modelo de Trabajo $[\text{Mo}_2\text{S}_{12}\text{H}_{12}]^{-4}$ con y sin Litios en el Esquema ADF .....	104
Figura 3.32	Capacidad de Carga Relativa para los Modelos de Trabajo $[\text{Nb}_{12}\text{S}_{44}\text{H}_{36}]^{-4}/[\text{Nb}_{12}\text{S}_{44}]^{-40}$ en el Esquema EHT .....	107
Figura 3.33(a)	Capacidad de Carga Relativa para los Modelos de Trabajo $[\text{Mo}_6\text{S}_{26}\text{H}_{22}]^{-4} / [\text{Mo}_6\text{S}_{26}]^{-26}$ en el Esquema EHT .....	108
Figura 3.33(b)	Capacidad de Carga Relativa para los Modelos de Trabajo $[\text{Mo}_{14}\text{S}_{48}\text{H}_{36}]^{-4}/[\text{Mo}_{14}\text{S}_{48}]^{-26}$ en el Esquema EHT .....	108
Figura 4.1(a-b)	Representación de la Red $\text{TiS}_2$ insertada con Amoníaco .	116
Figura 4.1(c)	Modelos Moleculares CLA, CLB y CLF que Representan al Anfitrión $\text{TiS}_2$ Intercalado con Amoníaco .....	120
Figura 4.2	Diagrama de Orbitales Moleculares Amoníaco Tetraédrico y Plano e Esquema INDO/s .....	122

- Figura 4.3(a) Densidad de Estados (DOS) para el Modelo Molecular CLF Intercalado con Amoníaco Tetraédrico Paralelo en el Espacio de VdW ..... 124
- Figura 4.3(b) Densidad de Estados (DOS) para el Modelo Molecular CLF Intercalado con Amoníaco Tetraédrico Perpendicular en el Espacio de VdW ..... 124
- Figura 4.4(a) Energías de los Orbitales Ocupados del Amoníaco Tetraédrico Paralelo y Perpendicular en el Modelo CLF sin Iones Amonios Adyacentes Respecto a su Estado Aislado en INDO/s..... 125
- Figura 4.4(b) Energías de los Orbitales Ocupados del Amoníaco Tetraédrico Paralelo y Perpendicular en el Modelo CLF con Iones Amonios Adyacentes Respecto a su Estado Aislado en INDO/s..... 125
- Figura 4.5(a) Densidad de Estados (DOS) para el Modelo Molecular CLF Intercalado con Amoníaco Tetraédrico Paralelo en el Espacio de VdW con Iones Amonios Adyacentes INDO/s..... 126
- Figura 4.5(b) Densidad de Estados (DOS) para el Modelo Molecular CLF Intercalado con Amoníaco Tetraédrico Perpendicular en el Espacio de VdW con Iones Amonios Adyacentes INDO/s... 126
- Figura 4.6(a) Densidad de Estados (DOS) para el Modelo Molecular CLF Intercalado con Amoníaco Plano Asimétrico (PA) en el Espacio de VdW sin Iones Amonios Adyacentes en INDO.. 132
- Figura 4.6(b) Densidad de Estados (DOS) para el Modelo Molecular CLF Intercalado con Amoníaco Plano Asimétrico (PA) en el Espacio de VdW con Iones Amonios Adyacentes INDO/s... 132
- Figura 4.7 Energías de los Orbitales Ocupados del Amoníaco Plano Asimétrico (PA) en el Modelo CLF con y sin Iones Amonios Adyacentes , y Cargas Puntuales Positivas en INDO/s ..... 133
- Figura 4.8 Diferencia de Energía HOMO y Total entre Amoníaco Plano y Tetraédrico (T) en los Modelos Moleculares CLB, CLA, y CLF Respecto a una Fase Aislada en Esquema INDO .... 136



Figura 4.9	Relación de Diferencia de Energía HOMO entre Amoníaco Plano (PA) y Tetraédrico (T) en los Modelos Moleculares CLB, CLA, y CLF Respecto a una Fase Aislada en Esquema INDO .....	137
Figura 4.10(a)	Diferencia de Energía HOMO del Amoníaco Tetraédrico (T) en los Modelos Moleculares CLB, CLA, y CLF con Iones Amonios Adyacente en el Esquema INDO .....	139
Figura 4.10(b)	Diferencia de Energía HOMO del Amoníaco Plano (PA) en los Modelos Moleculares CLB, CLA, y CLF con Iones Amonios Adyacente en el Esquema INDO .....	139
Figura 4.11(a)	Relación entre la Diferencia de Dureza y Energía Total al pasar del Amoníaco Planar al Tetraédico respecto a los Modelos Moleculares en el Esquema INDO .....	140
Figura 4.11(b)	Relación entre la Diferencia de Dureza y Energía HOMO al pasar del Amoníaco Tetraédico al Plano respecto a los Modelos Moleculares en el Esquema INDO .....	140
Figura 4.11(c)	Relación entre la Diferencia de Dureza y los Modelos Moleculares al pasar del Amoníaco Tetraédico al Plano en el Esquema INDO .....	140
Figura 4.12	Modelo Teórico de la Interacción del Amoníaco con la Red Anfitriona TiS <sub>2</sub> Bajo la Presencia de Iones Amonios Adyacentes .....	144
Figura 4.13	Diagrama de Orbitales Moleculares Implicados en la Interacción HOMO del Amoníaco Plano y Tetraédico con la Banda de Valencia 3p(S) .....	146
Figura 4.14	Modelos Moleculares CLG y CLH que representan a la Red Anfitriona TiS <sub>2</sub> Intercalada con Amoníaco .....	148
Figura 4.15(a)	Densidad de Estados (DOS) para el Modelo Molecular CLH Intercalado con Amoníaco Tetraédrico en el Espacio de VdW sin Iones Amonios Adyacentes en INDO/s .....	150
Figura 4.15(b)	Densidad de Estados (DOS) para el Modelo Molecular CLH Intercalado con Amoníaco Plano (PA) en el Espacio de	

	VdW sin Iones Amonios Adyacentes en INDO/s .....	150
Figura 4.15(c)	Densidad de Estados (DOS) para el Modelo Molecular CLH Intercalado con Amoníaco Tetraédrico en el Espacio de VdW con Iones Amonios Adyacentes en INDO/s .....	151
Figura 4.15(d)	Densidad de Estados (DOS) para el Modelo Molecular CLH Intercalado con Amoníaco Plano (PA) en el Espacio de VdW con Iones Amonios Adyacentes en INDO/s .....	151
Figura 5.1	Modelo Molecular del Complejo Intercalado $\text{Li}(\text{NH}_3)_3$ en la Red Anfitriona de $\text{TiS}_2$ .....	158
Figura 5.2	Densidad de Estados (DOS) para el Modelo Molecular $[\text{Ti}_5\text{S}_{10}]_2$ sin Intercalar en INDO/s .....	161
Figura 5.3(a)	Densidad de Estados (DOS) para el Modelo Molecular $[\text{Ti}_5\text{S}_{10}]_2$ Intercalado con $\text{Li}(\text{NH}_3)_3$ en INDO/s .....	162
Figura 5.3(b)	Densidad de Estados (DOS) Local Complejo $\text{Li}(\text{NH}_3)_3$ Intercalado en el Modelo Molecular $[\text{Ti}_5\text{S}_{10}]_2$ en INDO/s ...	162
Figura 5.3(c)	Densidad de Estados (DOS) Local del Litio en $\text{Li}(\text{NH}_3)_3$ Intercalado en el Modelo Molecular $[\text{Ti}_5\text{S}_{10}]_2$ en INDO/s...	163
Figura 5.3(d)	Densidad de Estados (DOS) Local de los Amoníacos en $\text{Li}(\text{NH}_3)_3$ Intercalado en el Modelo Molecular $[\text{Ti}_5\text{S}_{10}]_2$ en INDO/s .....	163
Figura 5.4(a)	DOS Total y Local del Litio en el Modelo Molecular Hipótesis $[\text{Ti}_5\text{S}_{10}]_2$ -Li en INDO/s .....	167
Figura 5.4(b)	DOS Total y Local del $(\text{NH}_3)_3$ en el Modelo Molecular Hipótesis $[\text{Ti}_5\text{S}_{10}]_2$ -( $\text{NH}_3$ ) <sub>3</sub> en INDO/s .....	167
Figura 5.5(a)	Densidad de Estados (DOS) para el Modelo Molecular $[\text{Ti}_5\text{S}_{10}]_2$ sin Intercalar en EHT .....	171
Figura 5.5(b)	DOS Total y Local para el Modelo Molecular $[\text{Ti}_5\text{S}_{10}]_2$ Intercalado con $\text{Li}(\text{NH}_3)_3$ en EHT .....	171
Figura 5.6(a)	Densidad de Estados (DOS) Local del Litio en $\text{Li}(\text{NH}_3)_3$ Intercalado en el Modelo Molecular $[\text{Ti}_5\text{S}_{10}]_2$ en EHT .....	172

Figura 5.6(b)	Densidad de Estados (DOS) Local de los Amoníacos en $\text{Li}(\text{NH}_3)_3$ Intercalado en el Modelo Molecular $[\text{Ti}_5\text{S}_{10}]_2$ en EHT .....	172
Figura 6.1	Modelo Molecular Mínimo $[\text{TiS}_6\text{H}_6]^{-2}$ -M(3d)- $[\text{TiS}_6\text{H}_6]^{-2}$ .....	181
Figura 6.2	Valores del Potencial Químico Electrónico de los Huéspedes en el Modelo Molecular Mínimo en EHT, INDO/s y ADF .....	187
Figura 6.3	Ordenes de Enlace M(3d)-S(VdW) en el Modelo Molecular Mínimo en EHT, INDO/s y ADF .....	189
Figura 6.4	Carga Formal del Huésped en el Modelo Molecular Mínimo en EHT, INDO/s y ADF .....	189
Figura 6.5(a)	Carga Formal del Ti en el Modelo Molecular Mínimo Intercalado con Huéspedes M(3d) en EHT, INDO/s y ADF .....	190
Figura 6.5(b)	Carga Formal del S(VdW) en el Modelo Molecular Mínimo Intercalado con Huéspedes M(3d) en EHT, INDO/s y ADF.....	190
Figura 6.6(a)	DOS Total con y sin Vanadio Huésped en $[\text{Ti}_2\text{S}_{12}\text{H}_{12}]^{-4}$ en EHT .....	192
Figura 6.6(b)	DOS Total con y sin Hierro Huésped en $[\text{Ti}_2\text{S}_{12}\text{H}_{12}]^{-4}$ en EHT .....	192
Figura 6.7(a)	DOS Total con y sin Vanadio Huésped en $[\text{Ti}_2\text{S}_{12}\text{H}_{12}]^{-4}$ en INDO/s .....	193
Figura 6.7(b)	DOS Total con y sin Hierro Huésped en $[\text{Ti}_2\text{S}_{12}\text{H}_{12}]^{-4}$ en INDO/s .....	193
Figura 6.8(a)	DOS Total del Modelo $[\text{Ti}_2\text{S}_{12}\text{H}_{12}]^{-4}$ en ADF/Beck-Perdew Como Estado de Referencia .....	199
Figura 6.8(b)	DOS Total sin y con Litio intercalado Modelo $[\text{Ti}_2\text{S}_{12}\text{H}_{12}]^{-4}$ en ADF/Becke-Perdew .....	199
Figura 6.8(c-h)	DOS Total sin y con M(3d) intercalado Modelo $[\text{Ti}_2\text{S}_{12}\text{H}_{12}]^{-4}$ en ADF/Becke-Perdew , con M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni .....	200

## RESUMEN

El problema central planteado en esta tesis fue el desarrollo de un modelo teórico para el estudio de la química de compuestos de intercalación. Específicamente, se estudio el fenómeno de intercalación de átomos y moléculas (huésped) en Dicalcogenuros de Metales de Transición (anfitrión). Se plantearon los siguientes objetivos específicos y generales : 1) definición de modelos moleculares adecuados para describir mediante una aproximación químico-cuántica las interacciones huésped-anfitrión y huésped-huésped en estos sistemas; 2) definir un criterio físico para determinar el tamaño y forma del modelo químico que representa al sólido; 3) definición de un índice electrónico adecuado que permita describir la cantidad y dirección de la transferencia de carga que tiene lugar durante la intercalación y 4) tratar de correlacionar la información sobre la estructura electrónica del sistema derivada a partir del modelo microscópico, con propiedades físicas y químicas macroscópicas del material.

Los principales resultados alcanzados en el desarrollo del trabajo muestran que el modelo químico usado produce respuestas satisfactorias a los objetivos planteados, a saber :

El potencial químico electrónico, definido en el contexto de la teoría de funcionales de la densidad (TFD) resultó ser una excelente herramienta para alcanzar los objetivos 1, 2 y 3. El potencial químico electrónico permite derivar un modelo molecular de tamaño finito que retiene en gran medida las propiedades locales del sólido real, si se comparan por ejemplo estructuras de bandas con aquellas obtenidas mediante la teoría de bandas que considera al sólido como un sistema periódico infinito; y si se toma en cuenta la calidad de

los resultados obtenidos con respecto a la simulación de propiedades macroscópicas, como la capacidad de carga relativa. En efecto, a partir del concepto de potencial químico electrónico y de su primera derivada con respecto al número de electrones del sistema, es posible reproducir correctamente las curvas composición-voltaje del sistema modelo 1T-TiS<sub>2</sub> intercalado con Litio. Este resultado es relevante en cuanto hasta la fecha los modelos físicos del condensador plano y del gas de red sólo habían reproducir parcialmente estas curvas de respuesta. Además, los resultados pudieron ser racionalizados en términos del principio de equalización de la electronegatividad (objetivo 4).

El estudio de los sistemas TiS<sub>2</sub>, NbS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> and TiSe<sub>2</sub> intercalados con Litio, permitió la comparación de los modelos de banda rígida y el de Friedel, en las metodologías **EHT**, **INDO** y **ADF**. El modelo de Friedel introduce el concepto de polarización electrónica en las vecindades del huésped (Li), para explicar la ionicidad fraccionaria detectada experimentalmente en este sistema mediante experimentos **NMR**. Tanto el efecto de polarización de los átomos de Azufre en las vecindades del Litio, como la ionicidad fraccionaria de Li (0.80 comparada con 0.75 experimental) fue satisfactoriamente descrita por el modelo químico. Adicionalmente se concluye que el modelo de banda rígida es insuficiente para describir tales procesos en estos sistemas, debido a que las interacciones que se toman en cuenta son esencialmente no locales.

Posteriormente, se estudio del sistema NH<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) intercalado en modelos moleculares de la red TiS<sub>2</sub>. Esto permitió obtener algunos progresos con respecto a las interacciones huésped-red y huésped-huésped. La primera aparece gobernada por la interacción del orbital molecular mas alto ocupado

(HOMO) del amoníaco y la banda de valencia del material. Esta información se obtuvo al examinar la densidad de estados (DOS) a partir de la función de onda de los modelos. Por otro lado, las interacciones huésped-huésped aparecen gobernadas por fuerzas electrostáticas entre el ion amonio y el amoníaco.

El análisis del sistema huésped  $\text{Li}(\text{NH}_3)_3$  en la matriz  $\text{TiS}_2$  muestra la relevancia de las interacciones ion-dipolo entre las moléculas huéspedes en esta fase, en comparación con los resultados obtenidos para el sistema descrito arriba.

Por último, se estudio la intercalación de huéspedes de la primera serie de transición "3d(M)" la red  $\text{TiS}_2$ . Se corrobora la pobre descripción del modelo Banda Rígida, existiendo un cambio sustancia en la estructura electrónica del sistema debido, fundamentalmente, a la hibridación entre los orbitales 3d(M) (huésped) con 3p(S) y 3d(Ti) (anfitrión). Se confirma una transferencia de carga de los huéspedes "3d".

Como conclusión general de este trabajo podemos mencionar que el uso de modelos químicos convenientemente definidos es una herramienta de gran utilidad en el estudio de la química de compuestos de intercalación. Este modelo además puede ser complementado con una representación continua del sólido, más allá de la región definida por el cluster, utilizando la aproximación de *jellium*, de una manera análoga al modelo mixto continuo-supermolécula que se utiliza con gran éxito en la química de soluciones líquidas. Esta última consideración debe ser interpretada como una perspectiva válida para los futuros desarrollos teóricos en esta área.

## ABSTRACT

The main proposal of this thesis is concerned with the development of a theoretical model to study the chemistry of intercalation compounds. The transition metal dichalcogenides, mainly 1T-TiS<sub>2</sub> layers were selected as host systems, including atomic and molecular guest. The following objectives have been defined for this study : 1) definition of suitable molecular models to describe the specific host-guest and guest-guest interactions; 2) definition of a physically sound criterium to determine the size and form of the layered solids involved in the study; 3) definition of a suitable electronic index to describe the amount and direction of the charge transfer involved in the intercalation process and 4) to make an attempt to correlate the electronic properties derived from the microscopic model with the macroscopic physical and chemical properties of the actual solid.

The main results reported here show that the chemical approach used provides satisfactory responses to all the objectives defined above, namely : the electronic chemical potential (ECP), as defined in the context of density functional theory (DFT), resulted to be an excellent tool to achieve objectives (1), (2) and (3). It allows the definition of a finite-sized chemical model that retains the relevant properties of the real solid. This was shown by the plot of this index as a function of the number of basic units added to build up the model. The shape of these curves was consistent with plots of measured work functions in terms of the same variable : it has then an experimental property as a counterpart. Secondly, it was able to properly account for the charge transfer process associated to intercalation of atoms and molecules in the host systems

studied. For instance, it was used to derive a *charge capacity* index written in terms of the derivative of the ECP with respect to the total number of electrons. The experimental composition-potential curves were successfully reproduced and explained with this formalism.

The choice of the model systems  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{NbS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  and  $\text{TiSe}_2$  was used to compare the rigid band (RB) and Friedel (F) models used up to now for this problem. This last approach introduces electronic polarization effects which are second order, and therefore they cannot be accounted for in RB formulation. This polarization effect was successfully described within our chemical approach. Furthermore, the *partial ionicity* of Li intercalated in  $1\text{T-TiS}_2$  observed in RMN experiments was correctly described by the model.

Finally, the study of the  $\text{NH}_3(\text{NH}_4^+)$  guest into molecular models of  $\text{TiS}_2$  provided insight in the host-guest and guest-guest interactions. The first one appeared governed by the HOMO of the ammonia and the valence band of the material, whereas the second one is mainly governed by electrostatic forces between ammonia and ammonium systems. The analysis of the  $\text{Li}(\text{NH}_3)$  guest in the same layered solid showed the relevance of the ion-dipole interactions between the guest molecules in that phase.

Overall, the work developed in this thesis shows the reliability of the chemical approach to study the chemistry of intercalation compounds. This model may be also complemented with *continuum* representation of the solid by incorporating the jellium model into the supramolecular model introduced here to go one step closer to the chemical and physical reality of these systems. This last proposal may be regarded as an interesting perspective for future development of the main ideas discussed here.



**PARTE I**  
**FENÓMENO DE INTERCALACIÓN EN DICALCOGENUROS**  
**DE METALES DE TRANSICIÓN Y MODELO MOLECULAR**

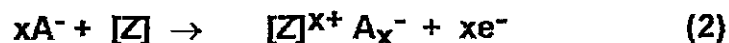
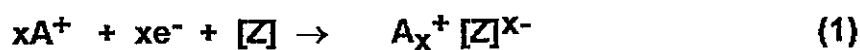
## CAPITULO PRIMERO

### INTERCALACIÓN DE HUÉSPEDES EN REDES DE DICALCOGENUROS DE METALES DE TRANSICIÓN.

#### 1.1. INTRODUCCIÓN

El proceso asociado a la intercalación de moléculas, átomos y iones (**huéspedes**) sobre redes (**anfitriones**) son reacciones en estado sólido [1,2]. Desde un punto de vista químico, éstas corresponden a reacciones redox topotácticas por transferencia ion/electrón [3,4]. Por reacción topotáctica [5] se entiende al proceso en el estado sólido en el cual la red no sufre cambios estructurales una vez producida la intercalación. Sin embargo, el proceso de intercalación **sí modifica la estructura electrónica de la red anfitriona**, debido a una posible transferencia electrónica entre el huésped y la red.

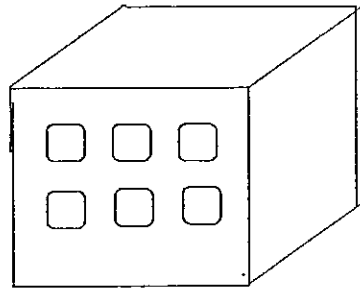
El proceso en discusión puede ser esquematizado como la reacción entre una red (**Z**) o matriz, la cual contiene sitios vacíos accesibles, con iones huéspedes (**A**) de una fase electrolítica la cual está en contacto con el sólido. Sincrónicamente los iones huéspedes difunden desde la interfase red anfitriona/electrólito al sólido, y una cantidad equivalente de electrones entran (salen) a (desde) la banda de valencia del sólido, en un proceso reversible [6,7]:



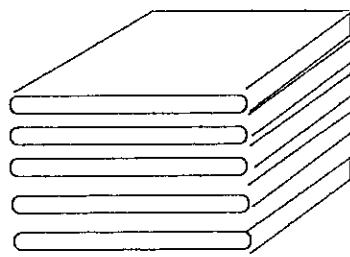
Existe un número grande de reacciones conocidas como de transferencia catión/electrón (reacción 1), y muy pocas de transferencia anión/electrón (reacción 2). Nosotros nos restringiremos al primer tipo. La red anfitriona, independiente de su composición química, se puede dividir en las siguientes categorías de acuerdo a sus características estructurales [6] (Figura 1.1):

- **Sistemas Tridimensionales** : consiste en una matriz que contiene canales aislados desocupados, con restricciones sobre el tamaño de los potenciales huéspedes que pueden ocupar los sitios disponibles.
- **Sistemas Bidimensionales** : la matriz está formada por unidades laminares. Un espacio de Van der Waals entre las capas genera un arreglo bidimensional infinito dejando posiciones vacantes. Esto genera una débil energía de cohesión entre la capas, lo que permite la entrada de huéspedes muy diversos que generan cambios en el espacio interlaminar.
- **Sistemas Unidimensionales** : consisten en unidades del tipo cadena separadas por un espacio de Van der Waals, que generan sitios de red vacíos.

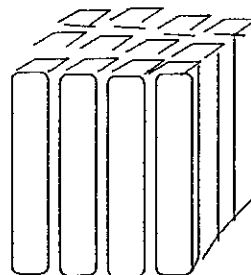
Nosotros centraremos nuestra atención en los sistemas bidimensionales, y en particular en los Dicalcogenuros de Metales de Transición, con diferentes tipos de especies huéspedes.



**Red Tridimensional (3D)**



**Red Bidimensional (2D)**



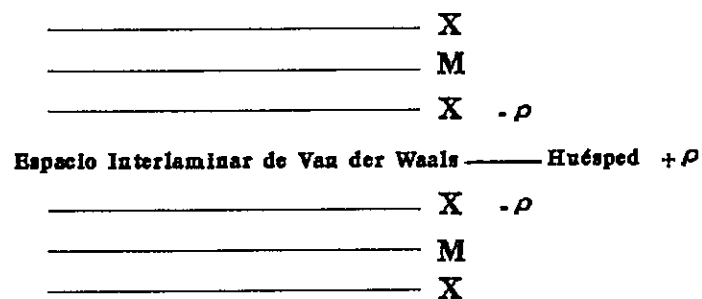
**Red Monodimensional (1D)**

**Figura 1.1 : Tipos de Redes**

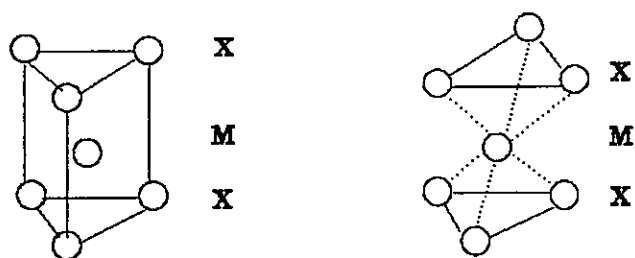
## 1.2. ESTRUCTURA DE LOS DICALCOGENUROS DE METALES DE TRANSICIÓN

Durante las últimas décadas, los Calcogenuros de Metales de Transición han atraído la atención tanto en lo experimental como en lo teórico, debido a sus propiedades eléctricas, ópticas, y de conducción, y por consiguiente por su potencial aplicación como materiales catódicos en sistemas electroquímicos, baterías, lubricantes, catálisis, y fotólisis [8,9]. Los Dicalcogenuros de Metales de Transición ( $MX_2$ ) caen en la categoría de sólidos de baja dimensión, los cuales presentan estructuras laminares bidimensionales, exhibiendo por ello propiedades físicas anisotrópicas. Por ejemplo, la conductividad eléctrica es 3 a 4 órdenes de magnitud mayor en el sentido paralelo a las capas que perpendicular a ellas [10,11]. Las capas del material se mantienen unida a través de fuerzas débiles del tipo 'Van der Waals' (Figura 1.2). Estas fuerzas de Van der Waals permiten que el material presente sitios interlaminares, en los cuales es posible realizar reacciones de intercalación : inserción de especies huéspedes entre las capas de la red cristalina del material anfitrión [4].

La formación de los compuestos intercalados en Dicalcogenuros laminares como anfitriones fue reportado por primera vez en 1959 [12], usándose metales alcalinos como huéspedes. Posteriormente se logró intercalar otros metales, moléculas orgánicas y orgánometálicas. Lo anterior produjo un cambio significativo en las propiedades físicas y químicas del material anfitrión, las cuales pueden ser comprendidas en una primera aproximación usando el Modelo de Banda Rígida [13,14].



**Figura 1.2: Estructura Laminar de los  $\text{MX}_2$**



**Prisma Trigonal (PT)**

**Octaedro ( $\text{O}_h$ )**

**Figura 1.3: Coordinación Prismática Trigonal y Octaédrica  $\text{MX}_2$ .**

Se ha observado la formación de estructuras laminares en Dicalcogenuros Metálicos, que comprenden los grupos de transición **IVB** al **VIIIB**, y grupos postransición **IIIA** al **VA**. De todos ellos, los más estudiados han sido los correspondientes a los grupos **IVB**, **VB**, y **VIB**, mientras que las capas de calcogenuros se restringen a Sulfuros, Selenios, y Teluros [11,15].

La estructura básica en los Dicalcogenuros de Metales de Transición ( $MX_2$ ) corresponden a un arreglo hexagonal de átomos metálicos (M) entre dos arreglos hexagonales de átomos de calcogenuros (X) [4,13]. Dos posibles celdas elementales surgen en torno al metal de transición: coordinación octaédrica o coordinación prisma trigonal [14] (Figura 1.3).

Las capas están separadas por un espacio de Van der Waals (VdW) y están apiladas una sobre otras en varios posibles arreglos (**politipos**), tal que la distancia de repetición perpendicular a las capas (**eje c**) es un múltiplo entero de la suma de las capas individuales y del espacio interlaminar. El enlace dentro de las capas es fuertemente enlazante del tipo ionico/covalente, mientras que aquel de entre las capas es débil. Las dos estructuras más comunes son los politipos **1T** y **2H** (a y b) [15,16] (Tabla 1.1). Se designan con la letras minúsculas a los átomos metálicos ( $M = a, b, c, \dots$ ), y con letra mayúscula a las capas de Dicalcogenuros ( $X = A, B, C, \dots$ ), dependiendo de su posición relativa entre las capas.

Se puede distinguir que cada uno de los grupos adopta una estructura predeterminada. Los Dicalcogenuros del grupo **IVB** presentan siempre una coordinación octaédrica (con un politipo **1T**), mientras que los del grupo **VB** presentan una coordinación octaédrica y prisma trigonal (con un politipo **1T**, **2H**, **3R**, y también mezclas de ellos). Por último el grupo **VIB** exhibe siempre

Politipo	Secuencia de Atomos			
1T	AcB	AcB		
3R <sub>a</sub>	AcB	CbA	BaC	
2H <sub>a</sub>	BaB	CaC	BaB	
2H <sub>b</sub>	CbC	BcB	CbC	
3R <sub>b</sub>	AcA	BaB	CbC	AcA
4H <sub>b</sub>	AcB	AcA	BcA	BcB

Tabla 1.1 : Politipos de los MX<sub>2</sub>.

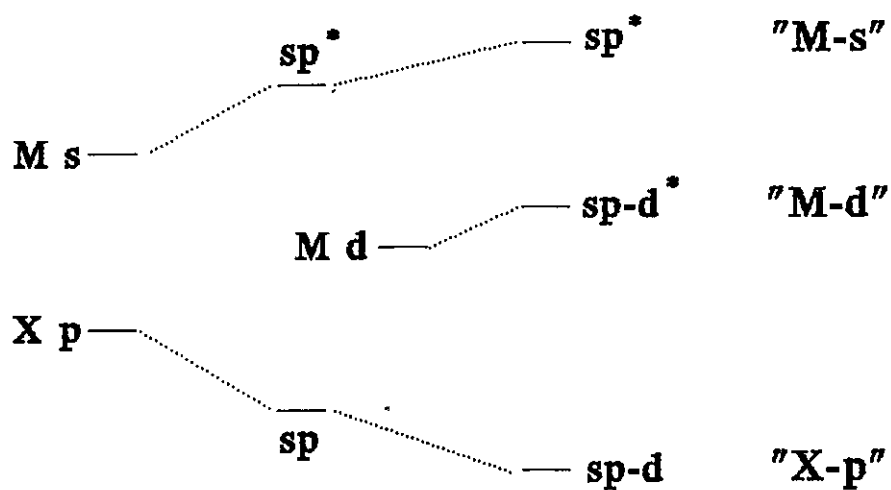


Figura 1.4 : Interacciones Orbitales Metal (M) con Colcogenuro (X).



una coordinación de prisma trigonal (con un politipo 2H) [7,17].

El metal de transición presenta un estado de oxidación formal hipotético de +4, por lo cual las propiedades físicas y químicas, así como las de su estructura electrónica, están determinadas en una primera aproximación por los orbitales "d" del metal. De esta manera, para un mismo grupo, los diferentes metales de transición presentan las mismas estructuras y configuraciones electrónicas de valencia, presentando propiedades electrónicas comunes. De este modo, los dicalcogenuros de metales de transición del grupo IVB ( $d^0$ ) se comportan como semi-conductores, con una separación interbanda grande; aquellos del grupo VB ( $d^1$ ) presentan un carácter metálico y superconductor; y aquellos del grupo VIB ( $d^2$ ) muestran un carácter semiconductor con una interbanda pequeña [18,19]. Esta descripción puede ser verificada por técnicas experimentales y cálculos teóricos, usando el concepto de bandas y niveles electrónicos de energía. Por ejemplo la estructura de bandas electrónicas que describe los sólidos cristalinos en general se puede determinar mediante espectroscopia fotoelectrónica y calculadas a través de la teoría de bandas. Tal descripción se debe tanto a la periodicidad misma del sistema químico, como a los detalles definidos por el arreglo local de los átomos. La teoría de orbitales moleculares da cuenta de la coordinación de los átomos. Para el caso particular de los dicalcogenuros ( $MX_2$ ), esta descripción fue reportada primero por Wilson y Yoffe (1969) [13a,b,c], a través de un modelo basado en el campo ligante, y posteriormente por Huisman (1971) usando la Teoría de Orbitales Moleculares con un hamiltoniano Huckel Extendido, como así también el trabajo de Groot y Haas (1975) en la aproximación  $X\alpha$ .

En los sistemas  $\text{MX}_2$ , los orbitales atómicos más relevantes son aquellos del tipo "np" para el calcogenuro ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), y los ns, sp, (n-1)d del metal de transición ( $M = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Zr}$ ), mostrados en la **Figura 1.4**. Los orbitales ns y np del metal (M) interactúan con el orbital np del calcogenuro (X), formando orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes. Los orbitales enlazantes (sp) presentan un mayor carácter del calcogenuro (X), y los orbitales antienlazantes ( $\text{sp}^*$ ) presentan un mayor carácter del metal (M). En la región descrita, los orbitales enlazantes/antienlazantes presentan varios electrón-Volt de diferencia, dejando disponibles los orbitales del tipo (n-1)d del metal. Estos orbitales d se mezclan a su vez con los orbitales sp, formando orbitales enlazantes (spd) y antienlazantes ( $\text{spd}^*$ ), el primero con un mayor carácter del calcogenuro y el segundo con un mayor carácter del metal de transición (M), respectivamente.

El grado de interacción entre los orbitales d(M) con los orbitales sp(MX), dependerá de la direccionalidad y del solapamiento entre ellos, llevando a un rompimiento de la degeneración energética original de los orbitales atómicos d(M). Esto dependerá de la forma con que los dicalcogenuros estén coordinando al metal de transición central, y como ya sabemos, son dos las posibles representaciones, una octaédrica ( $\text{O}_h$ ) y otra prismático trigonal (PT) en los  $\text{MX}_2$  (ver **Figura 1.3**).

Sin embargo, la geometría octaédrica presenta una distorsión trigonal de su estructura, producto de un alargamiento en la dirección del eje Z ó eje C cristalográfico, debido a la forma con que las capas del material son apiladas unas sobre las otras. Esto lleva a un cambio en la forma de generar los enlaces M-X, manifestándose en la distribución de los niveles energéticos, en

particular el tipo  $T_{2g}$  [14,16]. Este punto es de suma importancia, ya que estos niveles son denominados frontera en reactividad química, y aparecen involucrados en el proceso de intercalación.

El efecto de la distorsión octaédrica presenta dos características :

1° Un aumento del espacio relativo al interior del apilamiento laminar, produciendo una división del sistema orbital  $T_{2g}$  en una sub-banda (o nivel)  $d_{z^2}$  a partir de los orbitales degenerados  $d_{xy}$ - $d_{x^2-y^2}$ , moviéndose a energías más bajas. De este modo se tiende a producir la situación energética semejante a la del prisma trigonal (PT).

2° Se incrementa la covalencia, ya que los niveles antienlazantes  $E_g$  ( $d_{zx}$ - $d_{yz}$ ) son desplazados a una región menos estable energéticamente.

Este modelo de orbitales es útil, ya que a pesar que el material más que presentar niveles describe bandas de energías, introduce el carácter local de las coordinaciones, y de este modo se puede explicar las propiedades electrónicas de los Dicalcogenuros de Metales de Transición ya citados arriba, así como también su coordinación [21]. Las tendencias de tales coordinaciones (octaédrica o prisma trigonal) han sido confirmadas para los  $MX_2$  en cálculos de banda **tight-binding** en Huckel Extendido por R.Hoffman (1984) [14b], presentando coherencia con datos experimentales basados en cristalografía de rayos X.

Las propiedades electrónicas del "anfitrión" son modificadas substancialmente al producirse la intercalación [14,19,20]. Estas propiedades pueden ser inferidas a través del **Modelo de Banda Rígida**.

Se ha encontrado que el modelo de banda rígida es una aproximación razonable al ser confrontada con las observaciones experimentales. Por esta

razón, no es sorprendente que su descripción del cambio en las propiedades electrónicas del material por la intercalación, así como la estabilidad química del sistema, considerando sólo la banda de conducción durante la intercalación, quede correctamente representada. Este modelo considera que la estructura de bandas del anfitrión no cambia por efecto de la intercalación, lo cual implica que los estados electrónicos se mantienen fijos en energía y forma. Sin embargo existen evidencias tanto experimentales como teóricas, que muestran que tal concepción no es del todo exacta. Por ejemplo, efectos electrostáticos y orbitales que pueden ser importantes en la explicación de ciertos comportamientos en las propiedades macroscópicas del sistema, no son correctamente considerados dentro de esta aproximación [21].



### 1.3. COMPLEJOS DE INTERCALACIÓN

Podemos identificar tres diferentes sistemas de compuestos de intercalación, de acuerdo al huésped que esté presente en el espacio interlaminar de los Dicalcogenuros de Metales de Transición [3,4]:

(a) **Moléculas** : principalmente aquellas que son fuertes bases nitrogenadas como aminas, amidas, piridina, amonio, e hidrazina.

(b) **Átomos alcalinos y átomos metálicos** : Li, Na, K, Ca, Ag, Sn, In, etc.

(c) **Átomos de Metales de Transición** : V, Cr, Mn, Fe, Co, y Ni.

Esta clasificación general, en el último tiempo ha comenzado a ser reemplazada por una que se centra sobre el tipo de reacción química que surge de la intercalación [4b], a pesar que aún no ha sido completamente resuelta para algunos casos. En términos generales estas reacciones son :

(a) **Reacción Molecular.** La especie huésped (A) es insertada directamente en el anfitrión (Z), sin formación de especies iónicas.



Un caso típico es el amoníaco intercalado en  $ZrS_2$ .

**(b) Reacción Iónica.** Formación de especies huéspedes iónicas (**A**), vía una transferencia de carga, sin ordenamiento estructural del huésped.



En este tipo de reacción, cuando la especie intercalada es un átomo electropositivo como Li, Na, Fe, Co, etc., se genera una sola fase de especies iónicas; mientras que cuando se intercalan organometálicos como el biciclopentadienilo de Co y Mn, se generan tanto especies iónicas como neutras.

**(c) Reacción de Re-ordenamiento Redox.** Una fracción de las especies intercaladas (**A**) son modificadas externamente por una reacción redox con el anfitrión (**Z**), originando las especies  $B^{n+}$ , insertadas en el espacio de Van der Waals. De ese modo se genera una transferencia de carga al anfitrión.



Este tipo de reacción es frecuente para muchas bases de Lewis intercaladas, en especial para el amoníaco, para el cual se tiene una clara evidencia de su complejo de intercalación en diferentes Dicalcogenuros de Metales de Transición.

**(d) Reacción por Asistencia Química.** Requiere que un reactante adicional (**G**) provoque la intercalación de otra especie (**A**). Se obtiene como producto, la especie insertada y un producto final **P**. En este tipo de reacción la interacciones huésped-huésped son importantes.



Un caso típico son los complejos de metales solvatados con amoníaco y agua.

En general, todos estos tipos de especies huéspedes son dadoras de electrones. Podemos identificar dos tipos principales de efectos durante la intercalación [21,16] para la mayoría de la reacciones señaladas anteriormente:

**(i)** Provocan la separación del espacio interlaminar bajo la intercalación de las moléculas orgánicas y átomos metálicos, tal de hacer más débiles las interacciones entre las capas de dicalcogenuros.

**(ii)** Transferencia de carga desde la especie huésped a la red del anfitrión, la cual hace disminuir el estado de oxidación del metal de transición del anfitrión.

En el caso de los metales alcalinos intercalados, tal donación es prácticamente total. Esta transferencia es verificada por diversas técnicas experimentales, desde espectroscopia fotoelectrónica de rayos **X** y **UV** hasta **RMN** [22,23]. Esta transferencia de carga es explicada adecuadamente

usando la teoría de bandas. Para moléculas orgánicas intercaladas tal transferencia no es completa, y al parecer sería indirecta.

También es posible, basándose en la transferencia electrónica, clasificar las reacciones de intercalación en tres grupos, correspondientes a tres diferentes tipos de deslocalización de los electrones cedidos. Los posibles candidatos a ser aceptados por el anfitrión son: (i) **Un átomo discreto** [en estructuras iónicas], (ii) **un nivel molecular de una entidad poliatómica** [fases de Chevrel en clusters], y (iii) **parte de una banda de conducción** [calcogenuros de metales de transición]. Cuando las bandas presentan un número grande de niveles vacíos, la intercalación es sólo gobernada por el tamaño y número de los sitios vacíos en el espacio interlaminar de Van der Waals [24,25].

Teniendo presente estos puntos, la presencia de los huéspedes en el espacio de VdW pueden generar interacciones coulómbicas fuertes, por lo cual el sólido puede llegar a presentar propiedades tridimensionales [4,14]. Es interesante observar que el huésped ocupa sitios en el espacio de Van der Waals bien definidos. El anfitrión presenta tres posibles sitios de coordinación para el huésped por unidad de celda en el espacio interlaminar: (1) coordinación octaédrica (un hueco) y, (2) coordinación tetraédrica (dos huecos), en la cual los átomos de las capas de calcogenuro los coordinan [7,16]. Con ello uno podría esperar una fórmula mínima del tipo  $A_3MX_2$ , pero siempre se observa la del tipo  $A_yMX_2$  ( $0 < y < 1$ ). Para metales alcalinos y del tipo '3d' ellos siempre ocupan los sitios octaédricos, mientras que la Plata y el Cobre ocupan los sitios tetraédricos. Por ejemplo, en el caso de la red de



2H-TaS<sub>2</sub> intercalada con Litio y Plomo, éstos ocupan sitios octaédricos y tetraédricos respectivamente [26].

Las propiedades del material intercalado pueden ser interpretadas en términos del **Modelo de Banda Rígida** con transferencia de carga, en el cual la banda del anfitrión se va llenando al recibir los electrones del huésped. Este modelo simple ha tenido éxito en interpretar las propiedades ópticas, eléctricas, y magnéticas del material intercalado [26]. Sin embargo, dicho modelo en algunos casos falla debido a que : **(1) surgen solapamientos entre los orbitales de la especie huésped y la red del anfitrión, lo que lleva a una modificación de las bandas y su población, no siendo considerados en su verdadera magnitud, (2) se ignoran los cambios en la estructura del anfitrión al momento de la intercalación [14,27],** como se observa por ejemplo en la intercalación de Pb y Li en 2H-TaS<sub>2</sub>. Las bandas del 2H-TaS<sub>2</sub> son modificadas por la intercalación con Pb, pero cuando se intercala Li las bandas de la red no son modificadas substancialmente, lo cual señalaría una interacción simplemente electrostática en el segundo caso [28,29].

Desde un punto de vista cinético, los Dicalcogenuros han sido poco estudiados, restringiéndose a la difusión química de Li, Na, K, Cu, Fe, Co, Ni, Zn, Ag, y otros metales [27,28]. Los movimientos del huésped en el espacio de Van der Waals se restringen a una difusión paralela a las capas laminares. La difusión del huésped en MX<sub>2</sub> puede involucrar sitios prisma trigonales o tetraédricos y octaédricos. Al ir de un sitio a otro, se generan perfiles de energía asociados a la energía de activación dependiendo de la separación de las capas de calcogenuros y el tamaño del sitio [11]. Se espera una rápida

difusión cuando los iones están ordenados. Un parámetro relevante de la difusión es la concentración del huésped existente en la red, y la ionización de la red. La desviación desde la estequiometría ideal de la red anfitriona provoca fuertes efectos sobre la movilidad del ion huésped. En general, son buenos conductores tanto eléctricos como iónicos. Por ejemplo, el Li y Ag en  $\text{TiS}_2$  caen en la categoría de conductores iónicos rápidos [3]. El Litio se mueve desde un sitio octaédrico a otro sitio octaédrico vacío, con una energía de activación de  $\sim 0.2$  eV, y un coeficiente de difusión de  $\sim 10^{-9}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  [33,34]. Los coeficientes químicos de difusión de los restantes iones caen en un rango de  $10^{-6}$  a  $10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ .

Un caso interesante de reacción topotáctica reversible es aquella en la cual los cationes intercalados se hallan solvatados por moléculas neutras  $\text{A}_x^+(\text{Solv})_y[\text{TM}_2]_x^+$  [35], generándose una fase solvatada que exhibe un carácter de polielectrolito, en el cual, el catión solvatado difunde en el espacio interlaminar produciendo reacciones de intercambio ion/solvente. La estructura solvatada es principalmente determinada por las interacciones ion/dipolo entre moléculas solvente y catión [1,36].

Los calcogenuros hidratados  $\text{A}_x^+(\text{H}_2\text{O})_y[\text{MX}_2]^{-x}$  ( $x \sim 0.25$ ) con iones alcalinos y alcalinos térreos muestran una simple correlación entre la energía de la estructura solvatada y el catión hidratado [37].

La movilidad de los iones hidratados ha sido medida por NMR de protones, en la cual se observa una rotación alrededor del eje  $\text{C}_2$  del agua [38]. El movimiento anisotrópico es una consecuencia de las interacciones electrostáticas de las cargas negativas de la red anfitriona con los átomos de hidrógeno polarizados del agua.

También se ha observado iones alcalinos y alcalinos térreos solvatados con amoníaco en el espacio de Van der Waals de los compuestos laminares,  $A_x(NH_3)_yMS_2X^-$  ( $T=Ti,Nb,Ta,Mo$ ) [39,40,41]. Esto se logra fácilmente para disulfuros de Ti, Nb, y Ta. En todos los disulfuros de metales de transición se ha observado una mono capa de moléculas de amoníaco.

Un gran interés se ha puesto en la estructura de Li solvatado con amoníaco,  $Li^+_{0.23}(NH_3)_{0.63}[TiS_2]^{-0.23}$  [40]. En esta estructura, el amoníaco ocupa un sitio prisma trigonal interlaminar, y el catión Litio se halla en un plano medio coordinado por tres moléculas de amoníaco. En este modelo es posible constatar una fuerte interacción ion-dipolo.

Los compuestos de intercalación con bases de Lewis en Dicalcogenuros de Metales de Transición con moléculas de tamaño pequeño o medio se orientan con su eje paralelo a las capas de calcogenuro [39]. En una primera aproximación, la interacción anfitrión-huésped fue interpretada en términos de una transferencia de carga desde la molécula huésped a la red anfitriona. Estos compuestos de intercalación han sido estudiados extensivamente, con el prototipo amoníaco-red como modelo. Investigaciones posteriores han demostrado que la intercalación directa de los compuestos bases de Lewis proceden vía reacción redox topotáctica con estructura iónica. Este mecanismo de intercalación ha sido observado para el amoníaco y la piridina en las redes de  $MS_2$  ( $M=Ti,Nb,Ta$ ), en la cual hay una transferencia de carga indirecta [41,42]. Esto no puede ser anticipado sobre la base de la estructura de banda de la red anfitriona solamente (**Modelo de Banda Rígida**). El amoníaco intercalado tiene una estructura plana [41,42], donde dos de sus hidrógenos se hallan interaccionando con Azufres de la red y un tercero cae en

el plano interlaminar. El proceso redox genera el complejo  $(\text{NH}_4^+)_x(\text{NH}_3)_{1-x}[\text{TaS}_2]_x$  ( $x=0.25$ ), con una estructura iónica, con el catión  $\text{NH}_4^+$  solvatado por moléculas neutras. También se observa la transferencia de un electrón a la banda de conducción del  $\text{MS}_2$  por ion de Amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) intercalado. Este esquema enlazante se explica por una interacción ion/dipolo.

En general, estos compuestos presentan una interacción huésped-huésped y huésped-anfitrión responsables de la formación de compuestos de transferencia de carga. Los compuestos laminares intercalados con amoníaco  $\text{MS}_2(\text{NH}_3)$  ( $M=\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) presentan una fuerte anisotropía en la movilidad de las moléculas huéspedes. La difusión y velocidad de reorientación del amoníaco se ha observado bajo los  $160^\circ\text{K}$  [42]. Esto es debido al hecho que el amoníaco presenta un potencial débil y sufre un rápido efecto túnel cuántico [41,43].

La intercalación de metales de transición del tipo "3d" en  $\text{MX}_2$  genera un cambio en la expansión intercapa, manteniéndose relativamente constante el resto de los parámetros de la red. Este fenómeno ha sido explicado usando el concepto de "resonancia" del enlace químico [44,45]. Las propiedades electrónicas y magnéticas se correlacionan con iones divalentes o trivalentes, por parte de los átomos huéspedes.

#### 1.4. TRANSICIÓN DE FASES EN LAS ESTRUCTURAS DE LOS DICALCOGENUROS DE METALES DE TRANSICIÓN BAJO LA INTERCALACIÓN

Si nos centramos en la reacción de intercalación catión/electrón :



a primera vista da la impresión que la red juega un rol pasivo, restringiéndose a ofrecer los sitios de intercalación y centro redox. Sin embargo, hay ciertos factores estructurales de la red que juegan un papel clave durante el proceso de intercalación [46].

La estructura de la red también gobierna en algunos casos la intercalación a través de una transición de fase, es decir, existen cambios en los sitios espaciales en la estructura de la red [24,46]. Se pueden identificar la siguientes transiciones de fase:

- (i) Movimientos de deslizamiento en las placas unas respecto de otras. Esto genera cambios en los sitios del huésped en el espacio de intercalación de Van der Waals (especialmente los cationes).
- (ii) Modificaciones asociadas con aniones de la red, a través de fuertes polarizaciones de la densidad electrónica de la capas de calcogenuros por iones intercalados.

La primera situación involucra un cambio en la coordinación de la especie huésped por los movimientos de deslizamiento de las capas de la red. Este fenómeno ha sido estudiado especialmente en metales alcalinos, y ha

sido explicado considerando tres factores : (1) tamaño del metal, (2) cantidad de intercalación, y (3) naturaleza de los planos de la red [7,36]. Por ejemplo, para la intercalación de Li en 1T-TiS<sub>2</sub>, éste siempre se ubica en sitios octaédricos; mientras que para el resto de los metales alcalinos (K,Cs,y Rb), se ubican en sitios prisma trigonales generados por movimiento de las placas de azufre. Estos cambios se explican por el hecho que la intercalación expande el espacio de Van der Waals, tal que el tamaño del catión intercalado haga más favorable una coordinación sobre la otra. La coordinación octaédrica puede acomodar cargas altas (catión Litio) sobre los calcogenuros; mientras que cuando el radio del huésped crece, aumenta la separación intercapas (calcogenuros) tal que el arreglo de prisma trigonal llega a ser más estable.

En la segunda situación, para los dicalcogenuros laminares MS<sub>2</sub> al ir desde el lado izquierdo al lado derecho en la tabla periódica, los niveles "d" progresivamente disminuyen y penetran en la parte superior de la banda de valencia (formada por orbitales s y p del calcogenuro). Llega un momento en que ellos pueden ser poblados a expensas de la banda de valencia generando agujeros. Químicamente hablando, esto significa que el catión es reducido y el anión es oxidado. Esta situación ha sido indirectamente observada por la adición de un electrón en MoS<sub>2</sub> en la intercalación con Litio. Se observa una transición de fase desde 2Hb a 1T (octaédrica) [31,47]. Esto puede ser explicado a través de una transición simple de las capas de sulfuros relativas una con otras, debido a que el Mo<sup>+4</sup> al reducirse a Mo<sup>+3</sup>, busca un entorno más estable por lo cual deriva en una coordinación octaédrica. Al comparar la densidad de estados de las bandas en los politipos 2H y 1T, se observa un

espacio interbanda grande para el primero y ninguno para el segundo. Cuando se produce la intercalación con Litio, la energía de inserción de la estructura 2H deberá ser mucho más alta que para una estructura 1T. Así, la transición de fase puede ser atribuible a un incremento drástico en la energía del catión anfitrión sobre la transferencia de carga desde el huésped [20].

En general, la intercalación es el resultado favorable de la competencia entre el costo en la energía elástica necesaria para abrir el espacio interlaminar de Van der Waals, y una ganancia en energía proveniente de la diferencia entre los niveles iniciales y finales de los electrones transferidos y del cambio en la energía de Madelung cuando ponemos iones  $A^+$  entre capas de  $X^{2-}$  (calcogenuros). Estas son las contribuciones más importantes que constituyen la fuerza directora de la intercalación química. **Así, cuando la energía electrónica vence al costo de la energía de distorsión, la intercalación tiene lugar [46].**

Se ha presentado una breve reseña que describe algunos modelos que permiten explicar los procesos básicos asociados a la intercalación de átomos y moléculas en matrices laminares sólidas. De este análisis se desprenden una serie de problemas no resueltos que usaremos para proponer una hipótesis de trabajo que signifique una contribución a la comprensión microscópica de los fenómenos de difusión iónica y reactividad química en el espacio interlaminar del tipo Van der Waals [4,11].

Gran parte de los modelos teóricos propuestos para explicar los cambios en la estructura electrónica del anfitrión están basados en el modelo de Banda Rígida [21], el cual provee resultados razonables en una primera

aproximación para el caso en que la transferencia de carga asociada a la intercalación sea completa. Sin embargo, en el caso específico de la intercalación de moléculas y átomos, surge recubrimiento entre los orbitales de la especie huésped y la red del anfitrión; o bien, interacciones electrostáticas, que llevan a una modificación de las bandas y su población, que no es tomada en cuenta cuando se trabaja con la estructura de banda de la red en ausencia del huésped [32,44].

Nuestra hipótesis de trabajo postula la posibilidad de describir las variaciones de la estructura electrónica en los subsistemas anfitrión y huésped, inducidas por la intercalación de átomos y moléculas mas allá de la aproximación de banda rígida. En particular nos interesa probar que es posible escribir una partición de las propiedades físico-químicas asociadas a la difusión de iones y la reactividad química en términos de contribuciones electrostáticas y orbitales [48]. En segundo lugar, nos interesa probar que es posible introducir el efecto de entorno inmediato en las propiedades físicas microscópicas del sistema completo teniendo en cuenta las interacciones huésped-anfitrión y huésped-huésped, así como, la influencia del entorno laminar del anfitrión sobre: (i) la reactividad química del huésped en el espacio interlaminar, (ii) los procesos de cinética, dinámica molecular, y difusión del huésped, y (iii) fenómenos termodinámicos asociados a reacciones específicas en la matriz, [32,39,40].



## REFERENCIAS

1. R. Schollhorn , *Angew.Chem. Int.Ed.Engl*, **19**,983 (1980).
2. W.Y.Liang, in *Intercalation in Layered Materials*,  
Ed.M.S.Dresselhaus, NATO ASI **series B: 148**, Pag. 31-73.
3. A.D. Yoffe, *Solid State Ionics*, **39**(1990), 1-7.
4. (a) R.H.Friend and A.D.Yofee, *Adv.Phys.*, **36**(1987), 1-94.  
(b) M.Mckelvy and W.Glaunsinger, *Annu.Rev.Chem.*,**41**,497
5. R. Schollhor, *Solid State Ionics*, **39**(1990), 23.
6. R.Brec and J.Rouxel , in *Intercalation in Layered  
Materials*, Ed. M.S.Dresselhaus, NATOASI **series B: 148**,  
75-91.
7. J. Rouxel, *Physica* **99B**(1980) 3-11.
8. F. Delannay, *App. Catalysis* **116**, 135 (1985).
9. B.C.H. Steele, *Phil.Trans.R.Soc. A*, **302**, 361 (1981)
10. A.D. Yoffe, in *Physics and Chemistry of Electrons and  
Ion in Condensed Matter*, Ed. J.V.Acrivios, NATO ASI  
**series B : 130**.
11. M.S. Whittingham, *Prog. Solid St. Chem.* ,**12**, 41 (1978)
12. W. Rudorff , *Angew. Chem.*, **71**, 437 (1959).
13. (a) R.H. Friend and A.D. Yofee, *Adv. Phys.*, **18**,193.  
(b) R.Huisman and C.Haas, *J.Solid state Chem.*, **3**,56-66.  
(c) R.de Groot and C.Haas, *Solid State Commun.*, **17**,887.
14. (a) W.Y. Liang, *Mater. Sci. Eng.* **B3** (1989), 139.  
(b) M.Kertesz and R.Hoffmann, *J.am.Chem.Soc.*, **106**,3453.
15. E.Sandr, R.Brec, and J.Rouxel, *J.Phys.Chem.Solids*,  
**50**(1989), 801-808.
16. P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, **40/41**, 3-9 (1990).
17. L.S. Ramsdell, *Am. Mineralogist* , **32**, 64 (1947).
18. N.J. Doran, *Physica* **99B**, 227-237 (1980).
19. D.W. Ballelt, *J. Phys. C* ,**11**(1978), 4501.
20. R.Hoffman, in *Solids and Surfaces : A Chemist's view of  
Bonding in Extended Structures*, Ed. 1988 VCH  
Publisher.
21. W.R Mckinnon, in *Chemical physics of intercalations*,  
Ed. A.P.Legrand, NATO ASI **series B : 172** (1992).
22. C.F Van Bruggen, *Ann. Chim. Fr.*, **7**(1982), 171.
23. B.Silbernagel and M.Whittingham, *J.Chem.Phys.*, **64**,3670.
24. J.Rouxel, *Ber. Bunsenger. Phys. Chem.*, **93**,1219 (1989).
25. J.Rouxel, *Acc. hem. Res.*, **25**,328 (1992).
26. W.Y.Liang, in *Physic and Chemistry of Electrons and  
Ions in Condensed Matter*, Eds. J.V. Acrivos, NATO ASI

**Series B : 130**, pag.459-478.

27. C.Riekel, J.Chem.Phys., **70**, 5203 (1979).
28. G.Y.Guo and W.Y.Liang, J.Phys. **C20**, 4315 (1987).
29. C.Umrigar, et al Phys. Rev. **B26**, 4935 (1982).
30. N.Suzuki, K.Motizuki, and Y.Yamasaki ,J.Phys.Japan (1988), **49**,201.
31. R. Brec, Mater. Sci. Eng. **B3** (1989) 73-79.
32. M.J.Mckelvy, G.A.Wiegers, Solid State Ionics **38**(1990) 163-170.
33. C.H. Steele, Solid State Ionics **9/10** (1983).
34. B.G. Solbernagel, Solid State Comm. **17**, 361 (1975).
35. U. Roder and H.W. Spiess, J.Chem.Phys **77**, 4627 (1982)
36. R. Schollhorn, Physica **99B**, 89-99 (1980).
37. E.Wein and W.Muller, Ber.Bursenger.Phys.Chem., **90** ,158
38. U. Roder and W. Muller, J.Chem.Phys., **75**,412 (1979).
39. G.W. O'Bannon,M.J. Mckelvy, and W.S. Glaunsinger, Solid State Ionics, **32/33** (1989) 167-173.
40. M.J. Mckelvy, et al, Solid State Ionics, **32/33**,174-182.
41. E. Wein and R. Schollhorn, Solid State Ionics, **22**, 231(1987).
42. G.W. O'Bannon, N.S. Giaunsinger, Solid State Ionics, **26**, 15(1988).
43. V.G.Young, and M.J. Mckelvy, Solid State Ionics **26**, 47(1988).
44. M. Ionue, Hughes, and A.D. Yoffe, Adv. Phys. **38**, 565(1989).
45. M. Ionue, H.P. Hugles, and A.D. Yoffe, Adv. Phys.,**38**, 5,565 (1989).
46. E.Sandre, R.Brec and J.Rouxel ,J. Solid State Chem., **88**, 269 (1983).
47. M.A. Py and R. Haering, Can. J. Phys. **61**, 77 (1983).
48. Ian Fleming, Fronter Orbitals and Organic Chemical Reactions, Eds. J. Wiley and Sons.
49. J.Norskov and N. Lang, Phys. Rev., **B21**, 2131 (1980).
50. M.Stott and E. Zaremba,Phys. Rev., **B22**, 1564 (1981).

## CAPITULO SEGUNDO

### REPRESENTACIÓN DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE SÓLIDOS EXTENDIDOS POR MODELOS MOLECULARES.

#### 2.1 INTRODUCCIÓN AL MODELO MOLECULAR

El punto central de esta tesis es el desarrollo de un modelo molecular que permita la comprensión de los fenómenos de intercalación de especies huéspedes atómicas y moleculares en los Dicalcogenuros de Metales de Transición (anfitrión). En particular, nuestro interés se centra en el estudio del sistema huésped-anfitrión desde un punto de vista de las interacciones específicas a nivel local (**enfoque químico**) [1] (**APÉNDICE A**). Este aspecto es fundamental en físico-química, ya que involucra directamente la naturaleza de los enlaces químicos que participan, y la transferencia de carga que se establece entre ellos [2,3].

El interés de la química y física de sólidos y superficies se debe a su potencial aplicación tecnológica [4]. Las técnicas experimentales han permitido investigar los sistemas del estado sólido a escala atómica y molecular [5], lo cual ha conducido a la formulación de algunas preguntas relevantes a nivel teórico, como por ejemplo : ¿Existe una relación directa entre las propiedades del material y su estructura electrónica?, ¿Como los efectos locales determinan una propiedad?, y ¿Cual es la naturaleza de los enlaces entre los átomos involucrados y de las fuerzas que actúan entre ellos?. Estas interrogantes pueden ser analizadas y respondidas vía métodos de la química

cuántica [6,7].

La aplicación de los métodos de la química cuántica al estado sólido, están restringidos por el tamaño del sólido real, desde un punto de vista microscópico. Esta condición es una limitante para la aplicación de la teoría (Teoría de Orbitales Moleculares) y otras basadas en funcionales de la densidad; en efecto, no es posible representar un sólido por sus verdaderas dimensiones [1,8-11].

Un camino alternativo para simplificar esta dificultad es adoptar un modelo finito de átomos, que generen ya sea un cluster o un modelo molecular, tal que puedan ser tratados por los métodos químico cuánticos [1,11]. Sin embargo debemos adoptar un lenguaje adecuado cuando nos referimos a un modelo finito de átomos que representan los diferentes tipos de sólidos. Cuando se trata de un metal, el corte genera un modelo de **cluster (conglomerado de átomos metálicos)**, mientras que cuando se trata de un sólido, el corte del **bulk (interior de un sólido)** con enlaces dirigidos genera una molécula real o hipotética llamada **modelo molecular** [1].

En consideración a su tamaño físico finito, los clusters y modelos moleculares son incapaces de describir un fenómeno físico para el cual la extensión espacial del fenómeno es mayor que la extensión física del modelo [12]. Es decir, para las interacciones de largo rango, éstas son mejor descritas usando directamente la teoría de bandas de energía (**enfoque físico**) (**APÉNDICE B**). Tal método físico idealiza a un sólido periódico y explora la simetría de traslación del cristal, tratando cuasi-periódicamente los efectos locales.

Por otra lado, existen fenómenos de corto alcance denominados de tipo "local", es decir, fenómenos restringidos a un entorno formado por un número finito de átomos dentro de un sólido o superficie [13]. Algunos ejemplos son : excitaciones localizadas, formación de partículas, propiedades de impurezas, formación y rompimiento de enlaces químicos, etc. En estos casos es apropiado el uso de modelos moleculares [12,14,15].

Teniendo presente estos antecedentes, el uso de modelos moleculares y de cluster es muy fructífero en el campo de la físico-química ya que permiten :

- (i) Reducir el problema de la estructura electrónica y geometría local del sólido al problema común de determinar la geometría y estructura electrónica de moléculas.
- (ii) Reduce el problema de los enlaces de moléculas o átomos sobre un sitio específico a problemas de reactividad molecular e interacciones intermoleculares.
- (iii) Reduce el problema de superficies de reacción al problema de superficies de potencial para reacciones entre moléculas.

Esto significa que el modelo molecular se centra en la naturaleza local de las interacciones entre el sólido y el huésped (impurezas, adsorbato, intercalado, etc.), el cual involucra principalmente a los átomos más cercanos [16]. De este modo, se aproximan las influencias del entorno por una apropiada elección de las condiciones de borde o corte del sistema. Este carácter local de la aproximación molecular permite extender el conocimiento sobre la estructura y enlaces del cristal, así como sus propiedades bulk [17-20].

## 2.2. APROXIMACIÓN QUÍMICA : MODELOS MOLECULARES

Sobre la base de lo expresado, la aproximación física al problema de la estructura electrónica de sólidos difiere marcadamente del enfoque químico de las interacciones locales que dominan la estructura y propiedades moleculares de los sistemas. De este modo, nuestro objetivo es hacer uso de tal modelo químico, para reemplazar a un sólido infinito (difícil de tratar) por un modelo finito en torno a los sitios específicos de interés [1,21]. Una vez que se ha adoptado el modelo molecular se deben resolver dos problemas básicos :

- (i) Determinar el tamaño del modelo molecular que se usará para modelar el cristal.
- (ii) Considerar la existencia de átomos de "borde" con orbitales no saturados (dangling), los cuales introducen interacciones ficticias.

El primer problema es solucionado considerando un modelo lo suficientemente grande, tal de representar a la red del mejor modo posible. Sin embargo, la idea de un modelo pequeño es atractiva debido a su simplicidad; esto permite describir la estructura electrónica básicamente de manera correcta, para obtener una comprensión cualitativa de los sistemas más complejos [16].

El segundo punto, la existencia de orbitales no saturados asociados a los átomos de borde genera estados ficticios dentro del espacio interbanda. Una forma usual de solucionar o atenuar dicho problema es terminar con

átomos de hidrógeno los sistemas modelos, tal de saturar los enlaces **dangling**. Hay que tener presente para tal situación, la elección de una distancia óptima entre los átomos de Hidrógeno y terminales. También es posible el uso de otros átomos y cargas puntuales para el caso de sólidos extendidos [22,23].

La bibliografía ha demostrado que los modelos moleculares para algunos sistemas, en particular aquellos que representan a superficies, describen una geometría y distribución electrónica poco común comparada con el material verdadero. Se debe añadir a esto, que los cálculos teóricos muestran un comportamiento oscilatorio en las propiedades con el incremento del tamaño del modelo molecular, sólo alcanzando un comportamiento aceptable cuando el modelo molecular es lo suficientemente grande. Esto podría distorsionar substancialmente el análisis de los patrones de reactividad del sistema, dependiente de los objetivos del estudio [16,24-26].

A pesar de las desventajas descritas arriba, el uso de los modelos moleculares permite un estudio efectivo de las interacciones específicas de carácter local, las que pueden ser analizadas por los métodos de la mecánica cuántica molecular [1,27,28].

Debe quedar claro que lo esencial de los modelos moleculares es la descripción localizada de la estructura electrónica de los sólidos. Por ello se hace necesario analizar las condiciones bajo las cuales se puede lograr la localización de los orbitales de un cristal. Esta situación es particular para cada uno de los diferentes tipos y clases de modelos de sólidos elegidos. Debido a este hecho, se hace necesario derivar algunas reglas o criterios que permitan encontrar el mejor modelo molecular, compatibilizando un tamaño

adecuado, con la mejor aproximación a la estructura electrónica del sólido real.

Antes de entrar a describir los métodos de cálculo de los modelos moleculares, es necesario tener una pauta de trabajo aplicable a los sistemas bajo estudio [1]. Esta es la llamada aproximación "heurística" y consiste en :

- (1) diseñar una serie de modelos que incrementen su complejidad.
- (2) estudiar los modelos moleculares pequeños por diferentes métodos cuánticos y estudiar todos los modelos definidos por el método más simple.
- (3) seleccionar algún modelo desde el conjunto propuesto usando como criterio la descripción de alguna propiedad empírica de relevancia en el sistema estudiado, por ejemplo electrónica.



### 2.3 FORMULACIÓN DE LOS MODELOS MOLECULARES QUE REPRESENTAN LOS DICALCOGENUROS DE METALES DE TRANSICIÓN.

Al estudiar el fenómeno de intercalación de átomos electro-positivos en los Dicalcogenuros de Metales de Transición ( $MX_2$ ) en particular, y huéspedes moleculares en general, queda de manifiesto en el primer capítulo la necesidad de fijar un estado de referencia que permita comparar al sistema antes y después de que ocurra la intercalación. Surge de manera natural pensar en el material  $MX_2$  como una referencia, ya que los modelos moleculares se basarán en él. Desde un punto de vista experimental, los estudios se centran en el material y la modificación de sus propiedades.

Sin embargo, aún queda por definir el tamaño óptimo de los modelos moleculares, tal de seleccionar uno desde el conjunto y usarlo como modelo de trabajo, para estudiar el efecto de un huésped intercalado, y tener una analogía con los resultados experimentales.

Como sabemos, los compuestos del tipo  $MX_2$  desde un punto de vista macroscópico presentan una estructura laminar extendida tridimensional. Desde un punto de vista microscópico, cada metal de transición está coordinado por un arreglo octaédrico o prismático trigonal, pero cada calcogenuro está presente a su vez, en tres celda vecinas, de allí que la fórmula mínima sea  $MX_2$ . Los modelos moleculares que se proponen incluirán un entorno mínimo de seis calcogenuros para cada metal de transición.

Por ejemplo, un modelo molecular mínimo que representa al material  $TiS_2$  será el  $[TiS_6]^{-8}$ , para una capa. La carga del modelo es una consecuencia de su composición no estequiométrica a nivel microscópico.

Otra alternativa del modelo será aquella donde se usan átomos de Hidrógeno, generando el sistema ficticio  $[\text{TiS}_6\text{H}_6]^{-2}$ , el cual reduce la magnitud de la carga global. Un tercer tipo de modelo molecular mínimo, puede ser aquel que presente una relación de un Ti por dos S, tal de mantener la fórmula mínima. Este último tipo de modelos puede ser válido cuando uno se centra más bien sobre el huésped que en la red anfitriona. Esto puede ser usado en el caso de moléculas del tipo amoníaco intercaladas. En este sistema será difícil encontrar alguna regla empírica para hallar el modelo molecular óptimo, debido al alto grado de anisotropía por parte de la red anfitriona.

Como queda de manifiesto con este ejemplo, debido al carácter extendido de los  $\text{MX}_2$ , se pueden proponer una serie de modelos, desde muy pequeños a muy grandes, quedando sólo restringidos por el método de cálculo a ser empleado. De manera natural, surge una pregunta válida : **¿ Es posible determinar el tamaño óptimo de un modelo molecular a partir de una propiedad electrónica del sistema ?**

### 2.3.A TAMAÑO DEL MODELO MOLECULAR, TRANSFERENCIA DE CARGA Y POTENCIAL QUÍMICO ELECTRÓNICO.

En física del estado sólido, el nivel de Fermi ( $\epsilon_F$ ) es un estado de referencia que separa los niveles electrónicos ocupados de los desocupados del sólido en cuestión [29,30]. Desde un punto de vista de la física estadística [31], el nivel de Fermi es el potencial químico electrónico ( $\mu_{el}$ ) a una temperatura de cero Kelvin ( $T=0^\circ\text{K}$ ),

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu_{el} = \epsilon_F \quad (2.1)$$

El potencial químico electrónico en el contexto de la Teoría de Funcionales de la Densidad (APÉNDICE C) [32,33], es definido como,

$$\mu_{el} \equiv \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{\mathbf{v}} \quad (2.2)$$

donde  $E$  es la energía electrónica,  $N$  es el número de electrones del sistema, y  $\mathbf{v}$  es el potencial externo producido por los núcleos fijos de la representación molecular. No hay que confundir el concepto de potencial químico electrónico  $\mu_{el}$  como la parte electrónica del potencial químico termodinámico. Ambos

términos surgen y representan sistemas diferentes, pero ambas son constantes en todo el sistema; es decir, son propiedades globales, y de allí su importancia al estudiar los sistemas desde un punto de vista de su reactividad [34,35].

Sí se gráfica  $E$  versus  $N$  para un sistema molecular, entonces el potencial químico electrónico sería la pendiente instantánea de tal curva. Sin embargo no es posible conocer dicha pendiente instantánea. Experimentalmente se distinguen sólo puntos discretos de  $N$  en la curva, a partir de datos como potenciales de Ionización ( $I$ ) y electroafinidad ( $A$ ). A partir de estas cantidades se obtiene la pendiente media entre el cambio de  $[N]$  a  $[N-1]$  (potencial de ionización); y el cambio de  $[N]$  a  $[N+1]$  (electroafinidad) [32]. Usando el método de diferencias finitas, podemos expresar la pendiente de un molécula con  $N$  electrones como  $-(I+A)/2$  (ver APÉNDICE C). De este modo, el potencial químico electrónico presenta una fórmula operacional del tipo,

$$\mu_{el} \approx - \frac{(I + A)}{2} \equiv - X_M \quad (2.3)$$

La cantidad  $X_M$  es la electronegatividad absoluta [36], similar a la de Mulliken. Cuando átomos (o grupos funcionales) con diferentes potenciales químicos electrónicos se unen para formar una molécula con su propio potencial  $\mu_{el}$ , tal que los átomos (o grupos funcionales) retienen su identidad, el potencial químico deberá igualarse (Principio de Sanderson) [37]. De este

modo la electronegatividad (ó  $-\mu_{el}$ ) dirigen la transferencia de carga, ya que los electrones tienden a fluir desde una región de baja electronegatividad (ó alto  $\mu_{el}$ ) [38,39] a una región de alta electronegatividad (bajo  $\mu_{el}$ ). A nivel microscópico, es decir molecular, el potencial químico electrónico mide la tendencia de escape de los electrones desde un sistema y la electronegatividad mide la tendencia de formación de enlaces entre dos especies. Ambas se mantienen constante para un sistema en equilibrio. Se ha propuesto en la literatura una forma cuantitativa de medir aproximadamente ambas propiedades, la cual adoptaremos para estudiar adecuadamente el fenómeno de intercalación.

Usando la Teoría de Orbitales Moleculares, el potencial químico electrónico puede ser evaluado a partir del teorema de Koopman [40], reemplazando las cantidades de **I** y **A**, por las energías mono electrónicas de los orbitales frontera **HOMO** y **LUMO** del sistema [41,42], respectivamente :

$$\mu_{el} \approx \frac{(e_{HOMO} + e_{LUMO})}{2} \quad (2.4)$$

para un número par de electrones y estado electrónico singulete, y

$$\mu_{el} \approx e_{HOMO} \quad (2.5)$$

para un sistema con número impar de electrones y estado electrónico doblete.

Nosotros usaremos el criterio del potencial químico electrónico ( $\mu_{el}$ ) descrito arriba para la selección del modelo molecular óptimo en los  $MX_2$  intercalados con átomos electro-positivos, como el Litio. Proponemos como hipótesis, que después que el  $\mu_{el}$  comience a ser aproximadamente constante frente al aumento del tamaño del modelo molecular, las propiedades electrónicas presentarán un comportamiento menos oscilatorio, y así existirá una mayor confianza en los resultados derivados del modelo molecular.

### 2.3.B RELACIÓN ENTRE EL POTENCIAL QUÍMICO ELECTRÓNICO Y LA FUNCIÓN DE TRABAJO.

El uso del potencial químico electrónico resulta muy atractivo al momento de estudiar el fenómeno de la intercalación de átomos y moléculas, ya que experimentalmente a nivel de física del estado sólido la llamada función de trabajo ( $\Phi$ ) (medida mediante espectroscopia fotoelectrónica) es comparable con el potencial químico electrónico descrito acá [43,44].

La definición formal de la función de trabajo  $\Phi$  es la diferencia de energía entre el nivel de Fermi y el continuo (vacío) de un sistema sólido a cero grados Kelvin. Se entiende como continuo a la energía en el cual un electrón emergerá desde el sólido y aparece en el vacío con energía cinética cero. Desde un punto de vista de la Teoría de Funcionales de la Densidad, se define

la función de trabajo como,

$$\Phi = [\phi(\infty) + E_{N-1}] - E_N \quad (2.6)$$

donde  $E_{N-1}$  es la energía del estado fundamental para un sistema con  $(N-1)$  electrones, pero con  $N$  unidades de carga nuclear positiva, a un potencial externo  $(v)$  fijo. De igual modo,  $E_N$  presenta  $N$  electrones en un mismo campo externo  $v$ . El término  $\phi(\infty)$  es el potencial electrostático en el infinito del sistema [32]. La expresión, para el potencial electrostático en un punto  $r$  ( $\phi(r)$ ), se incluye en el **APÉNDICE C (ec. 15.C)**, fijándose su valor de acuerdo a un estado de referencia.

El potencial químico electrónico descrito arriba puede ser expresado como la diferencia de energías electrónicas debido a la variación de un electrón en el sistema :

$$\mu_{el} = \frac{\partial E}{\partial N} \Big|_v = E_N - E_{N-1} \quad (2.7)$$

Sustituyendo la ecuación <sup>2.7</sup> 2.6 en la 2.5, la función de trabajo queda expresada como, <sup>2.6</sup>

$$\Phi = \phi(\infty) - \mu_{el} \quad (2.8)$$

donde el término  $\phi(\infty)$  es una constante arbitraria, dependiendo del estado de referencia. Así, la función de trabajo es proporcional al negativo del potencial químico electrónico,

$$\Phi \propto -\mu_{el} \quad (2.9)$$

De este modo, los valores calculados para el potencial químico electrónico ( $\mu_{el}$ ) tienen un análogo experimental.

### 2.3.C RELACIÓN ENTRE POTENCIAL QUÍMICO, DUREZA Y CAPACIDAD DE CARGA.

Un tercer término útil derivado desde la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) es el concepto de dureza ( $\eta$ ) [45,46], el cual corresponde a la variación del potencial químico electrónico respecto al número de electrones del sistema; o bien, a la segunda derivada de la energía electrónica respecto a  $N$ ,

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{\partial \mu_{el}}{\partial N} \Big|_V = \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \Big|_V \quad (2.10)$$



El término dureza se relaciona con la estabilidad que presenta un sistema molecular para reaccionar con otras especies. La cantidad  $2n$ , puede ser gráficamente asociada a la curvatura de la representación (E,N) [32]. Operacionalmente, al igual como el potencial químico electrónico, se ha derivado una fórmula para de la dureza a través de una diferencia finita como,

$$n \approx - \frac{(I - A)}{2} \quad (2.11)$$

Usando el teorema de **Koopman** y la Teoría de Orbitales Moleculares, se deriva la expresión [41,42]

$$n \approx \frac{(e_{\text{HOMO}} - e_{\text{LUMO}})}{2} \quad (2.12)$$

De este modo la dureza queda representada como la diferencia energética entre el **HOMO** y el **LUMO** del sistema molecular. De este modo las moléculas duras son aquellas que presentan una diferencia energética **HOMO-LUMO** grande [43].

Del mismo modo, es posible definir el concepto de blandura del sistema químico a partir del inverso de la dureza [32]:

$$S = \frac{1}{2n} \quad (2.13)$$

Así, una molécula es blanda cuando su diferencia energética **HOMO-LUMO** es pequeña. A partir de la Teoría de Orbitales Moleculares, los orbitales fronteras pueden definir los estados excitados más bajos de la molécula, ya que una diferencia energética grande implica la diferencia entre los estados fundamental y el próximo estado excitado de más baja energía. Esto implica cambios en la densidad electrónica, por lo cual, las moléculas blandas sufren cambios en dicha propiedad más fácilmente que las moléculas duras. De este modo, las moléculas blandas son más reactivas [44].

La dureza se relaciona con el concepto empírico de ácidos y bases duras y blandas de **Pearson** [34,46]. La Teoría de Funcionales de la Densidad entrega una descripción cuantitativa de conceptos empíricos de carácter cualitativo.

Desde un punto de vista experimental el término dureza se relaciona con el concepto de capacidad de carga. A nivel molecular, la capacidad de carga  $k$  introducida por **Huheey** [47,48], es definida como

$$k = \frac{1}{I - A} \quad (2.14)$$

Esta cantidad mide la capacidad de absorber una carga electrónica adicional por parte de una especie química. Recientemente, **Politzer [49]** ha propuesto una simple relación entre la capacidad de carga y el concepto de dureza en la teoría de funcionales de la densidad. Dentro de este modelo, la electronegatividad de un sistema en presencia de una transferencia de electrones,  $X(Q)$ , es una función de la carga adquirida  $Q$ , la cual está dada por,

$$X(Q) = X^0 + Q \frac{\partial X}{\partial Q} \Big|_{Q=0} \quad (2.15)$$

Donde el primer término de la ecuación 2.15 representa, en el caso presente, la electronegatividad de la red en ausencia de huéspedes (electronegatividad intrínseca).

Sabemos que, por la ecuación 2.2, la electronegatividad es el negativo del potencial químico electrónico (TFD), así es posible escribir la expresión de Politzer [49] como,

$$\mu_{el}(Q) = \mu_{el}^0 - \frac{Q}{k} \quad (2.16)$$

con

$$k = - \frac{\partial Q}{\partial \mu_{el}} = \frac{1}{2n} \quad (2.17)$$

Combinando las ecuaciones 2.16 y 2.17, podemos derivar una expresión para la capacidad de carga en términos del potencial químico electrónico [50],

$$k = - \frac{Q}{[\mu_{el}^0 - \mu_{el}(Q)]} \quad (2.18)$$

La ecuación 2.18 es la expresión de capacidad de carga que usaremos en esta tesis. La capacidad de carga se obtiene a partir de la primera derivada en la gráfica potencial-composición, la comparación con los valores predichos por la ecuación 2.18 permitirán probar la validez de los modelos propuestos en los capítulos siguientes.

### 2.3.D DENSIDAD DE ESTADOS (DOS) DESDE CÁLCULOS DE VALORES PROPIOS

El modelo presentado en la sección anterior se usará para caracterizar a los dicalcogenuros de metales de transición y sus compuestos de intercalación. El punto central de tales modelos recae en la descripción del entorno local mínimo de la especie intercalada, la que deberá contener una descripción adecuada de los niveles de energía provenientes de la red anfitriona ( $MX_2$ ). Debido a la complejidad del análisis de los enlaces y orbitales presentes en los modelos moleculares, se puede usar la aproximación de la Densidad de Estados [51,52], cuyas siglas en inglés son **DOS** (Density of States), similar a la descripción de enlaces en sólidos que realiza el **enfoque físico** [53,54]. La real ventaja de este método es su gráfica del **DOS local** (o parcial) que puede ser construido para un átomo específico o para una contribución orbital dada [52].

La densidad de estados (**DOS**) en un sólido extendido o molecular, corresponde a la manera con que un conjunto de energías orbitales son ordenadas y su probabilidad de manifestarse con respecto a la coordenada de energía. La forma de calcularla a partir de los modelos moleculares es la de reemplazar cada nivel propio discreto por una función gaussiana. Por ejemplo, para el nivel discreto  $e_i$ , con probabilidad  $p_i$  de ocurrencia, se reemplaza por la función gaussiana  $g_j(e)$  centrada en  $e_i$ . La función gaussiana  $g_j(e)$  tiene la forma analítica,

$$g_j(e) = \frac{1}{\pi^{1/2} \delta} p_j \exp [ - (e-e_j / \delta)^2 ] \quad (2.19)$$

donde  $\delta$  es el ancho de la banda, por tanto una constante cuyo valor oscila entre los 0.3-1 eV. El valor de  $e$  debe ser barrido en el espectro de energía elegido.

La densidad de estados (**DOS**), surge como una sumatoria de todas las funciones gaussianas de cada nivel de energía discreto en el sistema. Se expresa como,

$$\text{DOS}(e) = \sum_i g_i(e) = \frac{1}{\pi^{1/2} \delta} \sum_i p_i \exp [ - (e-e_i / \delta)^2 ] \quad (2.20)$$

A partir de la función **DOS(e)**, se puede obtener la densidad de estados local sobre un átomo y la densidad orbital, vía la partición del **DOS(e)**, la cual es denominada DOS local sobre una población orbital gruesa de Mulliken (**P<sub>ij</sub>**). Es decir,

$$\text{DOS LOCAL}(e)_j = \sum_i P_{ij} \text{DOS}(e) \quad (2.21)$$

## 2.4. MÉTODOS DE CALCULO PARA LOS MODELOS MOLECULARES

El cálculo de propiedades en complejos de metales de transición en la Teoría de Orbitales Moleculares (**TOM**) es frecuentemente una tarea difícil. El número de integrales a ser evaluadas vía técnicas no empíricas (**Ab initio**), incrementan rápidamente cuando están presentes átomos de metales de transición. Por ello se hace necesario el uso y adaptación de modelos semi-empíricos, como **CNDO** e **INDO**, ó **Huckel Extendido (EHT)**, que pueden facilitar el cálculo, bajo la condición que reproduzcan cualitativamente las propiedades experimentales u obtenidas por métodos más elaborados. Un camino alternativo a la descripción **TOM**, son los métodos basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (**TFD**) como el método **ADF (Amsterdam Density Functional)**, el cual ha dado buenos resultados en la descripción de la estructura electrónica de complejos de metales de transición.

### 2.4.A TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES HARTREE-FOCK.

Si consideremos por un momento un sólido infinito como una molécula muy grande, podemos obtener una representación de su estructura electrónica mediante el método de **Roothaan**: con los orbitales moleculares (**O.M.**) expandidos en una base de orbitales atómicos (**O.A.**) (**OM-CLOA**) [55,56] (ver **APÉNDICE A**) :

$$\psi_i = \sum_v^{\infty} C_{vi} \chi_v \quad (2.22)$$

$\psi_i$  es el  $i$ -ésimo orbital cristalino mono-electrónico. Los coeficientes  $C_{vi}$  se encuentran solucionando las ecuaciones de Hartre-Fock mono-electrónicas para cristales **(APÉNDICE B) (1)**. Como resultado de esta expresión se obtiene el conjunto de ecuaciones homogéneas :

$$\sum_v^{\infty} (F_{uv} - S_{uv} E_i) C_{vi} = 0, \quad i=1,2,\dots,\infty \quad (2.23)$$

donde  $E_i$  son las energías de orbitales cristalinos mono-electrónicos.

El sistema de ecuaciones es infinito, ya que la dimensión de la base lo es para un sólido real. Nuestro interés es representar un sólido a través de un modelo molecular, que describa algún sitio específico local de interés. De este modo, estamos considerando un número  $N$  finito de átomos de la red anfitriona, es decir

$$\sum_v^N (F_{uv} - S_{uv} E_i) C_{vi} = 0, \quad i=1,2,\dots,N \quad (2.24)$$

donde  $N$  es el número de átomos de modelo molecular que representa al sólido [16,17]. Esta aproximación genera los orbitales moleculares del modelo,



la cual diferirá del número  $N$  a ser usado. De esta manera, se podrían conocer los niveles electrónicos, la función de onda, y derivar información de las interacciones específicas que ocurran en el sistema.

Se debe considerar dos tipos de errores al realizar cálculos con modelos moleculares de sólidos: por un lado, las aproximaciones inherentes al método químico cuántico usado, y por otro lado, el reemplazo del sólido por un modelo molecular finito. Estos dos antecedentes deben ser evaluados cuando se comparen los resultados teóricos con los experimentales [12,16].

Los métodos químico cuánticos usados para realizar las aproximaciones de los modelos moleculares basados en la Teoría de Orbitales Moleculares Hartree-Fock en esta tesis son Huckel Extendido (EHT) [57-60] e Intermediate Neglect of Differential Overlap (INDO) [61-64]. Una descripción de estos métodos se encuentra en el **APÉNDICE D**.

#### **2.4.B TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD.**

En Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) [65-67] la energía total es expresada como una funcional de la densidad electrónica total ( $\rho$ ) determinada por la posición de los núcleos atómicos ( $R_\alpha$ ). La DFT, a diferencia del método Hartree-Fock (HF), usa como variable básica un observable físico la densidad electrónica ( $\rho$ ). En TFD, la energía total se descompone en forma exacta en tres términos:

$$E = T[\rho] + U[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.25)$$

donde el primer término es la energía cinética de un sistema de partículas no interaccionantes, el segundo término corresponde a la energía Coulombica ó electrostática clásica, mientras que el tercer término se refiere a los efectos de intercambio y correlación.

La densidad total es descompuesta en densidades mono-partículas las que originan funciones de onda mono-electrónicas u orbitales moleculares  $\psi_i$  :

$$\rho(r) = \sum_{occ} \psi_i^2 \quad (2.26)$$

La versión variacional de la TFD requiere que la energía total del sistema sea mínima respecto a la densidad electrónica total, es decir

$$\delta E / \delta \rho = 0 \quad (2.27)$$

Esta condición genera las ecuaciones de Kohn-Sham (KS), del tipo ecuaciones Schrodinger mono-electrónica efectiva :

$$[ -1/2 \nabla^2 + Vc(r) + \mu_{xc}(r) ] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.28)$$

La mayor diferencia entre las ecuaciones de **HF** y **KS** es el término del potencial  $\mu(r)$ . Para **HF**, éste se refiere sólo al intercambio y depende de los orbitales  $\psi_i$ . En contraste, el término correspondiente en **DFT** contiene las interacciones de intercambio-correlación entre electrones. De este modo la **DFT** se centra en resolver el término de intercambio-correlación  $\mu_{xc}(r)$ . Para ello se han usado diferentes aproximaciones para determinar la energía de intercambio-correlación, una de ellas es la llamada Aproximación Local de la Densidad (**LDA**) :

$$\text{Exc}[\rho] \approx \int \rho(r) \text{exc}[\rho(r)] dr \quad (2.29)$$

En esta ecuación,  $\text{exc}[\rho]$  es la energía de intercambio-correlación por electrón en un sistema de electrones interactuando con una densidad constante  $\rho$ . En la formulación **LDA** se pueden añadir términos no locales respecto a la densidad, tal de construir una representación más real del sistema.

Este esquema teórico es usado al igual que el descrito en **2.4.A** para la modelación de sólidos extendidos a través de modelos moleculares. Más específicamente, se usa el programa **ADF** (Amsterdam Density Funtional) [68-70] basado en el esquema de la **TFD** descrito en esta sección (Ver **APÉNDICE D**).

## REFERENCIAS

1. J.Sauer, Chem.Rev., **89**,199-255 (1989).
2. R.S. Mulliken , J.Am.Chem.Soc., **74**, 811 (1952).
3. Per-Olow Lowdin and B.Pullman, "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology", Academic Press(1964).
4. M.Bryce, Chem. in Britain, 781(1988).
5. P.k.YGhosh, "Introductionto Photo-electron Spectroscopy Ed. John Wiley & Sons.
6. T.N. Rhadin and G. Ertl, "The Nature of the Surface Chemical Bond" , Eds. North-Holland Amsterdam (1979).
7. R. Hoffman, "Solids and Surfaces : A Chemist's View of Bonding in Extended Structures", VCH Publishers, Inc.
8. K. Hermann and P.S. Bagus, Phys. Rev. **B21**, 4357 (1980).
9. F. Illas, J.Rubio, and J.M. Ricart, J. Chem. Phys., **88**, 260(1988).
10. C.W. Bauslicher, J. Chem. Phys. , **84**, 250 (1986).
11. J.P. Dahl and J. Avery, "Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics", Eds. Plenum Press (1984).
12. A.B. Kunz and D.L. Klein, Phys. Rev. **B17**, 4614 (1978).
13. J.C. Slater and K.H. Johnson, Phys. Today, **27**, 34.
14. H.V. Brand, L.A. Curtiss, and L.E. Iton, J.Phys. Chem., **97**, 12773-12782 (1993).
15. J.A.Rodriguez and C.T.Campbell, J.Phys.Chem., **91**,2162
16. G.Pacchioni, P.S. Bagus, M. Philpott, and C.J. Nelin, Int.J. Quantum Chem., **38**, 675 (1990).
17. R.Messmer and G.Watkins, Phys.Rev. **B7**, 2568(1973).
18. G.DeLeo, W.Fouler ,and G.Watkins, Phys.Rev. **B29**, 2819.
19. G.DeLeo, W.Fouler ,and G.Watkins ,Phys.Rev.**B25**, 4972.
20. R.Diez and A.Jubert, J.Molecular Catalysis, **73**, 65-76(1992).
21. M.Hirao and T.Uda, Int.J.Quantum.Chem.,**52**,1113(1994).
22. S.J. Sferco and M. Passeggi, J.Phys. C, **18**, 3717(1985).
23. N. Gemma, J.Phys. C, **17**, 2333(1984).
24. K.Hermann, P.Bagus, and C.Nelin, Phys.Rev. **B35**,9467.
25. C. Bauschlicher, Chem. Phys. Lett. , **129**, 586(1986).
26. G.Pacchioni, J.Koutecky, and H. Beckmann, Surf.Sci., **144**, 602 (1984).
27. B. Cox and C. Bauschlicher, Surf. Sci., **102**, 295(1981).
28. K.L. Geisinger, Phys. Chem. Miner., **11**,266 (1985).
29. N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, Solid State Physics, Edt. Holt, Rinehart and Winston (1978).

30. Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, Edt. J.Wiley cuarta edición (1971).
31. Charles Kittel, Thermal Physics, Edt. J.Wiley (1969).
32. R.G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Edt. Oxford University Press (1989).
33. R.G. Parr, R. Donnelly, M. Levy and E. Palke, J. Chem. Phys., **68(8)**, 3801 (1978).
34. R.G. Pearson, Acc. Chem. Res., **26**(1993), 250.
35. M. Berkowitz, J. Am. Chem. Soc., **109**(1987), 4823.
36. (a) Ralph G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **107**(1985), 6801.  
(b) Romna Nalewajski, J. Phys. Chem., **89**(1985), 2831.
37. J. Huheey, inorganic chemistry, 2nd Ed., Haroer and Row (1978).
38. R. Pearson, Coord. Chem. Rev., **100**(1990) 403.
39. T.K. Ghanty and S.K. Ghosh, J. Phys. Chem., **98**(1994) 1840.
40. T.A. Koopman, Physica **1**, 104, (1933).
41. M. Berkowitz and R. Parr, J. Chem. Phys., **88**(1988), 2554.
42. J. Gázquez, Structure and Bonding, Vol. 80, Pag. 28, Ed. S. Verlag.
43. N.D. Lang, Solid State Physics, **28**(1973), 225.
44. N.D. Lang and W. Kohn, Physical Review B **3**, (1971), 1215.
45. (a) R.G. Person, J. Phys. Chem., **98**(1994), 1989.  
(b) R. Parr and R. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **105**, 7512.
46. (a) R. Parr and J. Gázquez, J. Phys. Chem., **97**(1993), 3939.  
(b) R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **85**(1963), 3533.
47. J.E. Huheey, J. Org. Chem., **36**(1971), 204.
48. J.E. Huheey, J. Phys. Chem., **69**(1965), 3284.
49. P. Politzer, J. Chem. Phys., **86**(1987), 1072.
50. F. Mendizabal, R. Contreras, y A. Aizman, TheoChem., 335(1995) 161-166.
51. H.L. Yu, Phys. Rev. B, **15**(1977), 3609.
52. Ramiro Arratia-Pérez, Chem. Phys. Lett., **213** (1993), 547.
53. R. Hoffman, in Solids and Surfaces, Ed. 1988 VCH Publisher.
54. E. Canadell and M-H. Whangbo, Chem. Rev., **91**(1991), 965.
55. I.N. Levine, "Quantum Chemistry", Fourth Edition, eds. John Wiley & Son.
56. A. Szabo and N.S. Ostlund, in Modern Quantum Chemistry, Ed J. Wiley (1988).
57. R. Hoffman, Chem. Phys., **39**, 1397(1967).
58. M-H. Whangbo, J. Am. Chem. Soc., **100**, 6093(1978).
59. M. Kertesz and R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., **106**, 3453 (1984).
60. M. Whangbo and E. Canadell, J. Am. Chem. Soc.,

- 114**, 9587(1992).
61. J.Pople, D.Santry, D.Segal, J.Chem.Phys., **43**(1965), S129.
  62. J.Pople, D.Beveridge, D.Dobosh, J.Chem.Phys., **47**(1967), 2026.
  63. A. Bacon and M. Zerner, Theor.Chim.Acta , **53**(1979), 21.
  64. M.Zerner, G.Loew , and R.Kirchner, J.Am.Chem.Soc., **102**, 589.
  65. (a) P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev B., **136**, 864.  
(b) W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. A., **140**, 1133.
  66. S. Bamzai and B. Deb, Rev. Mod. Phys., **53**(1981), 95.
  67. J.Callaway, N. March, Solid State Phys., **38**(1984), 135.
  68. E. Baerends, D. Ellis and P. Ros, Chem. Phys. , **2**,41.
  69. E.Bearends and P.Ros, Int.J. Quantum Chem. Symp. **12**(1978) 169.
  70. G.teVelde and E.Baerends, Chem. Phys., **177**(1993), 399.

**PARTE II**

**INTERCALACIÓN DE ÁTOMOS Y MOLÉCULAS EN  
MODELOS MOLECULARES DE DICALCOGENUROS  
DE METALES DE TRANSICIÓN**

## CAPITULO TERCERO INTERCALACIÓN DE LITIO

### 3.1 INTRODUCCIÓN

La intercalación de átomos alcalinos y metálicos ha sido obtenida por diversos métodos experimentales, tanto químicos como electroquímicos [1-3]. En todos ellos, la inserción del átomo huésped puede ser descrita como una semi-reacción de oxidación, tal que uno o dos electrones de valencia, son aceptados por la red anfitriona ( $MX_2$ ) [4]. En particular, la banda de conducción de carácter metálico del Dicalcogenuro de Metal de Transición es la que aceptará la densidad electrónica. Esta situación provoca profundos cambios en las propiedades eléctricas, magnéticas, y ópticas del material [1,5].

Para el caso de la intercalación de Litio en los diferentes Dicalcogenuros de Metales de Transición, se ha podido establecer experimentalmente una transferencia de carga a la red anfitriona. En primer lugar, la referencia más frecuentemente citada es la medida del corrimiento **Knight** en el sistema  $Li_x-TiS_2$  [6]. Se encontró que la frecuencia **NMR** del Litio metálico cambia desde 240 ppm a aproximadamente 12 ppm cuando se encuentra intercalado, valor semejante al hallado para el Litio iónico en solución. El efecto dador de carga del Litio es reflejado en los cambios de la magnitud de la **FEM** (Fuerza



Electromotriz), la dilatación del eje C y el incremento en el acoplamiento cuadrupolar [6-8]. Estos resultados también indican que la magnitud de la transferencia de carga no es completa [6]. Los experimentos sugieren que entre un 10-20% de la densidad electrónica del orbital 2s del Litio se mantiene en su vecindad.

Una segunda evidencia son los estudios de Mossbauer sobre Litio intercalado en la red anfitriona 2H-TaS<sub>2</sub> [9]. Existen cambios sustanciales en la frecuencia Mossbauer para el núcleo de Ta, indicando un incremento en su densidad de cargas. De este modo, es posible hablar de una transferencia de carga desde el Litio a los centros metálicos del calcogenuro.

Para dar una evidencia final, se registraron los espectros de transmisión a temperatura ambiente para los Dicalcogenuros de Metales de Transición de los grupos IVB, VB, y VIB intercalados con Litio en un rango de energía de 0.5 a 6.0 eV [10-12]; los cambios en los espectros después de la intercalación fueron interpretados en términos de una transferencia de carga desde un Litio ionizado a la banda de conducción d más baja de la red anfitriona.

Desde un punto de vista teórico, el modelo más simple que explica los cambios en las propiedades electrónicas señalados arriba, y en particular la del Litio, es el modelo de banda rígida, ya descrito en el primer capítulo de esta tesis [13,14]. En general, este modelo sostiene que la estructura de bandas de la red anfitriona no cambia ni en forma ni en energía por la intercalación de un átomo electropositivo. Esto puede ser explicado en una primera aproximación, considerando los estados electrónicos externos del átomo de Litio ubicados a varios eV sobre el potencial químico electrónico de la

red; por lo cual, hay un flujo desde un potencial alto a uno bajo, traduciéndose en una transferencia electrónica a los estados de valencia  $d$  del metal [15,16]. Esto implica la definición de un nuevo potencial químico electrónico a menor energía. Es decir, los electrones completan las bandas tal que el potencial químico disminuya en magnitud.

Sin embargo, hay cierta evidencia que esta representación del modelo de banda rígida sobre especies intercaladas sólo puede considerarse como una primera aproximación [17,18]. Fue Umrigar (1982) [18] estudiando el sistema  $\text{LiTiS}_2$  a través de cálculos de bandas SCF, quien estableció las limitaciones del modelo. Se demostró que las bandas del material mantienen su forma original después de la intercalación, pero que eran desplazadas a energías más estables en  $\sim 1$  eV. Se racionaliza esta observación teórica bajo el argumento que se produciría un re-ordenamiento de cargas que acompaña la intercalación. En particular, nosotros proponemos la hipótesis que el Litio aunque done su electrón  $2s$ , polariza a los aniones de Azufre de su entorno local, recuperando densidad de carga por esa vía. Esta polarización sería la responsable de la estabilización de los estados energéticos del material. La explicación anterior cae dentro de la teoría Screening-Impurity de Friedel [17,19,20]; esta teoría involucra la polarización alrededor de una impureza cargada dentro de un sólido. Esto no es sorprendente en sólidos, ya que los átomos tienden a presentar un estado de oxidación más bajo posible, simulando a los átomos en su estados neutros.

Desde el punto de vista experimental, los modelos de banda rígida y de Screening-Impurity de Friedel no pueden ser probados, ya que el corrimiento de las bandas se realiza sobre una escala absoluta de energía, mientras que el

experimento necesita un estado de referencia [17]. A pesar de ello, se ha establecido que para probar cual modelo es el que se aproxima más a la realidad, es necesario efectuar una medición del valor absoluto del potencial químico electrónico. Tales mediciones son posibles en principio a partir de la función de trabajo, medible por espectroscopia fotoelectrónica [21]. La hipótesis que se establece es que tanto la función de trabajo como el potencial químico electrónico deberán tender a ser constantes después de una cierta fracción de intercalado. Esto será consistente con la teoría de Friedel, la cual establece que el potencial químico electrónico se mantendrá constante por movimientos estabilizantes de las bandas del material.

En el último tiempo se han podido medir la función de trabajo *in situ* en función del cambio de Voltaje y Composición de varios sistemas  $\text{MX}_2$  intercalados con Li, Na y K [21,22]. Los experimentos han mostrado que los cambios de la función de trabajo corresponde al cambio en el potencial químico de los electrones en la fase de intercalación por incremento del Li en  $\text{TiSe}_2$ . Experimentalmente, la función de trabajo del sistema citado comienza a estabilizarse después de un fracción de  $x \sim 0.25$  de Litio intercalado, en el rango entre  $1 \leq x \leq 0$ , por lo cual se presupone que el potencial químico electrónico también se estabiliza produciendo un desplazamiento principalmente de las bandas de Valencia y Conducción del material. Este último punto es confirmado en el espectro fotoelectrónico tomado al sistema  $\text{Li}_x\text{TiSe}_2$  [21].

Nosotros proponemos que el modelo de Friedel es una buena aproximación al fenómeno de intercalación de átomos, manteniendo al modelo de Banda Rígida sólo como una primera aproximación.

Mucho de los trabajos teóricos y experimentales en este campo se han centrado en el estudio de las curvas Voltaje(V)-Composición(x) para la intercalación de Litio, en particular en la red anfitriona de  $TiS_2$  [23-26]. La variación en el Voltaje-Composición puede ser usada para representar la Capacidad de Carga del sistema sobre el incremento de la concentración del huésped. Se propone el uso de un modelo teórico basado sobre los modelos moleculares, para explicar los datos experimentales y ser capaces de predecir la magnitud de la transferencia de carga.

Es indudable la importancia de la naturaleza local de las interacciones huésped-red anfitriona, ya que son ellas las que gobiernan los cambios en las propiedades electrónicas como conducción y capacidad de carga, en los espectros electrónicos, y por tanto en las propiedades ópticas y magnéticas. Se propone un estudio a nivel de modelos moleculares para comprender tales interacciones.

### 3.2 MODELOS MOLECULARES DE 1T-TiS<sub>2</sub> INTERCALADO CON LITIO

Mediante estudios de difracción de rayos X se ha probado que el átomo de Litio intercalado en la red anfitriona 1T-TiS<sub>2</sub> se ubica en los sitios octaédricos (O<sub>h</sub>) en la región interlaminar de Van der Waals [1,27]. El efecto neto es una expansión del eje cristalográfico C o eje Z en ~0.5 Å, sin modificar la coordinación octaédrica de cada Ti y del enlace Ti-S. En definitiva, sólo aumenta el espacio de Van der Waals interlaminar, lo cual resulta comprensible ya que el huésped debe acomodar su radio iónico de aproximadamente 0.6 Å. Considerando esta descripción estructural, podemos describir los diferentes modelos moleculares a ser usados.

En esta primera parte se trabaja en la búsqueda de un modelo molecular apropiado para representar la red anfitriona del sólido extendido TiS<sub>2</sub>. Este aspecto del problema es crucial, por cuanto se necesita un modelo molecular que contenga un número limitado de celdas unitarias para una representación adecuada de las interacciones específicas y que retenga al mismo tiempo, las propiedades derivadas de su periodicidad.

En este aspecto se lograron significativos progresos al introducir el concepto de potencial químico electrónico como índice para diseñar el modelo molecular de trabajo. Este término novedoso cumple un doble papel, ya que por una parte permite hallar un modelo de trabajo, y por otro lado describe los procesos de transferencia de carga involucrados, dentro del esquema de la Teoría de Funcionales de la Densidad [28,29].

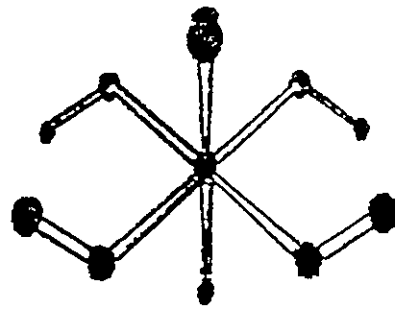
Tomando en cuenta estos antecedentes bibliográficos, se construyeron diferentes modelos moleculares del sistema TiS<sub>2</sub> calculando el potencial

químico electrónico para cada uno de ellos. La unidad básica se compone de dos celdas unitarias hexagonales (**Figura 3.1(a)**). Esta unidad considera el espacio interlaminar de Van der Waals (VdW) y mantiene una simetría octaédrica distorsionada alrededor de los átomos de Titanio, debido a factores de simetría producida por la condición de laminaridad de la red anfitriona [27]. Los modelos moleculares de tamaño mayor son construidos adicionando unidades sucesivas, manteniendo la simetría octaédrica distorsionada de los Titanios (**Figuras 3.1(b) y 3.2**). Además, se añaden átomos de Hidrógeno terminales, con el doble propósito de reducir la alta carga global del sistema y saturar los orbitales no dirigidos (dangling) de los Azufres en los bordes de los modelos, los cuales pueden producir estados electrónicos ficticios.

El uso de los átomos de Hidrógeno implica el problema de la longitud de enlace con los Azufres terminales y su ángulo de enlace. Se usó una longitud de enlace estimada a partir de los radios covalente entre ambos átomos (1.39 Å), mientras los ángulos de enlace se definen a partir de la direccionalidad de los Hidrógenos apuntando a las posibles posiciones de los Titanios en la red. La ubicación final de los átomos de Hidrógeno fue encontrada al realizar una optimización total de la celda mínima mediante la aproximación INDO/1. Esta aproximación no altera substancialmente las longitudes y ángulos de enlace Ti-S, respecto de los experimentales.

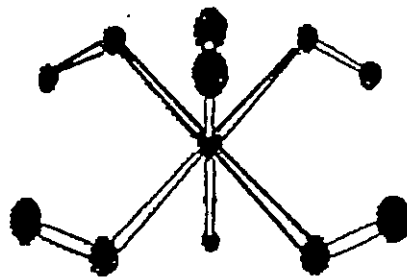
La **Figura 3.3** describe los resultados obtenidos para el potencial químico electrónico en función de la variación del tamaño del modelo molecular sin átomos de Hidrógeno terminales, en el esquema del Huckel Extendido (EHT). Mientras que en la **Figura 3.4**, se describen las mismas curvas anteriores para los modelos moleculares con átomos de Hidrógeno

A)



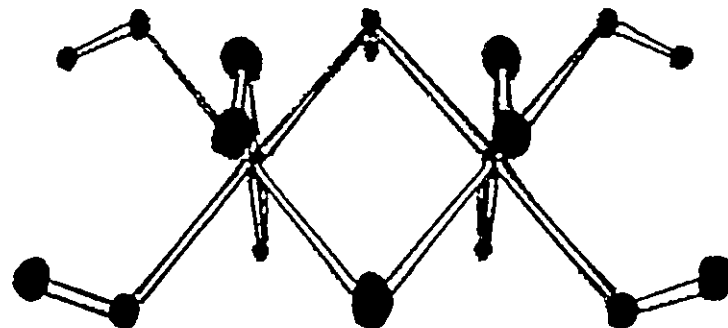
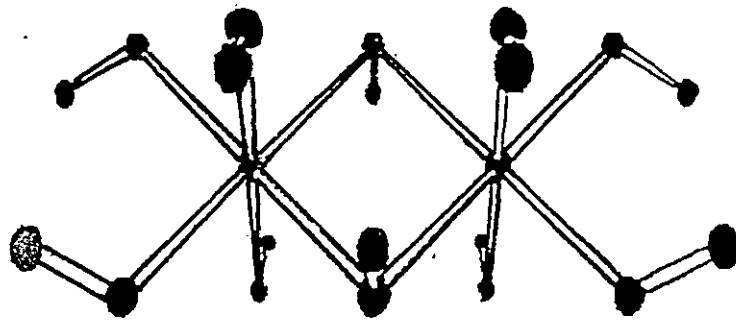
S  
H  
Ti  
H  
S

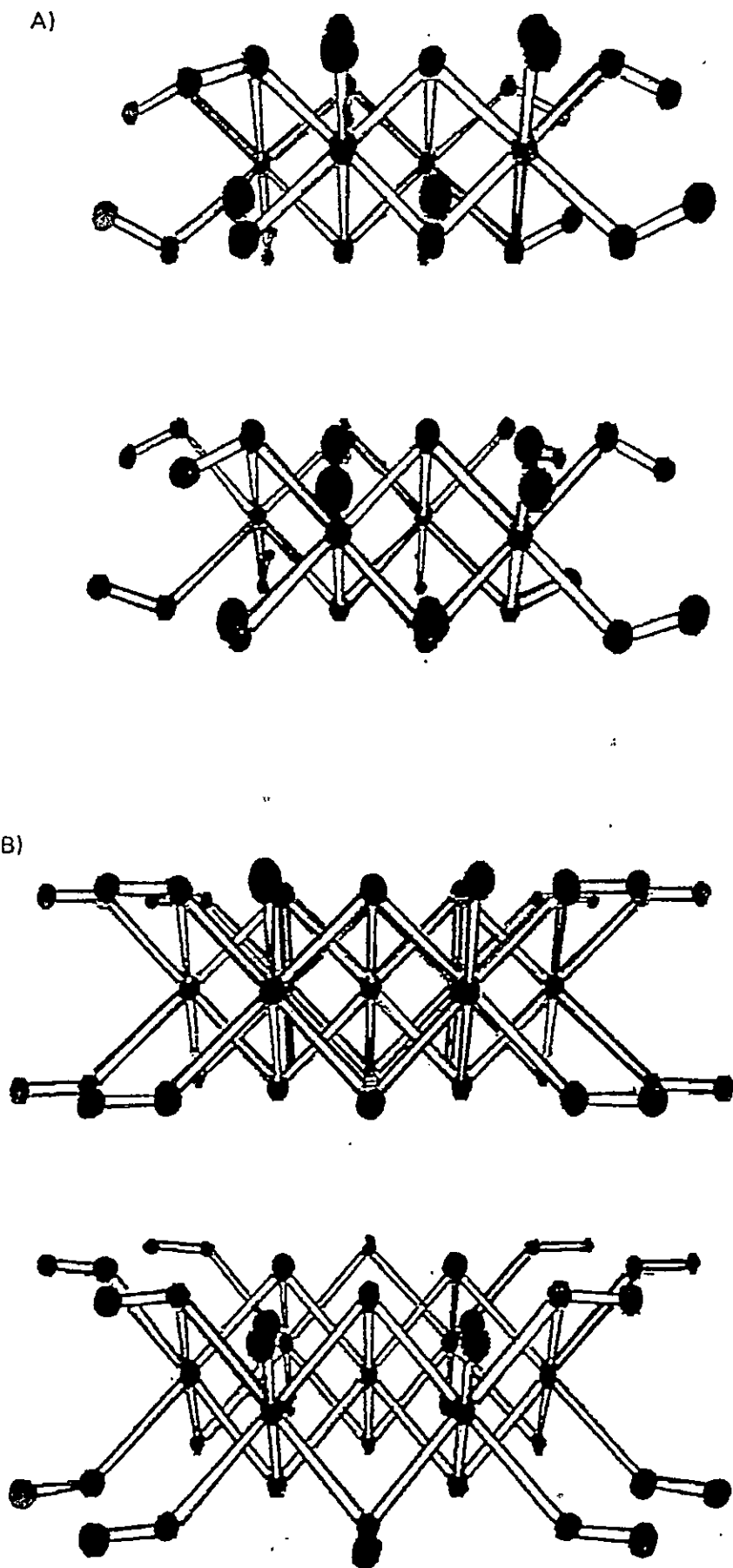
Van Der Waals Gap



S  
H  
Ti  
H  
S

B)







terminales [30]. Ambos resultados coinciden en que el punto de estabilización del potencial químico electrónico se obtiene para un modelo molecular de cuatro celdas hexagonales por capa de red anfitriona, separadas por el espacio interlaminar de Van der Waals. A partir de estas curvas se definen los modelos de trabajo en EHT como  $[\text{Ti}_8\text{S}_{32}]^{-32} / [\text{Ti}_8\text{S}_{32}\text{H}_{28}]^{-4}$ .

Hay que hacer notar en las Figuras 3.3 y 3.4, las curvas referidas a un anfitrión con una capa evoluciona de manera análoga para aquel con dos capas. Este procedimiento puede ser aplicado como criterio válido para el estudio de superficies representadas mediante modelos moleculares.

La estructura electrónica de los modelos moleculares de trabajo en EHT se asocian a los obtenidos a través de cálculos de banda tipo **Tight-Binding** reportados por McCanny [31]. Nuestros resultados muestran que la banda de valencia (BV) esta formada en gran parte por los orbitales 3p de los azufres (3p-S), mientras que la banda de conducción (BC) esta formada a su vez por los orbitales  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ , y  $d_{yx}$  de simetría  $A_{1g}$  y  $E_g$  de los Titanios, respectivamente. Una tercera banda de simetría  $E_g$  asociada también a los Titanios, formada por los orbitales  $d_{yz}$  y  $d_{xz}$  está presente. Esta situación se describe en la Figura 3.5. La banda que surge desde los niveles  $A_{1g}$  y  $E_g$  presenta un carácter no enlazante, mientras que la tercera banda ( $E_g$ ) describe un carácter anti-enlazante Ti-S. Debido a factores de simetría producida por la condición de laminaridad de la red anfitriona, el sistema pasa de una simetría octaédrica ( $O_h$ ) a una del tipo  $D_{3d}$ .

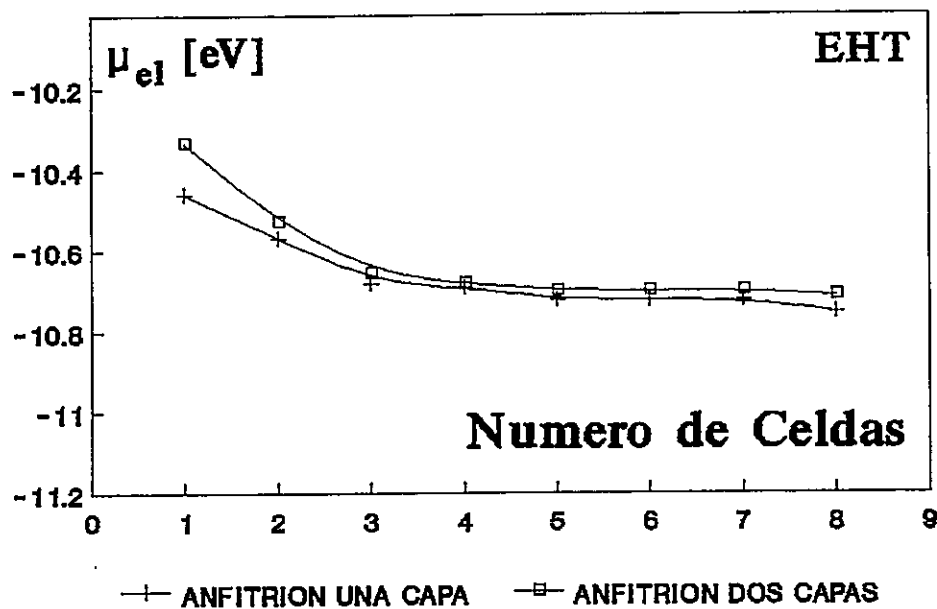


Figura 3.3: Variación Potencial Químico Electrónico Modelos  $TiS_2$  Sin H

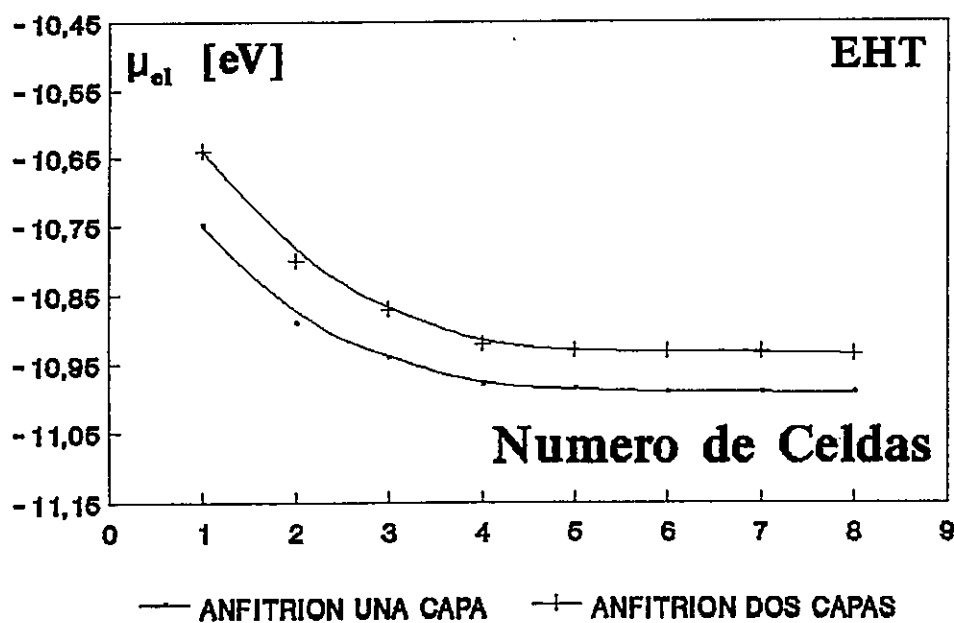


Figura 3.4: Variación Potencial Químico Electrónico Modelos  $TiS_2$  Con H

# Niveles de Energía para los Modelos Moleculares

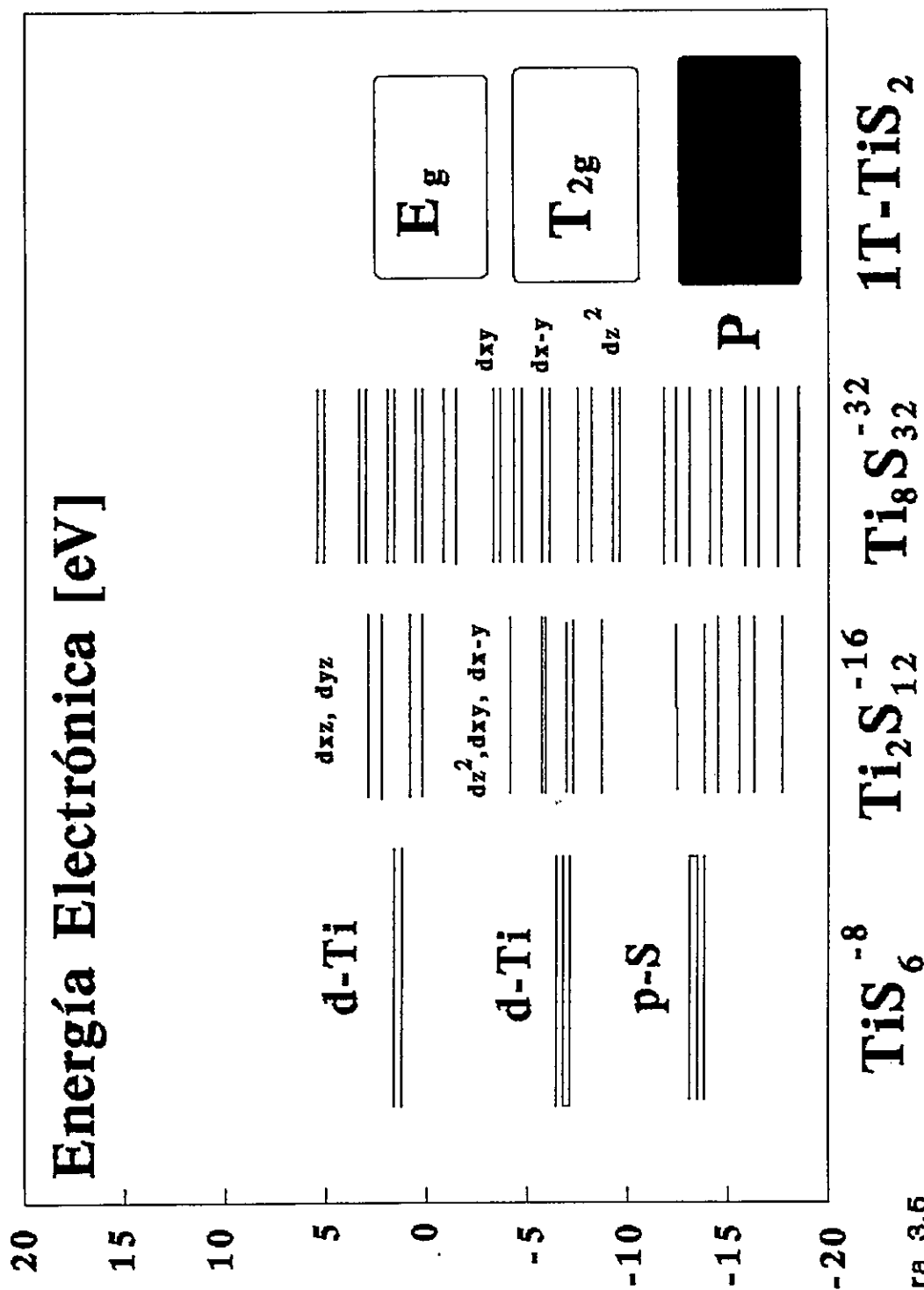


Figura 3.6

### 3.2.A VARIACIÓN DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS MODELOS DE $\text{TiS}_2$ INDUCIDAS POR LA INTERCALACIÓN DE LITIO.

La intercalación de Litio en los modelos moleculares (Figuras 3.1 y 3.2), son simuladas a través de la ubicación del Li en sitios octaédricos formados por la bicapa de Azufres en línea con los átomos de Titanio [1,27]. Nos centramos en el análisis de la variación del potencial químico electrónico por sucesivas intercalaciones de Litio en los sitios señalados en el espacio de VdW para los modelos de trabajo  $[\text{Ti}_8\text{S}_{32}]^{-32} / [\text{Ti}_8\text{S}_{32}\text{H}_{28}]^{-4}$  en EHT. El espacio interlamilar de VdW varía de acuerdo a la cantidad de Litio insertada, siendo su máxima variación de 0.5 Å [30].

La Figura 3.6(a) resume los resultados obtenidos tanto para los modelos con y sin Hidrógenos. Para ambos existe un comportamiento semejante. Después de la inserción del primer átomo de Litio, el potencial químico electrónico alcanza un valor que tiende a ser constante al intercalar un segundo o más átomos del huésped. En los modelos de trabajo, se dispone de cuatro sitios posibles para la intercalación de Litios, así podemos hablar que el potencial químico electrónico alcanza un régimen constante para una fracción de  $x=0.25$  Litios en ambas curvas [30].

Estas curvas se repiten cuando usamos los modelos moleculares de mayor tamaño:  $[\text{Ti}_{14}\text{S}_{48}]^{-40} / [\text{Ti}_{14}\text{S}_{48}\text{H}_{36}]^{-4}$  en Huckel Extendido. Después de la inserción de un segundo Litio ( $x=0.28$ ), el potencial químico electrónico adquiere un régimen constante (Figura 3.6(b)).

Estos resultados pueden ser analizados desde diferentes ópticas. En primer lugar, a través de la electronegatividad absoluta de la red anfitriona por sucesivas adiciones de Litio, definido a partir de la ecuación 2.15 [31]. La

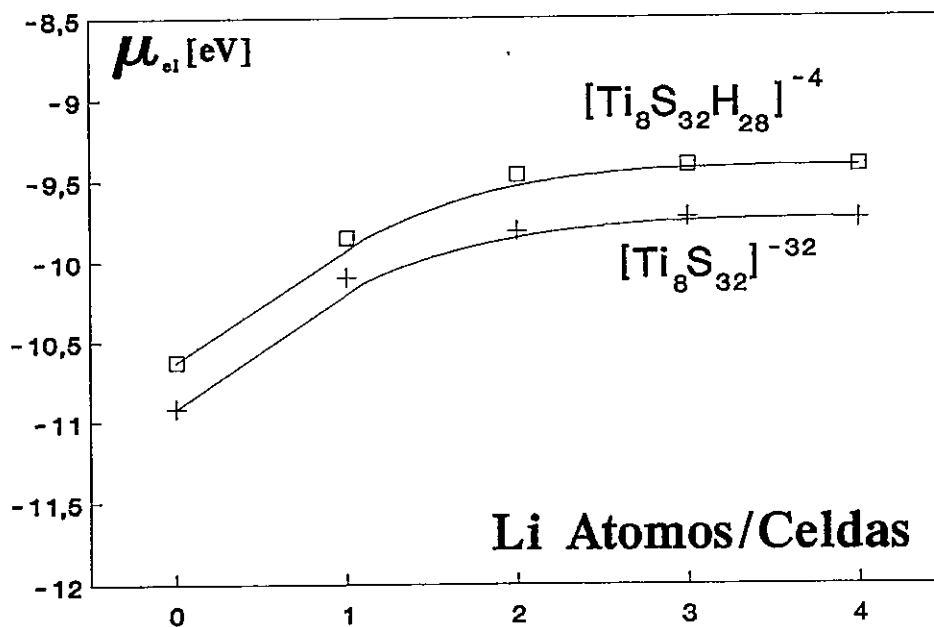


Figura 3.6(a) : Variación del Potencial Químico Respecto del N<sup>a</sup> Litios.

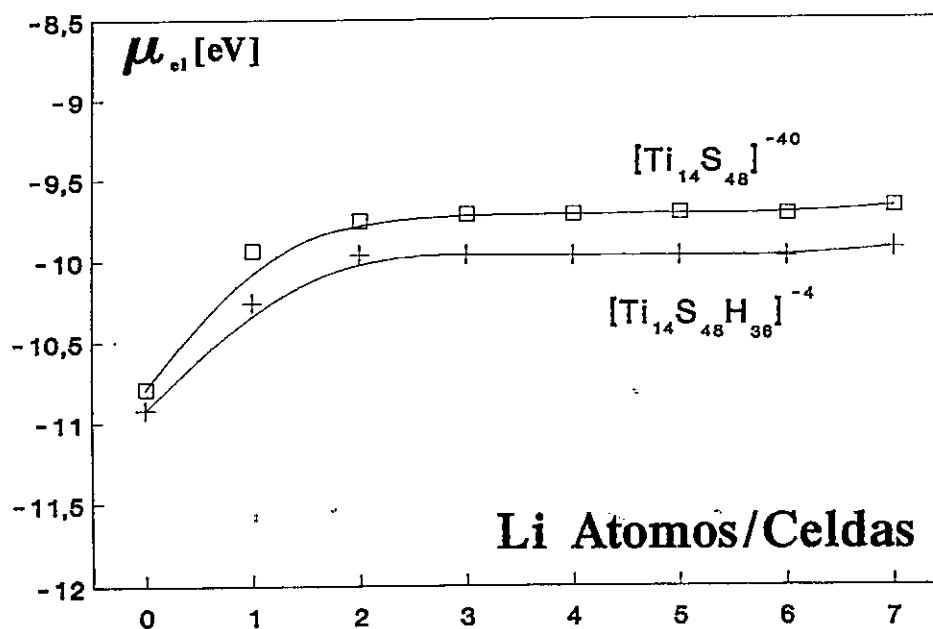


Figura 3.6(b) : Variación del Potencial Químico Respecto N<sup>a</sup> de Litios.

electronegatividad absoluta  $\chi$  corresponde al negativo del potencial químico electrónico,

$$\chi(Q) = -\mu_{el} = \chi^{\circ}(Q=0) + Q \frac{d\chi}{dQ}$$

en este modelo, la electronegatividad del sistema es considerada función de la carga  $Q$  adquirida por el sistema desde un estado de referencia. Usando esta ecuación, el primer término representa la electronegatividad del modelo molecular en ausencia de Litio (electronegatividad intrínseca). Después de la adición de la primera fracción de Litio, la variación de la electronegatividad dada por el segundo término causa que la electronegatividad del sistema dopado disminuya drásticamente a un valor constante, con una consecuente disminución en la tendencia a adquirir más carga.

Esta explicación es consistente con los resultados experimentales en **NMR [1,6]**, los cuales establecen que en el proceso de intercalación, la donación electrónica llega a ser progresivamente menos completa. Nuestros modelos predicen una ionicidad promedio de aproximadamente 75% para el Litio que se compara correctamente con la ionicidad de ~80% predicha experimentalmente [6]. Por otro lado, la densidad electrónica alrededor de los átomos de Azufre disminuye a medida que se insertan los átomos de Litio :

en una primera etapa, el Litio dona carga a los Titanios, y luego una fracción de carga electrónica es recuperada vía polarización de los átomos de Azufre que generan su entorno local, en un proceso similar a la retrodonación.

Por otra parte, se estableció la relación entre la función de trabajo ( $\Phi$ ) con el potencial químico electrónico desde la DFT en la ecuación 2.9 [32],

$$\Phi \propto -\mu_e$$

esta relación empírica surge del análisis de la variación de la función de trabajo con el cambio de composición y el potencial electroquímico de los electrones para fases intercaladas en el sistema  $\text{TiSe}_2$  en Li [21,22]. Se observa una estabilización asintótica después de una fracción de 0.25 Litio intercalado. De inmediato surge la comparación con nuestras curvas de inserción sucesivas de Litio en los modelos moleculares tanto de trabajo como de tamaño mayor descritos en las Figuras 3.6(a) y 3.6(b). Este fenómeno podría interpretarse también por el efecto que produce el Litio sobre la estructura electrónica, reflejada a través de la Densidad de Estado (DOS) en los diferentes sistemas.

Se realizó la DOS de los modelos propuestos en EHT. Los resultados están resumidos en las Figuras 3.7 y 3.8. Se gráfica la DOS sin Litio a través de la línea continua y se muestra la DOS con Litio por medio de la línea segmentada. Al comparar ambas DOS, se observa un leve corrimiento a energías más estables [17]. Esta observación puede ser interpretada por la

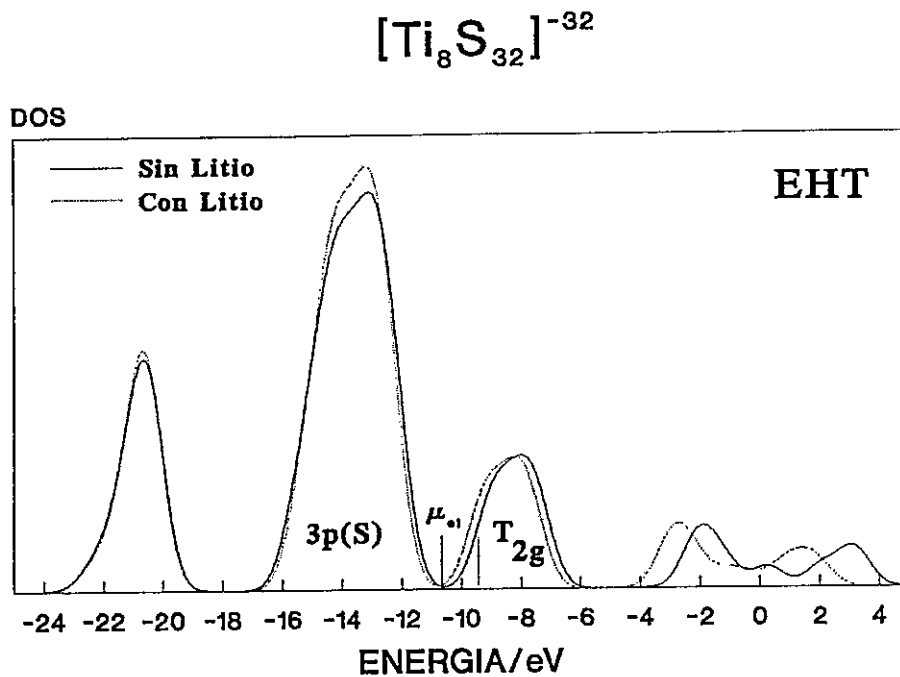


Figura 3.7(a) : Densidad de Estados Sin y Con Litio.

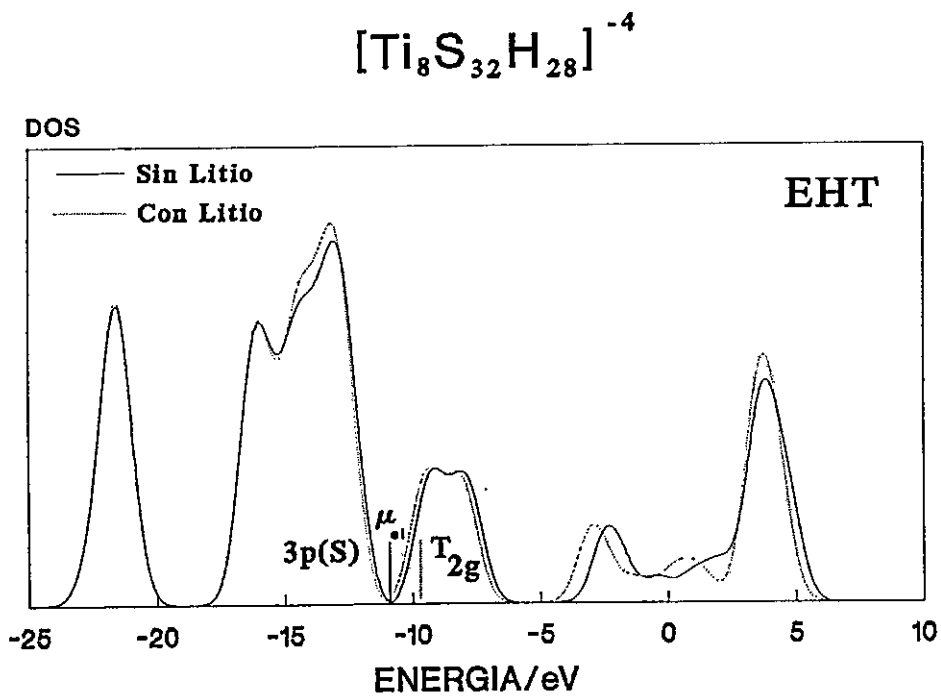


Figura 3.7(b) : Densidad de Estados Con y Sin Litio.



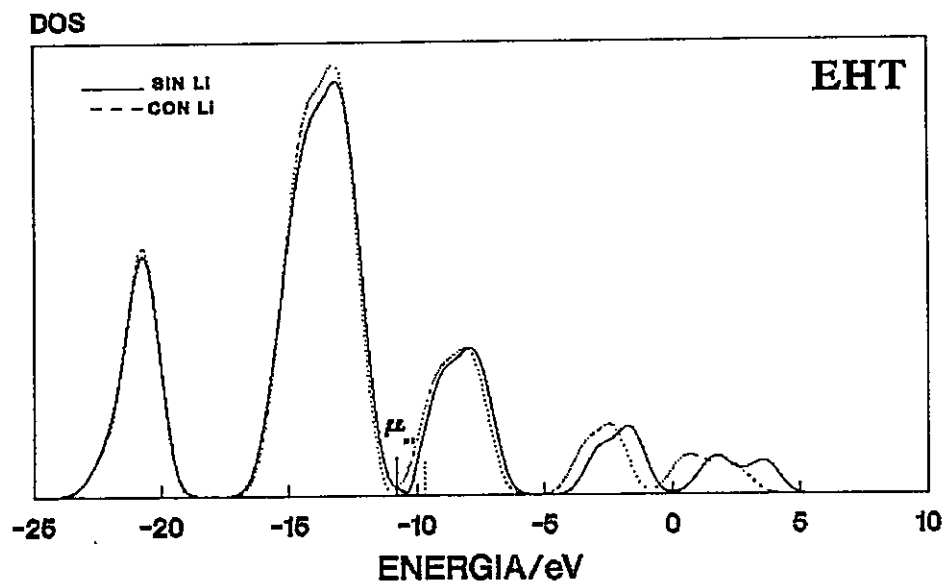


Figura 3.8(a) : densidad de Estados Con y Sin Litio.

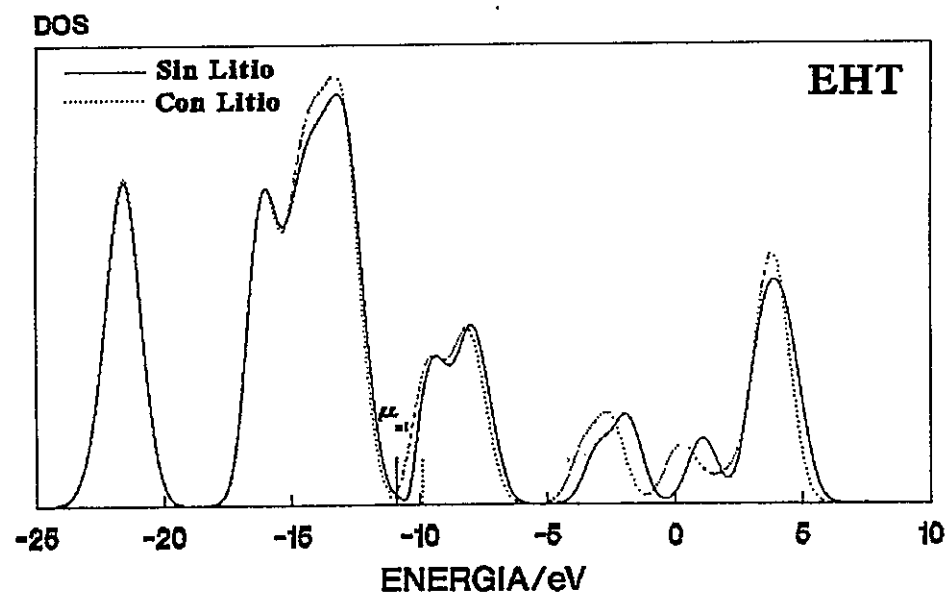


Figura 3.8(b) : Densidad de Estados Con y Sin Litio.

polarización de los átomos de Azufre vecinos [19]. Para corroborar tal hipótesis, se construyó la DOS para los sistemas  $[\text{Ti}_2\text{S}_{12}\text{H}_{12}]^{-4}$ / $[\text{Ti}_4\text{S}_{20}\text{H}_{20}]^{-4}$  basados en cálculos INDO/s. No fue posible el uso de los modelos de trabajo  $[\text{Ti}_8\text{S}_{32}\text{H}_{28}]^{-4}$  en EHT, debido al tamaño del sistema. Las DOS para los sistemas se encuentran descritas en la Figuras 3.9 y 3.10. En ellas claramente se establece el corrimiento electrónico de la banda 3p-S(BV), y en una menor medida, la 3d-Ti(BC). El análisis de la distribución de carga (por Mulliken) demuestra una pérdida de carga para aquellos átomos de Azufre que rodean localmente al Litio intercalado (Tabla 3.1), mientras que los átomos de Titanio adquieren carga. También fue posible obtener cálculos ADF para el modelo mínimo. Se usaron dos orbitales Slater por orbital atómico y con doble polarización para los Azufres e Hidrógenos. Además, se incluyó la aproximación de Becke-Perdew para mejorar el potencial de intercambio-correlación. Los resultados obtenidos corroboran la situación descrita arriba mediante cálculos INDO/s (ver Figura 3.11).

Tanto los resultados basados en EHT como INDO/s y ADF muestran que el modelo de Banda Rígida es sólo una primera aproximación [13,14]. Este debe ser reemplazado por uno que incluya el efecto de polarización que causa el Litio sobre su entorno local de átomos de Azufre, el cual se manifiesta generando un desplazamiento de las bandas de energías del material [17,18].

La descripción anterior concuerda con la teoría de Screened-Impurity de Friedel (1954) [19], basada sobre la teoría electrónica de Thomas-Fermi-Dirac [33], la cual sostiene que las bandas de energía del material mantiene su forma pero son desplazadas hacia energías más estables al adicionar electrones provenientes de una "impureza". Se explica este efecto de

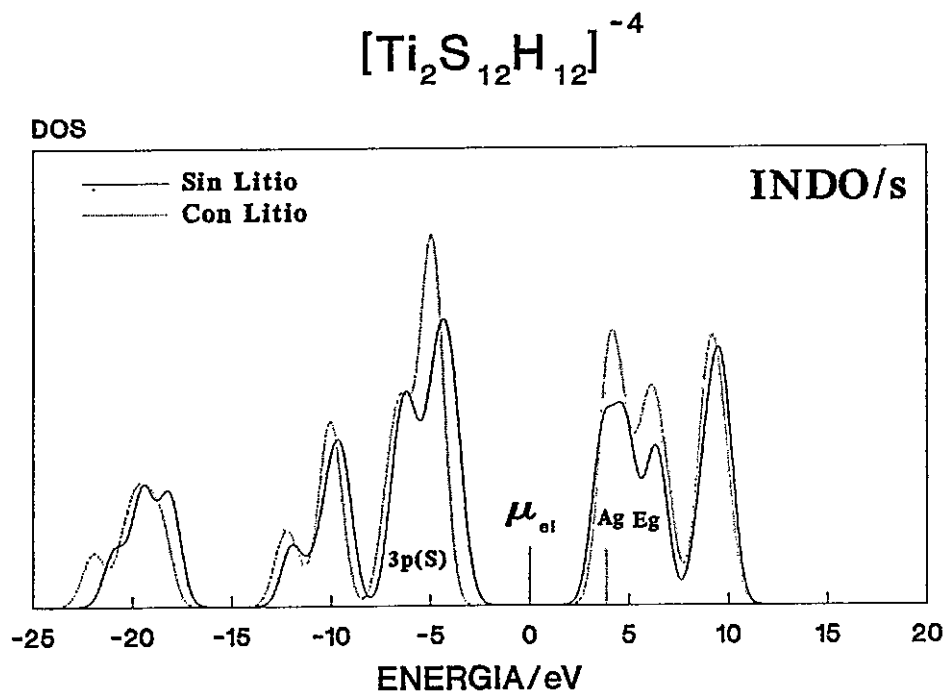


Figura 3.9 : Densidad de Estados Con y Sin Litio INDO/s.

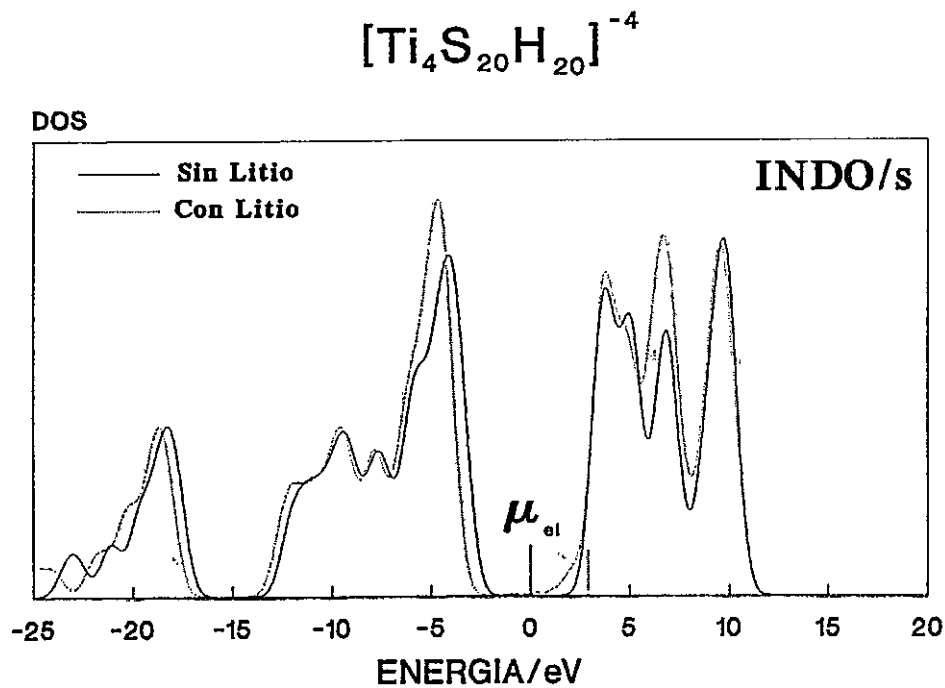


Figura 3.10 : Densidad de Estados Con y Sin Litio INDO/s.

POBLACION ORBITAL DE MULLIKEN [Ti<sub>2</sub>S<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>4-</sup> INDO/s

## CON LITIO

## SIN LITIO

		TOTAL	BETA	ALPHA	TOTAL
Li	S	.127251	.062571	.064679	-
Li	P(X)	.032389	.015893	.016496	-
Li	P(Y)	.032390	.015894	.016496	-
Li	P(Z)	-.012447	-.003668	-.008779	-
Ti	S	.237755	.106120	.131634	.088915
Ti	P(X)	.082172	.038095	.044077	.065159
Ti	P(Y)	.082173	.038096	.044077	.065158
Ti	P(Z)	.092871	.039089	.053782	.065032
Ti	D(Z <sup>2</sup> )	.608834	.061699	.547136	.191020
Ti	D(X <sup>2</sup> -Y <sup>2</sup> )	.336018	.160747	.175271	.394944
Ti	D(XY)	.336021	.160748	.175273	.394946
Ti	D(XZ)	.353984	.171562	.182422	.427582
Ti	D(YZ)	.353990	.171565	.182425	.427586
S	S	1.956798	.979037	.977761	1.960779
S	P(X)	1.957834	.979995	.977839	1.955168
S	P(Y)	1.061238	.533073	.528165	1.064655
S	P(Z)	1.783334	.895734	.887600	1.781054
WdV	S	1.952610	.977045	.975565	1.947224
WdV	P(X)	1.316451	.660074	.656377	1.930528
WdV	P(Y)	1.744795	.873776	.871019	1.059576
WdV	P(Z)	1.658895	.836454	.822441	1.708904
H	S	.957791	.476230	.481561	.948647
WdV	H	.919050	.457560	.461491	.936682

## ATOMOS

## CARGA FORMAL

## CON LITIO SIN LITIO

Li	.820	-
Ti	1.516	1.880
S	-.759	-.760
WdV	-.673	-.646
H	.042	.051
WdV	.081	.063

TABLA 3.1(a)

POBLACION ORBITAL DE MULLIKEN		[Ti <sub>4</sub> S <sub>20</sub> H <sub>20</sub> ] <sup>-4</sup>			INDO/s
		CON LITIO			SIN LITIO
		TOTAL	BETA	ALPHA	
Li	S	.102185	.051236	.050949	-
Li	P(X)	.021671	.010832	.010839	-
Li	P(Y)	.023565	.011982	.011583	-
Li	P(Z)	-.029580	-.013823	-.015756	-
Ti	S	.202209	.093549	.108661	.133367
Ti	P(X)	.069699	.026513	.043186	.081272
Ti	P(Y)	.065828	.026441	.039386	.070307
Ti	P(Z)	.071513	.029499	.042015	.064560
Ti	D(Z <sup>2</sup> )	.199518	.056609	.142909	.192636
Ti	D(X <sup>2</sup> -Y <sup>2</sup> )	.750642	.122652	.627990	.380337
Ti	D(XY)	.263787	.124195	.139592	.397316
Ti	D(XZ)	.327825	.154549	.173276	.451648
Ti	D(YZ)	.681824	.152961	.528863	.427638
S	S	1.958168	.980584	.977584	1.961083
S	P(X)	1.251032	.627868	.623165	1.260967
S	P(Y)	1.784165	.887839	.896326	1.763361
S	P(Z)	1.792256	.902929	.889326	1.764512
VdW	S	1.955611	.978644	.976967	1.950910
VdW	S	1.959921	.982214	.977708	1.911786
VdW	S	1.111229	.556894	.554334	1.080274
VdW	S	1.671725	.840752	.830974	1.706023
H	S	.961834	.478983	.482851	.929983
VdW	H	.909787	.454285	.455502	.909731

ATOMOS	CARGA FORMAL	
	CON LITIO	SIN LITIO
Li	.882	-
Ti	1.367	1.801
S	-.786	-.770
VdW	-.698	-.649
H	.038	.070
VdW	.090	.090

TABLA 3.1(b)

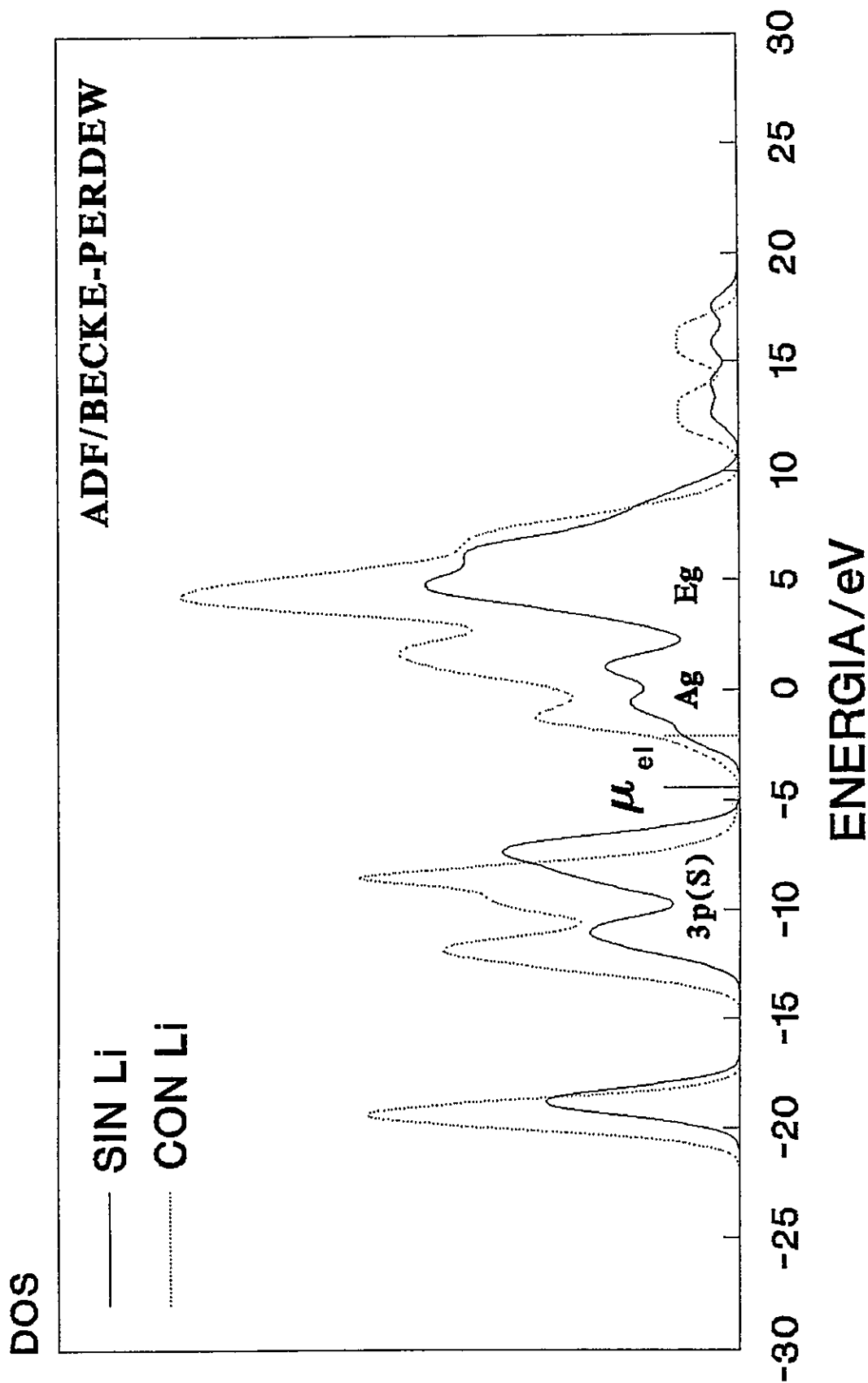
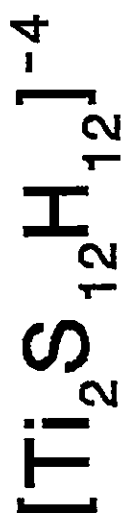


FIGURA 3.11: Densidad de Estado Con y Sin Litio ADF.

la impureza como una polarización sobre el sólido y la atracción de carga hacia sí desde su entorno próximo. La teoría sostiene que lejos de la región de la impureza, el sólido no presenta modificaciones sustanciales, por lo cual su potencial químico electrónico deberá ser constante, a pesar que se adicionen electrones a la banda de conducción del material [20].

Así, la estabilización de las bandas juega a favor en la misma dirección de la estabilización del potencial químico electrónico a un valor constante, después de una cierta fracción de intercalado (impureza), por atracciones coulombicas entre los iones y electrones del sistema.

Otra alternativa para probar el efecto de polarización propuesto por nosotros entre los Azufres y el Litio, es analizando los perfiles de energía para la migración del átomo de Litio dentro del plano medio en el espacio interlamina de Van der Waals para los sistemas  $[\text{Ti}_2\text{S}_{12}\text{H}_{12}]^{-4}/[\text{Ti}_4\text{S}_{20}\text{H}_{20}]^{-4}$  en el esquema INDO. En cada punto en la migración, se determina la ionización y orden de enlace medio del huésped Litio.

Para el sistema reducido  $[\text{Ti}_2\text{S}_{12}\text{H}_{12}]^{-4}$  hay sólo un sitio octaédrico  $O_h$  disponible. Al realizar la migración (en INDO), se obtiene una curva con dos tipos de mínimos: el primero presenta una barrera de potencial que le impone el anfitrión al huésped, una vez superada esta barrera, se estabiliza en un segundo mínimo asociado a la posición octaédrica (Figura 3.12). Esta misma situación, se repite para el sistema  $[\text{Ti}_4\text{S}_{20}\text{H}_{20}]^{-4}$  con migración de un átomo de Litio. En este caso se observan dos mínimos asociados a sitios octaédricos, además de la barrera de potencial del anfitrión (Figura 3.13). Por último, para el sistema  $[\text{Ti}_4\text{S}_{20}\text{H}_{20}]^{-4}$ , se dejó fijo un átomo de Litio en un entorno  $O_h$ , mientras que un segundo Litio migra en el material (Figura 3.14). Se

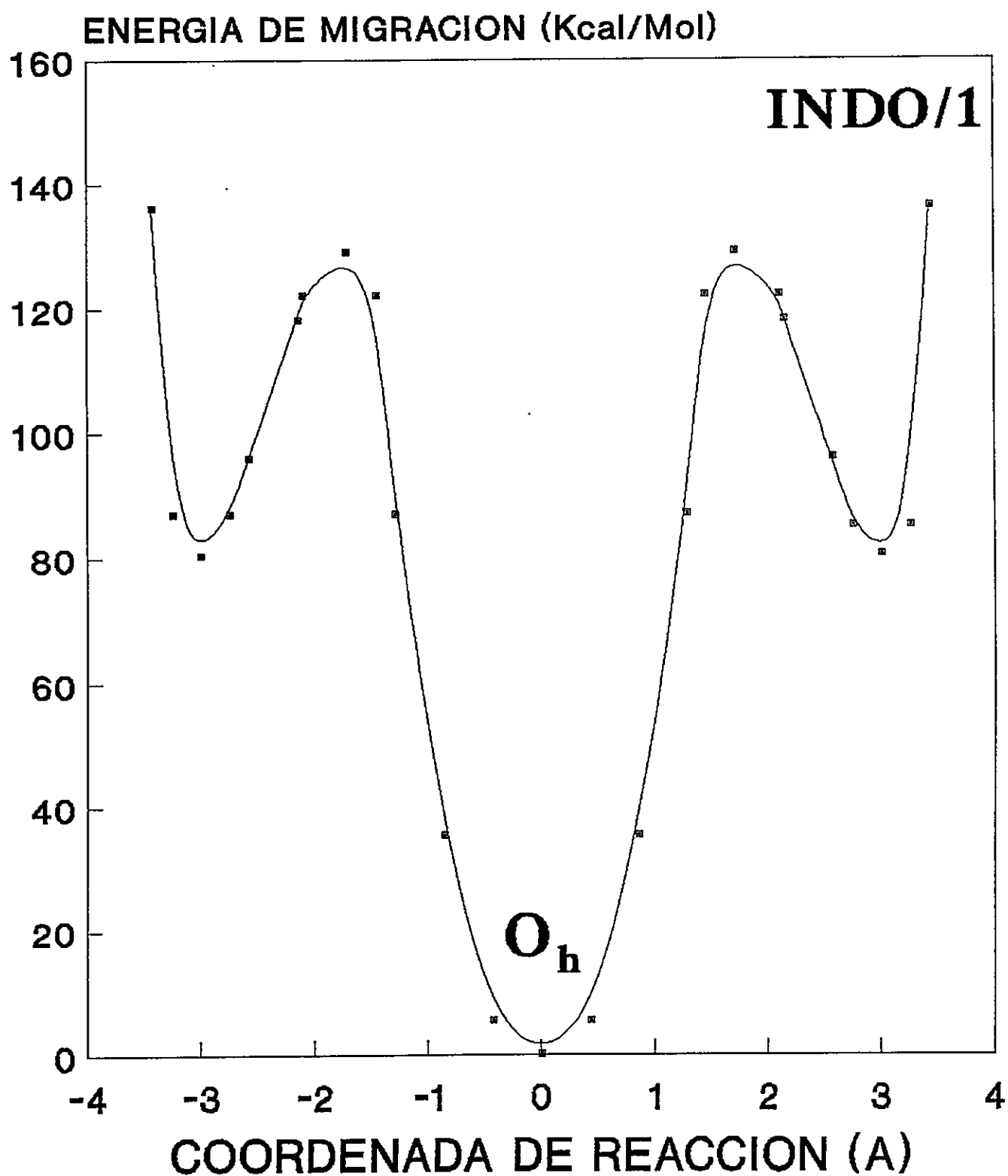
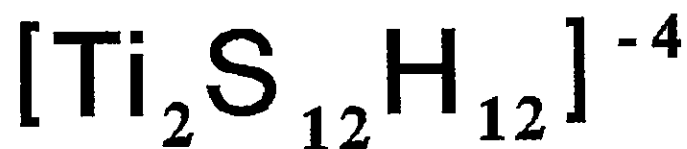


Figura 3.12 : Energía de Migración Litio Espacio VdW.



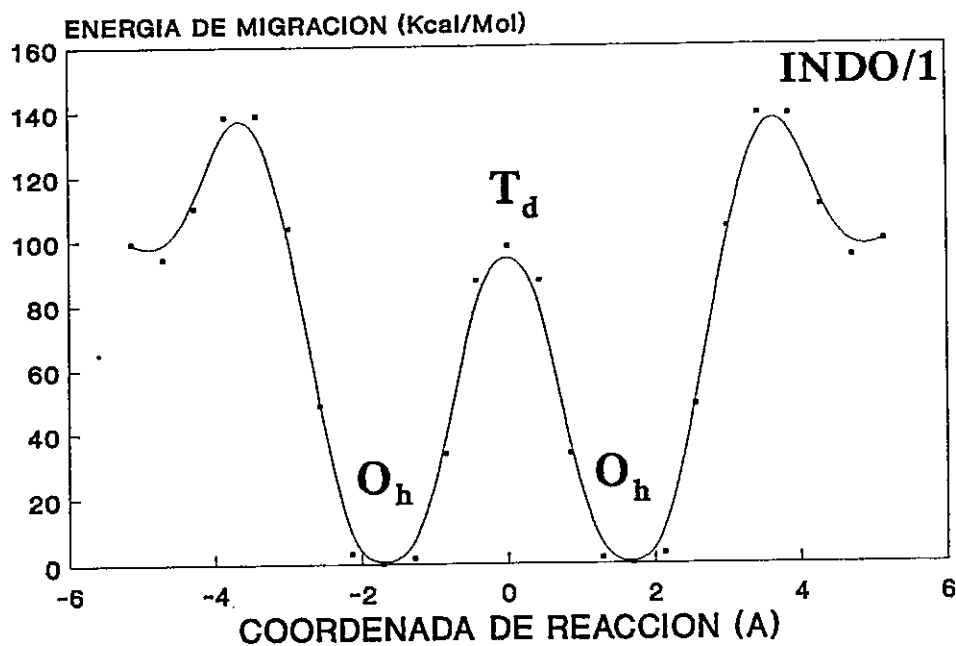
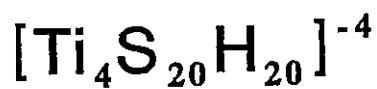


Figura 3.13 : Energía de Migración Litio Espacio de VdW.

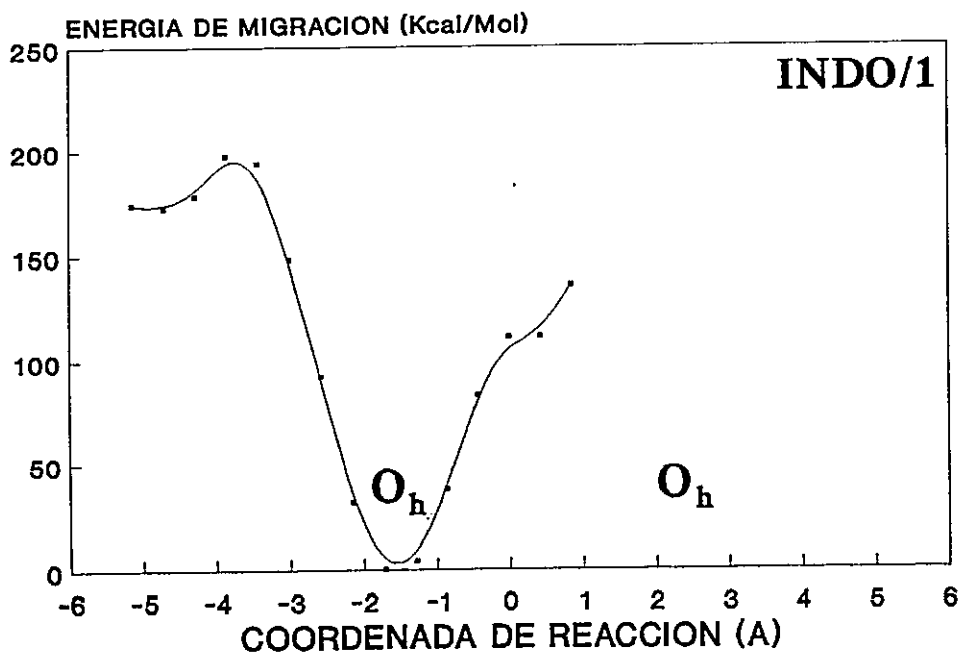
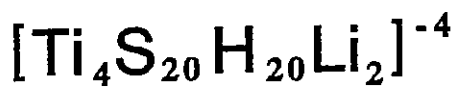


Figura 3.14 : Energía de Migración Litio Espacio VdW.

encuentra que la barrera de potencial disminuye en ~50% respecto de la situación anterior. Posteriormente el Litio se ubicará en el sitio  $O_H$  disponible. La disminución de la barrera implica la posibilidad de que un Litio presente en el modelo facilite la entrada de un segundo huésped.

Para cada punto en la migración, se calcularon dos propiedades asociadas al Litio: su ionicidad y su orden de enlace medio. Los resultados se encuentran resumidos en las **Figuras 3.15, 3.16, y 3.17**. Se establece, que el Litio una vez que vence la barrera que le impone el anfitrión, transfiere su electrón externo ( $2s$ ) a la banda de conducción 3d-Ti. Al interior del sistema (espacio de VdW), la ionización es mínima justamente en la posición octaédrica y su orden de enlace medio es máximo. En particular, al centrarnos sobre las propiedades señaladas asociadas a la migración del Litio mientras se mantiene otro Litio fijo ( $[Ti_4S_{20}H_{20}]^{-4}$ ), la carga transferida por el huésped es menor que cuando hay solo un Litio en el mismo sistema molecular **[6] (Figura 3.17)**. A partir de este modelo, el anfitrión deja de adquirir una carga proporcional a la cantidad de Litio insertado. Este hecho se relaciona con los modelos moleculares de trabajo en EHT usados en el intercalado de huéspedes sucesivos.

Por último, cuando se calculan las propiedades de ionización y orden de enlace medio respecto al Litio fijo en el sistema  $[Ti_4S_{20}H_{20}]^{-4}$ , se observa que mientras el segundo Litio migra, la carga del huésped en cuestión permanece constante hasta que el segundo Litio ocupa su sitio octaédrico disponible (**Figura 3.18**). Luego comienza a decrecer por efecto de la proximidad de ambas especies huéspedes. Su orden de enlace crece sólo en la cercanía del Litio que migrante.

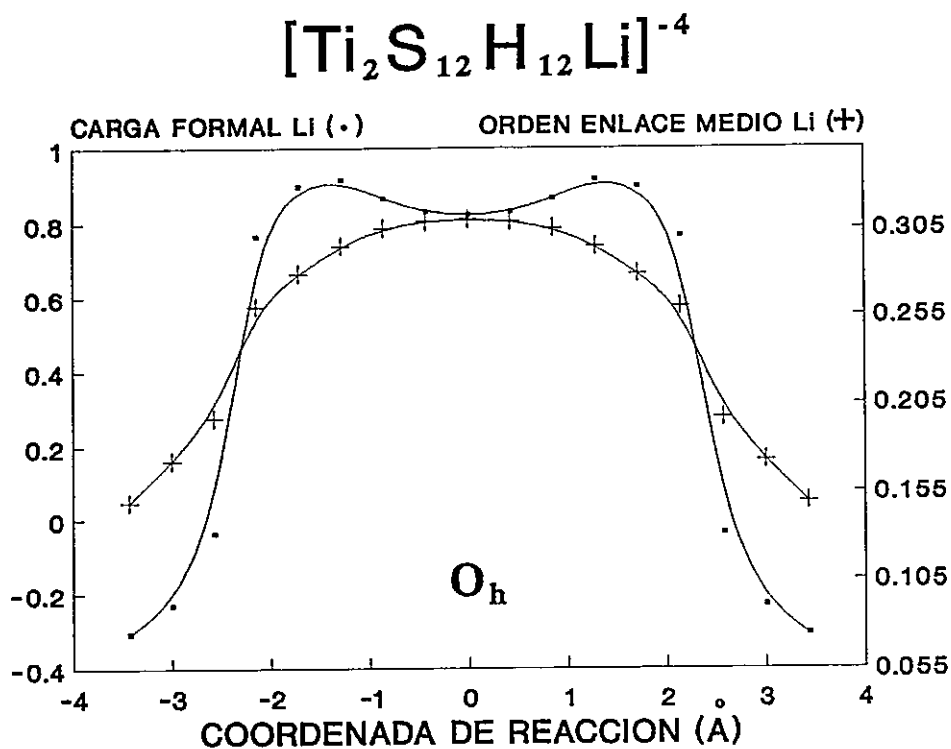


Figura 3.15 : Carga y Enlace de Litio Durante la Migración VdW.

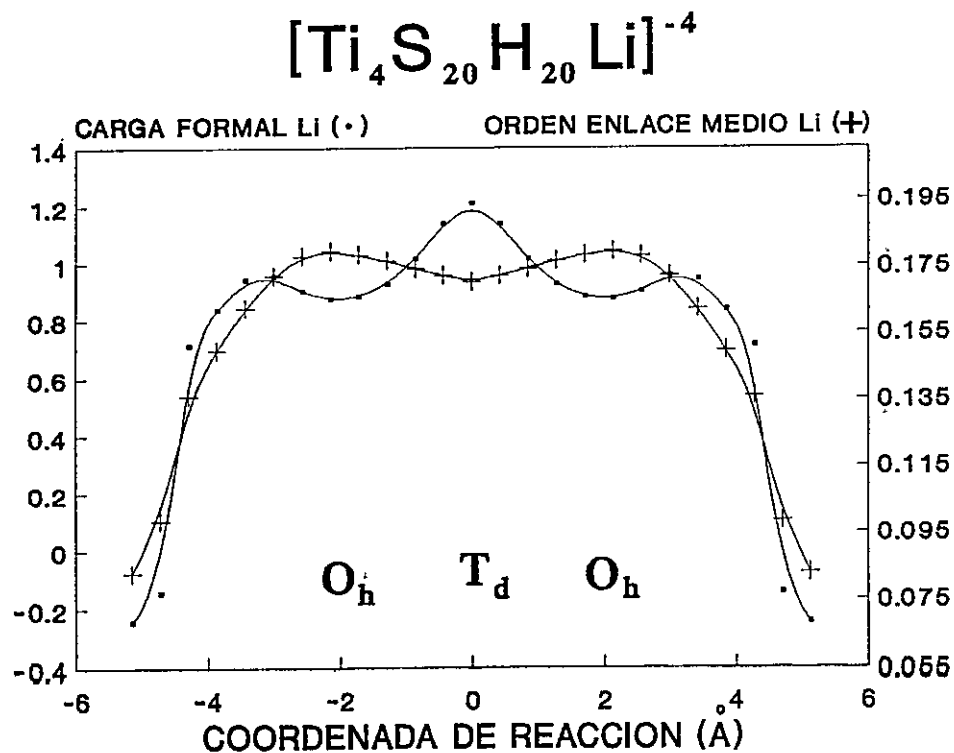


Figura 3.16 : Carga y Enlace de Litio Durante la Migración en VdW.

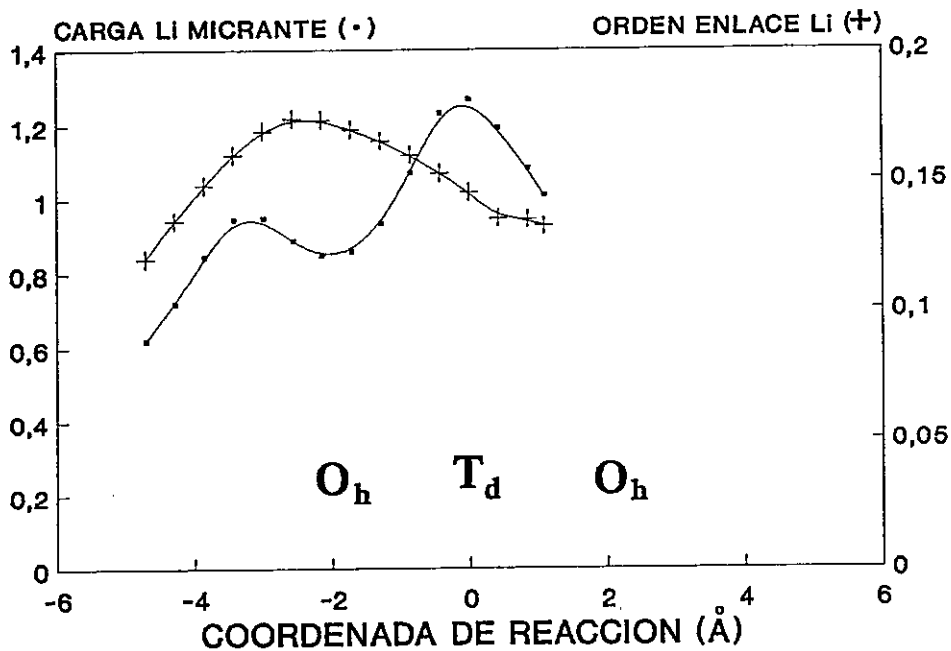
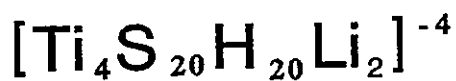


Figura 3.17 : Carga y Enlace Segundo Litio que Migra en Espacio de VdW.

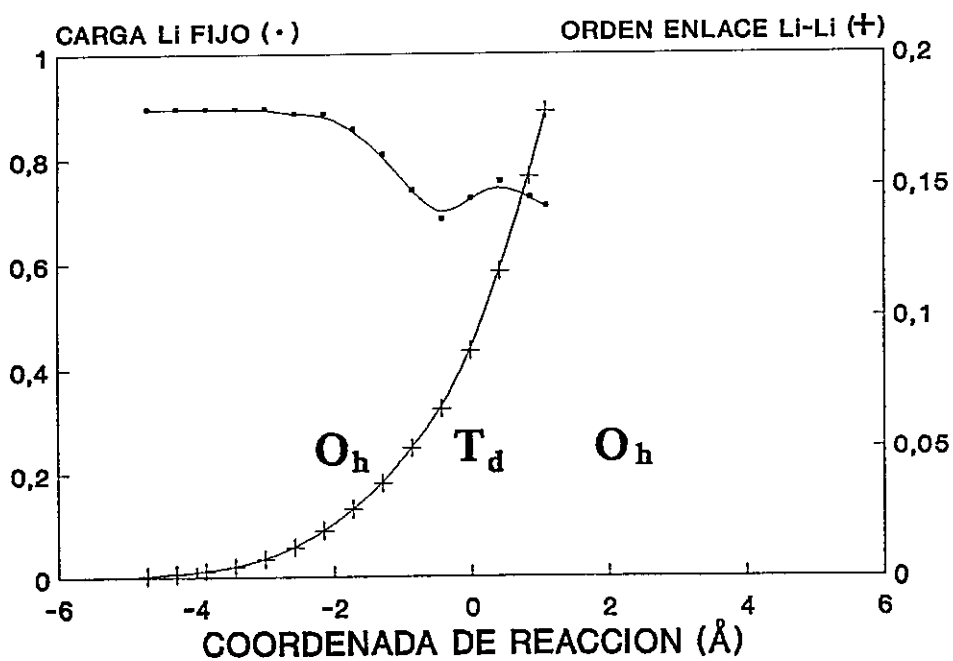
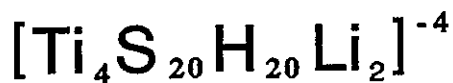


Figura 3.18 : Carga y Enlace de Litio Fijo a Medida que Migra Otro Litio.

Estos hechos descritos confirman el efecto de polarización que causa el Litio sobre el entorno próximo del material, el cual se manifiesta en un corrimiento de la energía de las bandas del sistema, en particular a aquellas asociadas al enlace 3p-S.

### 3.2.B MODELO DE LA CAPACIDAD DE CARGA DEL 1T-TiS<sub>2</sub> INTERCALADO CON LI

Como fue mencionado en la Introducción, la variación en las curvas Voltaje(V)-Composición(x) pueden ser representativas de la capacidad de carga del sistema a medida que ocurre la intercalación en una red anfitriona.

Los modelos teóricos para la variación de la capacidad de carga, pueden ser obtenidos combinando la derivada  $-dx/dV$  con modelos útiles de densidad de carga superficial (Wang) [26], ó aplicando el modelo de Lattice Gas (LG) [24,25] los cuales relacionan la composición (x) con el potencial químico termodinámico. Ambos modelos teóricos sólo reproducen parcialmente la curva experimental Voltaje-Composición para el sistema Li<sub>x</sub>-TiS<sub>2</sub> (0<x<1).

Nosotros presentamos un modelo molecular para discutir los datos experimentales de la capacidad de carga observada para el sistema Li-TiS<sub>2</sub>, incluyendo explícitamente el potencial químico electrónico.

A un nivel molecular, es posible usar el concepto de capacidad de carga (k) introducido por Huheey [34], a través de la ecuación (2.14). Esta mide la capacidad de un átomo o grupo de átomos (molécula) para absorber carga electrónica adicional. Nosotros usamos la ecuación (2.18), que relaciona la

capacidad de carga ( $k$ ) y el potencial químico electrónico ( $\mu_{el}$ ) del sistema

$$k = \frac{Q}{[\mu_{el}^0 - \mu_{el}(Q)]}$$

donde  $Q$  es la carga adquirida por el sistema,  $\mu_{el}^0$  es el potencial químico electrónico del material no intercalado y  $\mu_{el}(Q)$  es el potencial químico electrónico del sistema con una carga  $Q$  adquirida por la intercalación de una fracción de átomos huéspedes [30].

Nosotros hemos usado estos conceptos teóricos en los modelos moleculares de trabajo  $[\text{Ti}_8\text{S}_{32}]^{-32} / [\text{Ti}_8\text{S}_{32}\text{H}_{28}]^{-4}$  y en los modelos de mayor tamaño  $[\text{Ti}_{14}\text{S}_{48}]^{-40} / [\text{Ti}_{14}\text{S}_{48}\text{H}_{36}]^{-4}$  en el esquema EHT para encontrar las curvas de capacidad de carga relativa.

En la **Figura 3.19(a)** se encuentran resumidos los resultados para los sistemas  $[\text{Ti}_8\text{S}_{32}]^{-32} / [\text{Ti}_8\text{S}_{32}\text{H}_{28}]^{-4}$ . Se observa que después de la inserción del primer átomo de Litio (cuatro sitios posibles), la capacidad de carga alcanza un valor máximo para  $x=0.25$ , el cual es equivalente al peak máximo observado en las curvas  $V-x$  experimentales reportadas por Thompson [23]. Posteriormente en este punto, se observa una disminución de la capacidad de carga hasta alcanzar un régimen estacionario. Este resultado se observa para ambos modelos de trabajo.

Este mismo análisis se realizó para los modelos moleculares

$[\text{Ti}_{14}\text{S}_{48}]^{-40} / [\text{Ti}_{14}\text{S}_{48}\text{H}_{36}]^{-4}$ , cuyos resultados se hallan resumidos en la **Figura 3.19(b)**. Se observa que la forma de las curvas teóricas coinciden con la curva de capacidad de carga experimental, en particular para el sistema molecular ( $[\text{Ti}_{14}\text{S}_{48}\text{H}_{36}]^{-4}$ ), la cual es capaz de reproducir todo el comportamiento experimental.

Estos resultados pueden ser explicados de la siguiente manera: en la región  $0 < x < 0.30$ , el incremento en la capacidad de carga es exclusivamente asistido por el término de la electronegatividad intrínseca del anfitrión ( $\chi^{\circ}$ ). Al insertar el primer átomo de Litio en los modelos de trabajo y el segundo átomo de Litio en los modelos de tamaño mayor, la variación de la  $\chi(Q)$  está dada por el inverso del término de la capacidad de carga, cuya respuesta se traduce en una disminución de la electronegatividad del sistema intercalado (respecto al sin intercalar), alcanzando un valor de equilibrio. Para esta fracción, el sistema molecular disminuye la tendencia de adquirir más carga. La intercalación de sucesivos huéspedes es exclusivamente gobernada por el inverso de la capacidad de carga, lo cual permite siempre una igualación de las electronegatividades del sistema en la región  $0.3 < x < 0.85$ .

La discrepancia en las curvas para el punto cercano  $x=1$ , es posible que se deba a que nuestros modelos no describen adecuadamente las condiciones de borde, excepto para el sistema  $[\text{Ti}_{14}\text{S}_{48}\text{H}_{36}]^{-4}$ . Para este modelo se comprueba la importancia del uso de átomos de Hidrógeno terminales, cuya tarea es la de saturar los orbitales no dirigidos de los Azufres.

Al comparar los resultados de nuestros diferentes modelos moleculares con esos reportados en la literatura, en particular el de Wang (Condensador de Doble Capa) [26], hay significativos avances: nuestro modelo toma en

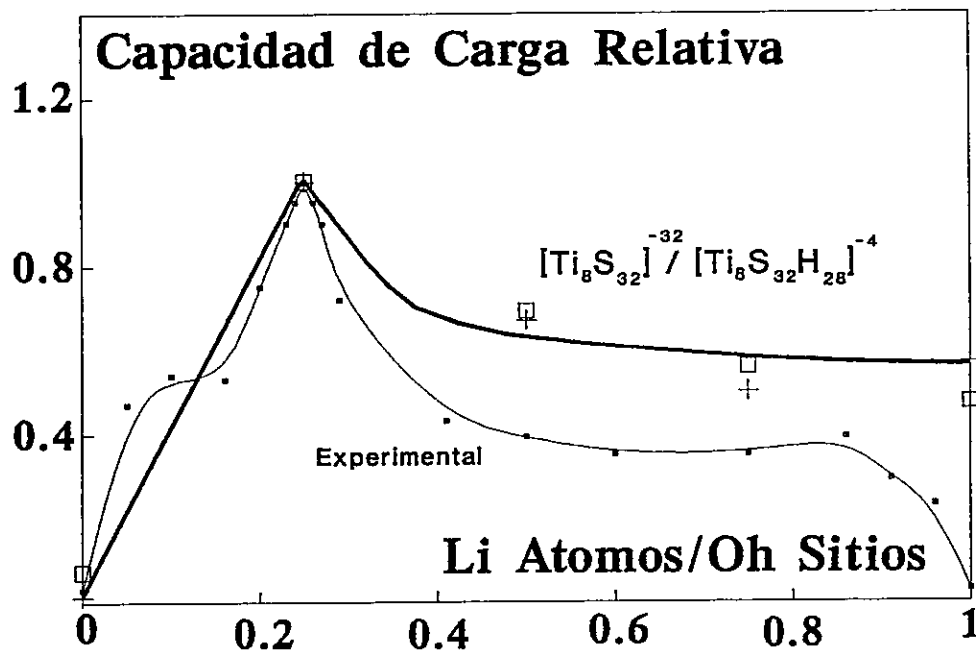


Figura 3.19(a): Capacidad de Carga Modelo de Trabajo Con y Sin H Terminales.

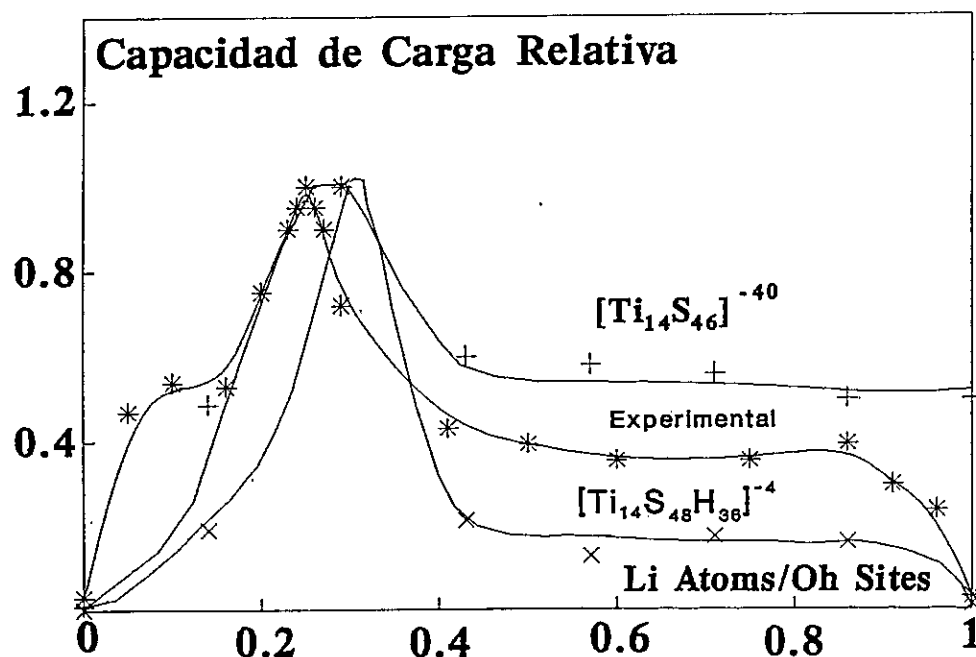


Figura 3.19(b) : Capacidad Carga Modelos Mayores Con y Sin H Terminales.



cuenta explícitamente el efecto de transferencia de carga desde el Litio al orbital **LUMO** del anfitrión (orbitales  $d_{z^2}$  de las bandas que forman los átomos de Titanio). Por otro lado, como es reconocido por Wang, este efecto de llenado de las bandas de conducción se explica asumiendo una transferencia electrónica (ionicidad) de un 100%, mientras que nuestro modelo predice una ionicidad del Li menor, de aproximadamente un 75% en **EHT**, en excelente acuerdo con la ionicidad de ~80% observado por **RMN [6]**. Este último resultado fue corroborado por cálculos **INDO** en sistemas moleculares de tamaños menores, y **ADF** para el modelo molecular mínimo.

En esta sección se han descrito resultados relevantes en el estudio del fenómeno de intercalación de Litio en la red **1T-TiS<sub>2</sub>**. Uno podría concluir preliminarmente que el concepto de potencial químico electrónico es un criterio válido tanto para encontrar el tamaño del modelo de trabajo como para cuantificar la naturaleza de la transferencia de carga huésped-anfitrión.

Por otro lado, la transferencia de carga se pone en evidencia por los corrimientos estabilizantes de las Bandas de Valencia y Conducción del anfitrión, los ordenes de enlace del Litio con los Azufres de **VdW** y la carga formal del huésped.

Las curvas de Capacidad de Carga Relativa pueden ser interpretadas usando el concepto de electronegatividad de la red anfitriona bajo el modelo molecular de trabajo, las cuales señalan una transferencia de carga parcial y un efecto de retrodonación entre Li-S y Li-Ti importante de ser considerado. Estos puntos no son tomados en cuenta en el modelo de Banda Rígida.

### 3.3 MODELOS MOLECULARES DEL 1T-TiSe<sub>2</sub> INTERCALADO CON LITIO

El objetivo de este punto es estudiar el efecto del Litio en la red anfitriona 1T-TiSe<sub>2</sub>, con el fin de comparar los resultados experimentales basados en la espectroscopia fotoelectrónica, en especial, el cambio de la función de trabajo ( $\Phi$ ) con la fracción de Litio insertado.

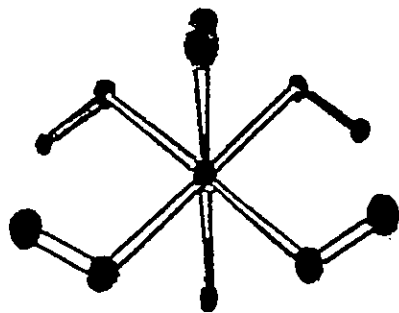
Al igual que para el sistema 1T-TiS<sub>2</sub>, es posible conocer a partir de estudios de difracción de rayos X la ubicación del Litio en la red anfitriona 1T-TiSe<sub>2</sub>. Para este sistema, el Litio se encuentra en los sitios octaédricos ( $O_h$ ) en la región interlaminar de Van der Waals. Se observa un efecto neto de expansión del eje cristalográfico C ó eje Z en 0.5 Å, manteniendo la estructura laminar en cada capa sin modificaciones sustanciales.

Se utiliza el criterio del potencial químico electrónico como índice de diseño de los modelos moleculares que representan al TiSe<sub>2</sub>, en los términos descritos en el punto anterior. Para ello se usa el esquema de cálculo EHT.

La unidad básica se compone de dos celdas unitarias hexagonales (**Figura 3.20(a)**), existiendo un espacio de VdW entre ellas. Cada átomo de Ti está rodeado por un entorno cuasi octaédrico ( $D_{3d}$ ) de los átomos de Selenio. De este modelo, se obtienen otros de tamaño mayor (**Figura 3.20(b)**). Para cada modelo se consideran átomos de Hidrógeno terminales.

La **Figura 3.21**, describe los resultados obtenidos para el potencial químico electrónico a medida que varía el tamaño del modelo molecular en el esquema EHT. Se derivaron los modelos de trabajo sin y con hidrógenos  $[Ti_8Se_{32}]^{-32}$  y  $[Ti_8Se_{32}H_{28}]^{-4}$ , análogos a los modelos de trabajo obtenidos para el sistema TiS<sub>2</sub>.

A)



Se

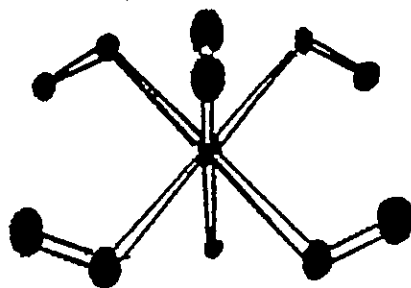
H

Ti

H

Se

Van Der Waals Gap



Se

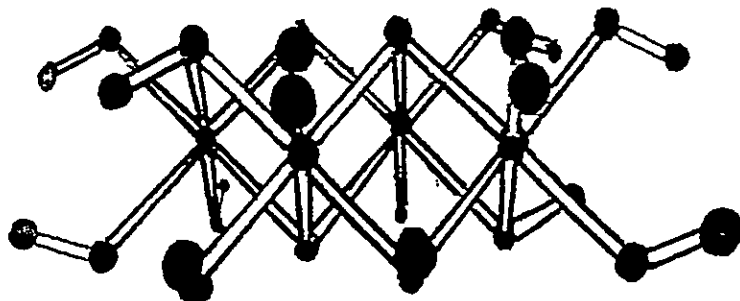
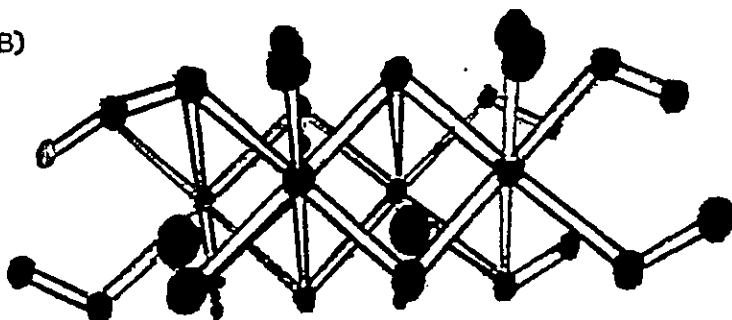
H

Ti

H

Se

B)



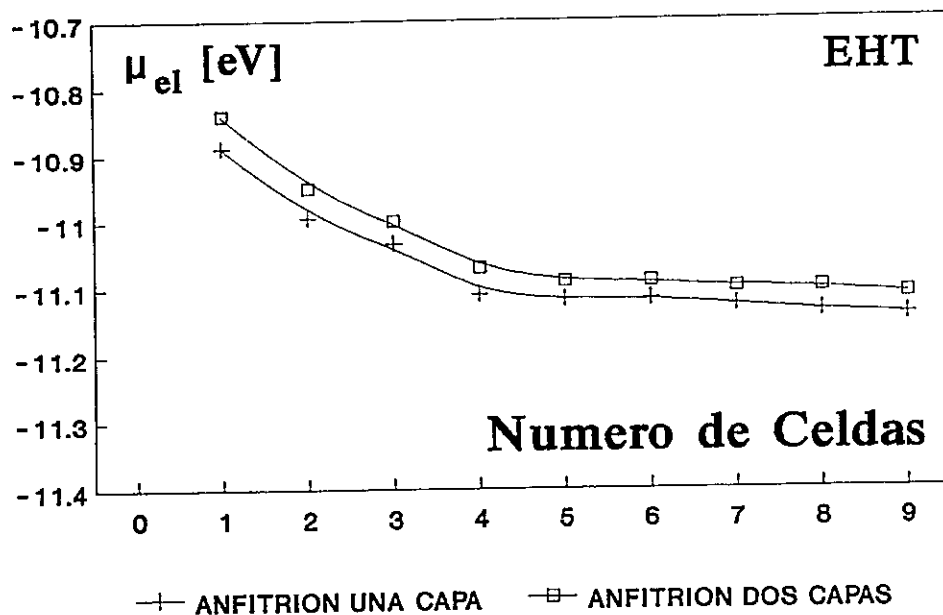


Figura 3.21(a) : Variación Potencial Químico Modelos  $TiSe_2$  Sin H Terminales.

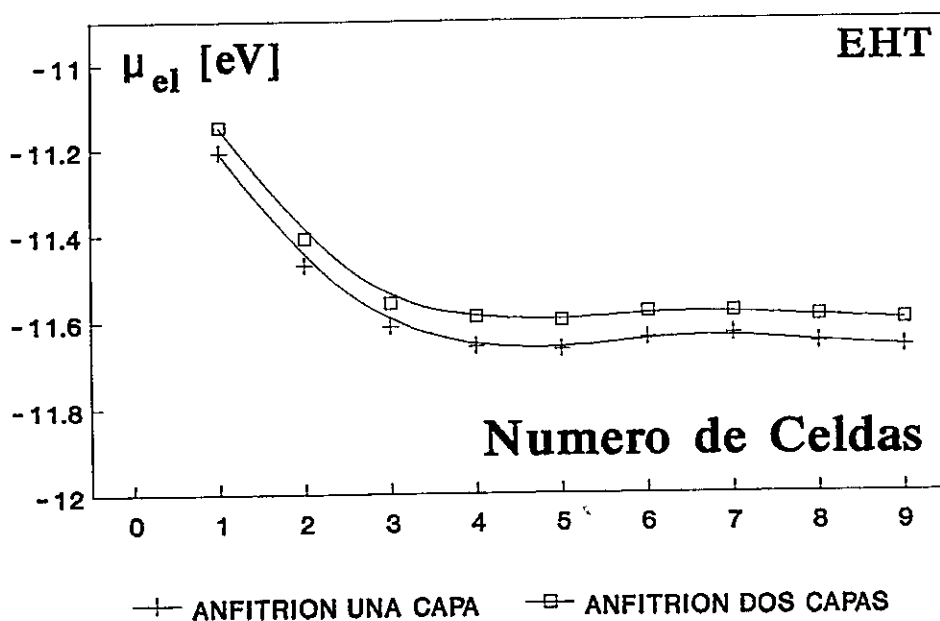


Figura 3.21(b) : Variación del Potencial Químico Modelos  $TiSe_2$  Con H Terminales.

Se realiza la simulación de la inserción de átomos de Litio en cada sitio octaédrico disponible en los modelos de trabajo derivados (cuatro sitios). En la **Figura 3.22** se resumen los resultados obtenidos tanto para el modelo sin y con hidrógenos terminales. Para ambos existe un comportamiento semejante. Después de la inserción del primer átomo de Litio, el potencial químico electrónico alcanza un valor constante.

Estas curvas se repiten al usar los modelos moleculares de mayor tamaño:  $[\text{Ti}_{14}\text{Se}_{48}]^{-40}$  /  $[\text{Ti}_{14}\text{Se}_{48}\text{H}_{36}]^{-4}$  en EHT. Después de la inserción del segundo Litio ( $X=0.28$ ), el potencial químico electrónico adquiere un régimen constante.

La situación descrita anteriormente, se refleja en la estructura electrónica en los modelos de trabajo como de mayor tamaño en la **Figura 3.23**. Una vez presente los Litios en el espacio de VdW, se produce el corrimiento de las bandas, manteniendo su forma. Esto nuevamente es explicado mediante el efecto de polarización que causa el Litio sobre su entorno próximo local de átomos de Selenio.

Estos datos coinciden con los datos experimentales basados en la espectroscopia fotoelectrónica del sistema  $\text{Li}_x\text{-TiSe}_2$ . Esta mide la variación de la función de trabajo respecto a la fracción del huésped, la cual se estabiliza en aproximadamente 0.25% de Litio. Esta variación se asocia directamente al cambio del potencial electroquímico de los electrones del sistema, cuestión que ha sido demostrada a través de nuestros modelos moleculares.

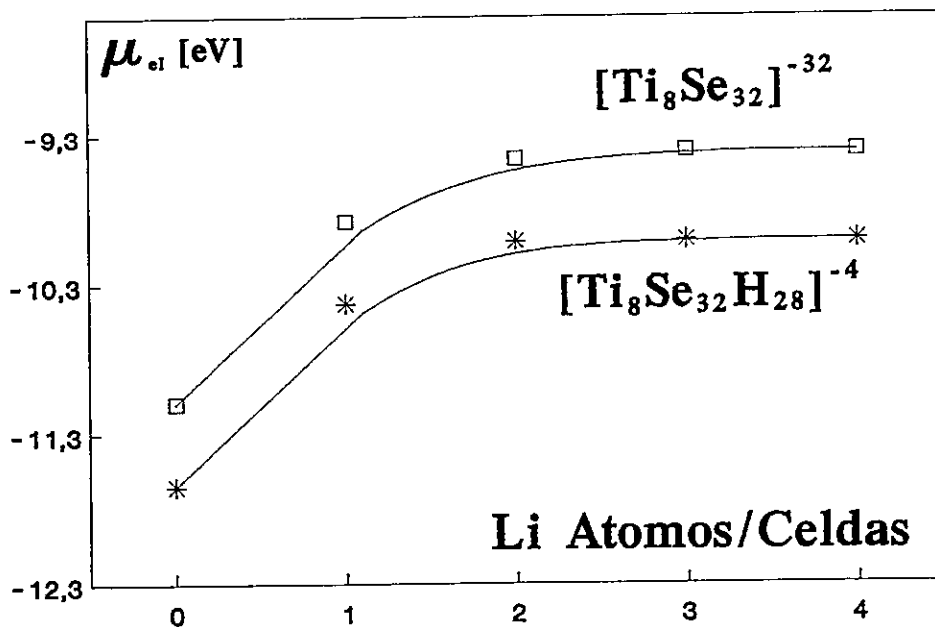


Figura 3.22(a) : Variación Potencial Químico Respecto N° de Litios EHT.

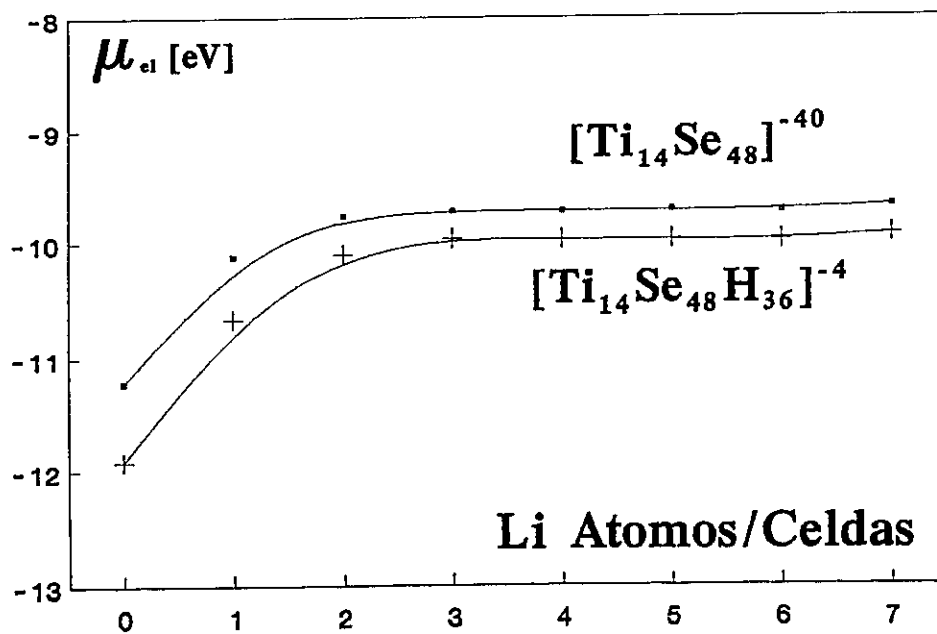


Figura 3.22(b) : Variación Potencial Respecto N° de Litios EHT.

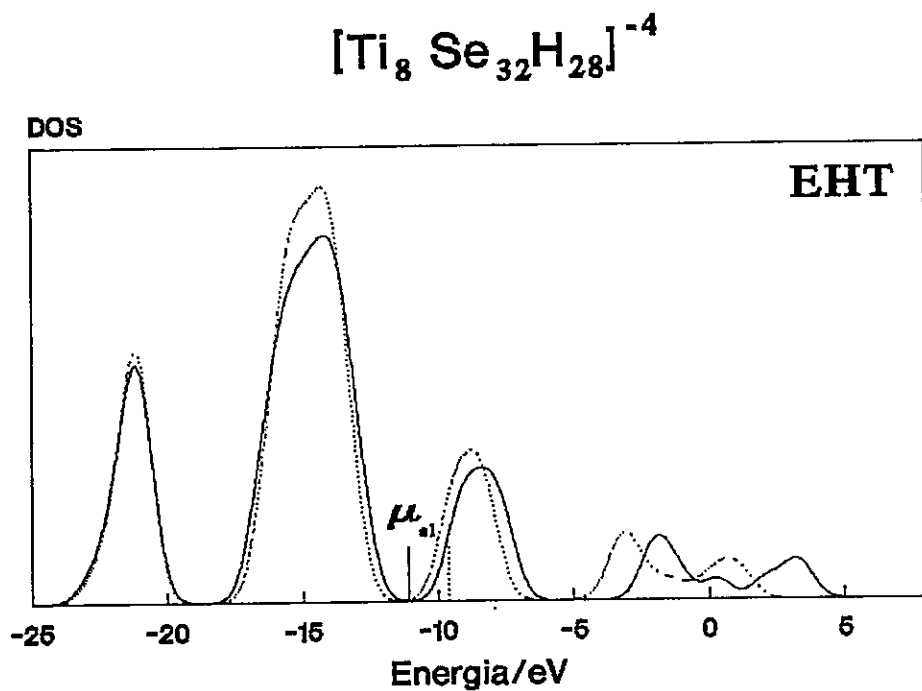


Figura 3.23(a) : Densidad de Estados Con y Sin Litio.

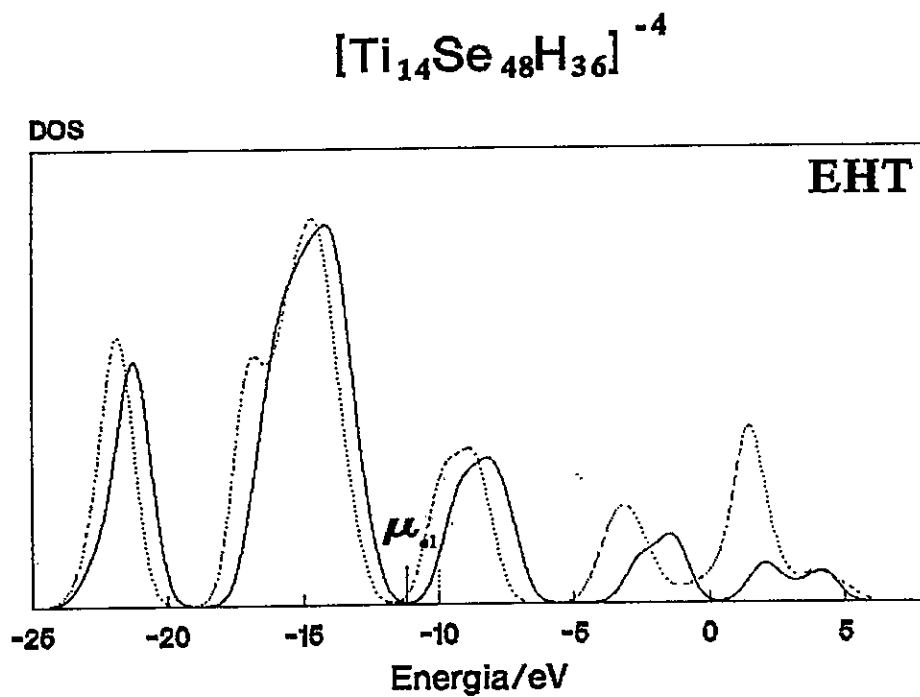


Figura 3.23(b) : Densidad de Estados Con y Sin Litio.

### 3.4 MODELOS MOLECULARES DE LAS REDES ANFITRIONAS 2Ha-NbS<sub>2</sub> Y 2Hb-MoS<sub>2</sub>

Para ambos sistemas se conoce su estructura y efecto del Litio intercalado. Tomando como referencia los sistemas TiS<sub>2</sub> y TiSe<sub>2</sub>, el Litio causa una expansión menos pronunciada sobre el eje C, la cual para los sistemas 2Ha-NbS<sub>2</sub> alcanza a 0.47 Å y 2Hb-MoS<sub>2</sub> a 0.25 Å, respectivamente.

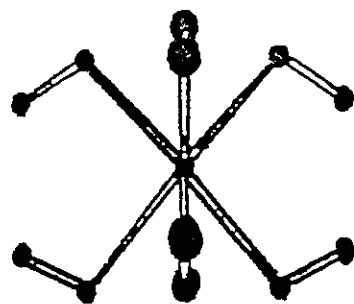
Para el sistema 2Hb-MoS<sub>2</sub> hay que señalar que el huésped además de causar una expansión del espacio interlamina de VdW, genera un cambio estructural del politipo **2Hb** a uno **1T**. Es decir, la coordinación prismático trigonal del Mo es reemplazada por una octaédrica. Hoffmann ha demostrado, usando tanto modelos de cluster como Teoría de Bandas en la aproximación **Tight-Binding**, que tales cambios se deben a una estabilización de los niveles **4d** del Mo [38]. En particular, el electrón extra ganado por la intercalación de Litio, causa una configuración electrónica **4d<sup>3</sup>** que se estabiliza bajo una coordinación pseudo octaédrica (D<sub>3d</sub>). Se puede decir entonces que opera un efecto electrónico Jahn-Teller de primer orden en este caso. Estas consideraciones fueron tomadas en cuenta al momento de proponer los modelos moleculares para tal red anfitriona.

Nos centramos en la búsqueda de un modelo molecular de trabajo para representar a cada red anfitriona de los sólidos extendidos NbS<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub>. Se construyeron diferentes modelos moleculares. La unidad básica se compone de dos celdas unitarias hexagonales, separadas por un espacio interlamina de VdW, manteniendo una simetría prismático trigonal alrededor de los átomos de Nb y Mo (ver **Figura 3.24** y **3.25**). Estos modelos son considerados sin y con Hidrógeno terminales en el esquema **EHT**.

En las **Figuras 3.26(a)** y **3.26(b)** se describen los resultados obtenidos

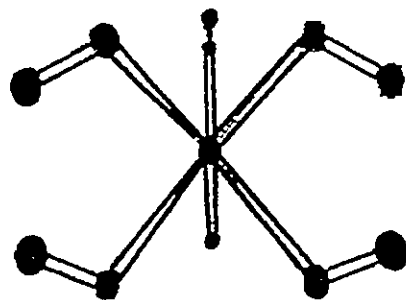


A)



S H  
NB H  
S

VDW GAP



B)

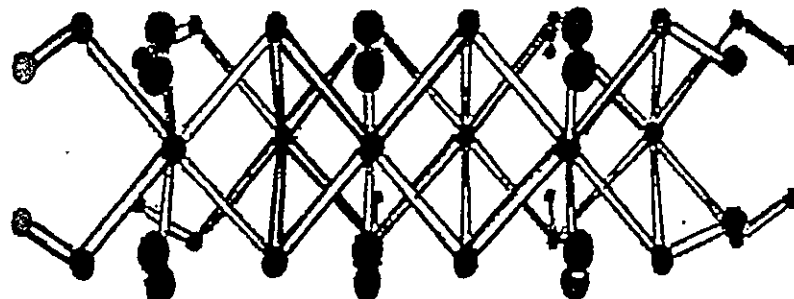
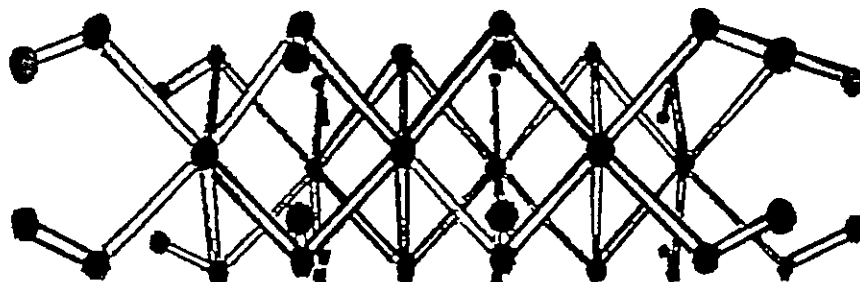
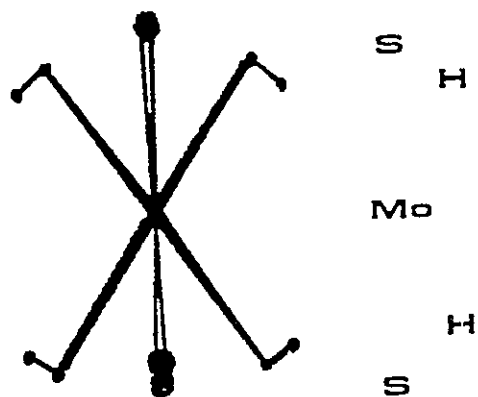


FIGURA 3.24

A)



B)

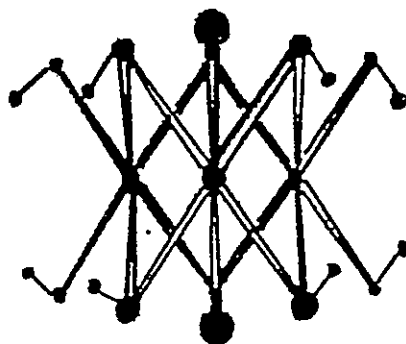


FIGURA 3.25

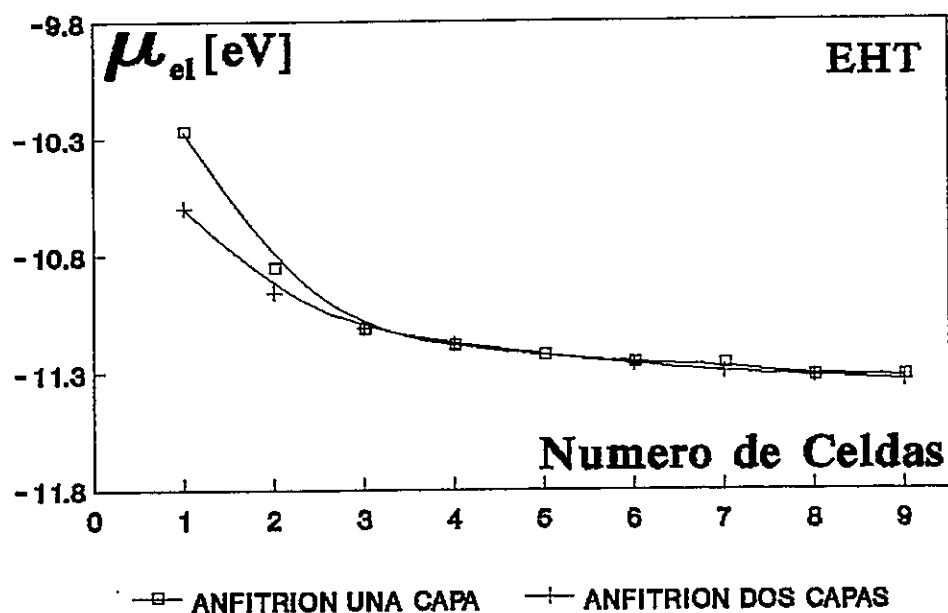


Figura 3.26(a) : Variación Potencial Químico Modelos NbS<sub>2</sub> Con H Terminales.

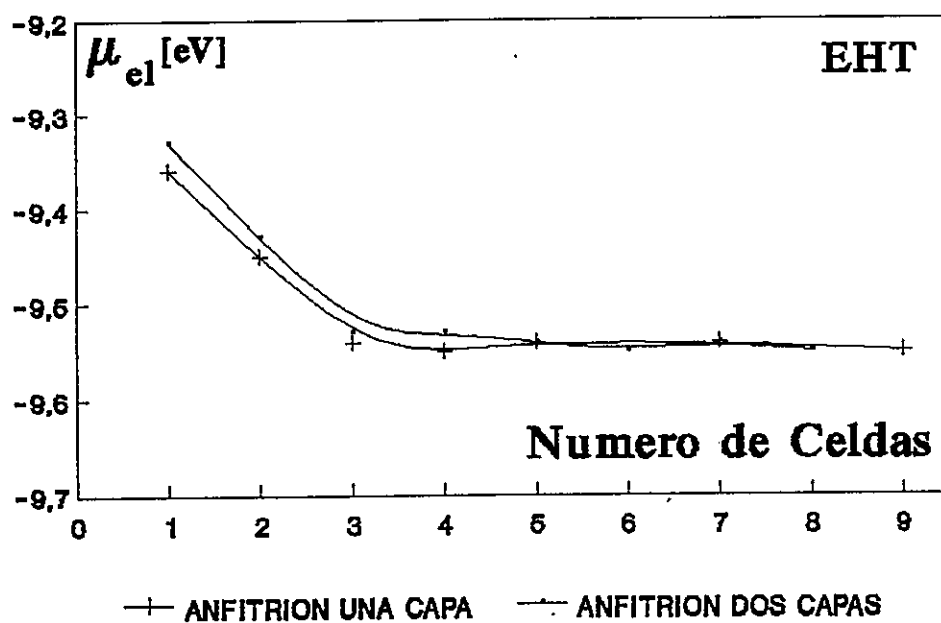


Figura 3.26(b) : Variación Potencial Químico Modelos MoS<sub>2</sub> Con H Terminales.

para la variación del potencial químico electrónico en función del cambio del tamaño del modelo molecular. Se obtiene los siguientes modelos de trabajo:  $[\text{Nb}_{12}\text{S}_{44}]^{-40} / [\text{Nb}_{12}\text{S}_{44}\text{H}_{36}]^{-4}$  y  $[\text{Mo}_6\text{S}_{26}]^{-26} / [\text{Mo}_6\text{S}_{26}\text{H}_{22}]^{-4}$ .

La intercalación de Litio en los modelos moleculares es simulada a través de la ubicación del huésped en los sitios octaédricos formados por la bicapa de Azufres en línea con los átomos de Nb y Mo. En particular, para el sistema  $\text{MoS}_2$ , simulamos el cambio del politipo **2Hb** a **1T**, sólo en presencia del Litio.

Teniendo presente estas consideraciones, nos centramos en el análisis de la variación del potencial químico electrónico por sucesivas intercalaciones del huésped en los sitios respectivos en el espacio de VdW para los modelos de trabajo señalados arriba.

En las **Figuras 3.27(a) y 3.27(b)** se resumen los resultados encontrados. El potencial químico electrónico alcanza un régimen constante, después de la inserción del segundo huésped en ambos casos. El Litio genera, al igual que en los modelos del  $\text{TiS}_2$ , una transferencia de carga.

Los cambios señalados aquí, fueron constatados a partir de la descripción de la estructura electrónica de los modelos. Usando la variación de **DOS** por intercalación para todos ellos, la **DOS** muestra un corrimiento de las bandas del material, manteniendo su forma. Esto nuevamente es interpretado como un efecto de polarización de los átomos de Litio sobre su entorno local de átomos de Azufre octaédricos. Los resultados se encuentran resumidos en las **Figuras 3.28 y 3.29**. Se realizaron cálculos **ADF** para los sistemas moleculares mínimos, encontrándose una correlación con aquellos obtenida por **EHT** (ver **Figuras 3.30 y 3.31**).

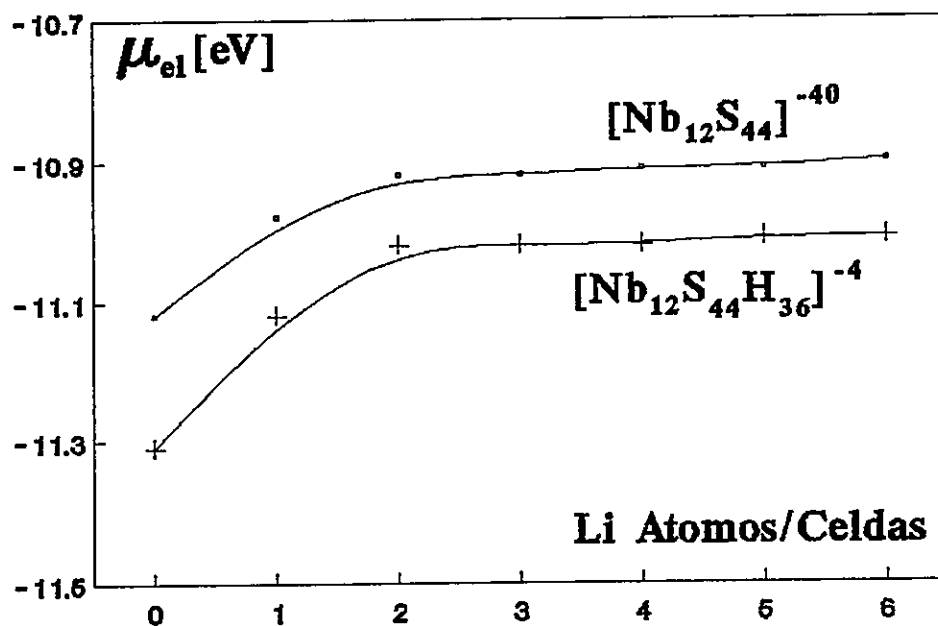


Figura 3.27(a) : Variación Potencial Químico Respecto N° de Litios en Modelos

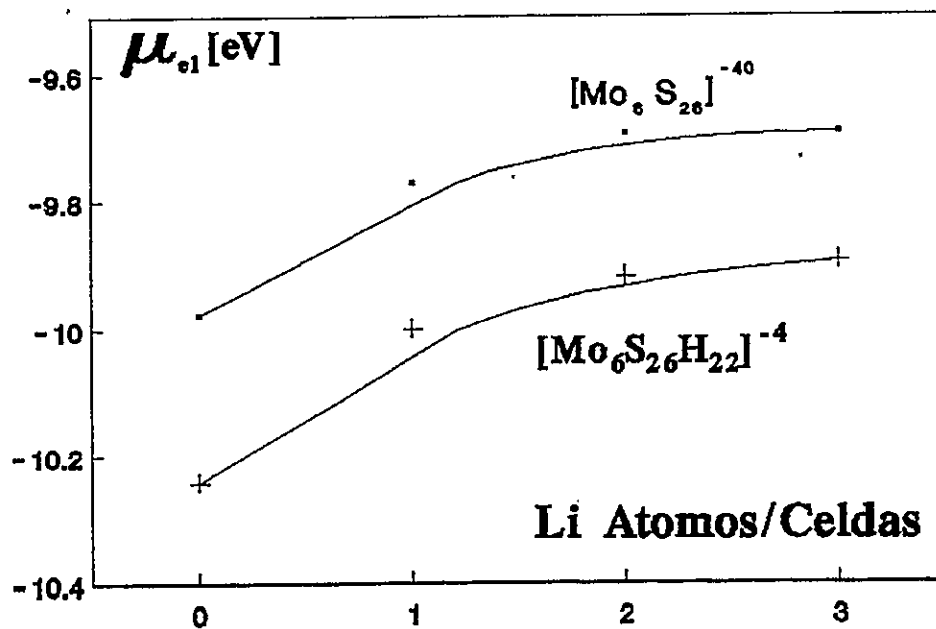


Figura 3.27(b) : Variación Potencial Químico Respecto N° Li en Modelos

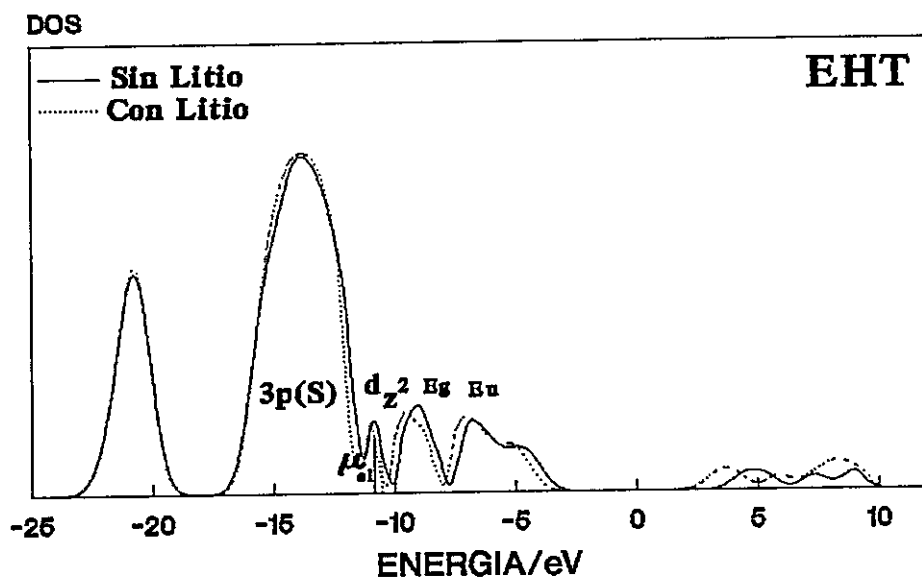
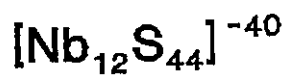


Figura 3.28(a) : Densidad de Estados Con y Sin Litio Modelo Trabajo  $\text{NbS}_2$ .

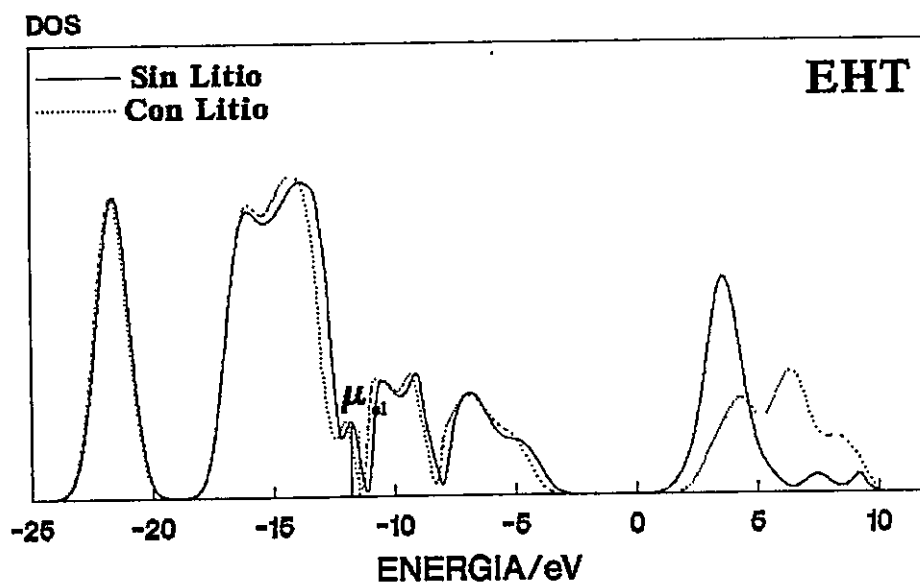
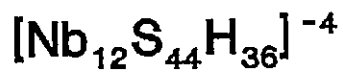


Figura 3.28(b) : Densidad de Estados Con y Sin Litio Modelos Molecular  $\text{NbS}_2$ .

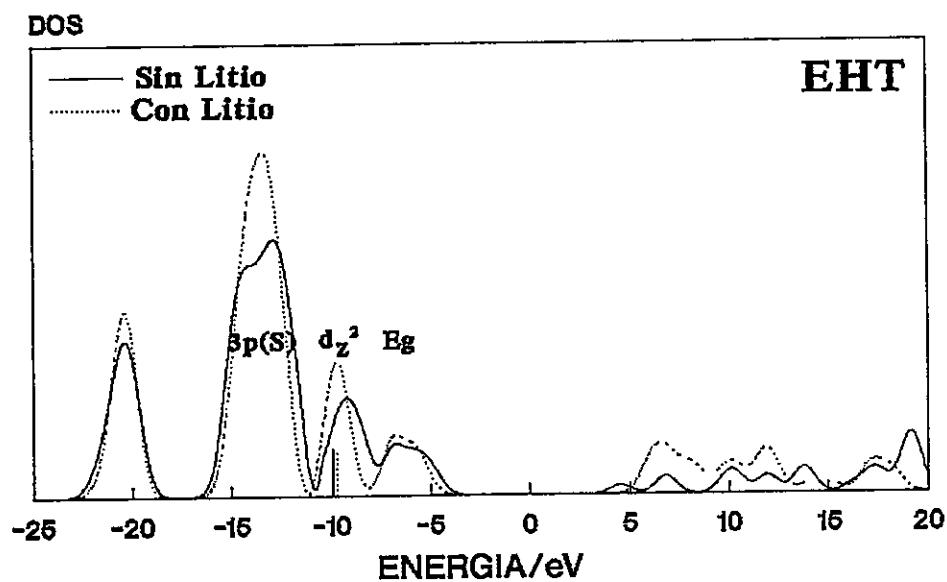
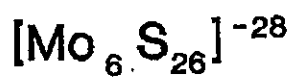


Figura 3.29(a) : Densidad de Estados Con y Sin Li Modelos Moleculares MoS<sub>2</sub>.

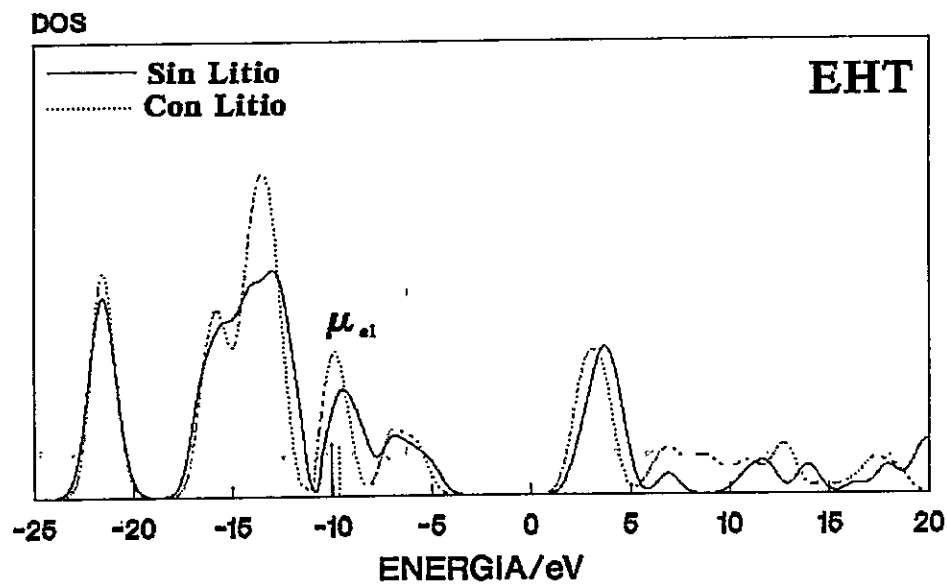


Figura 3.29(b) : Densidad de Estados Con y Sin Li Modelos Moleculares MoS<sub>2</sub>.

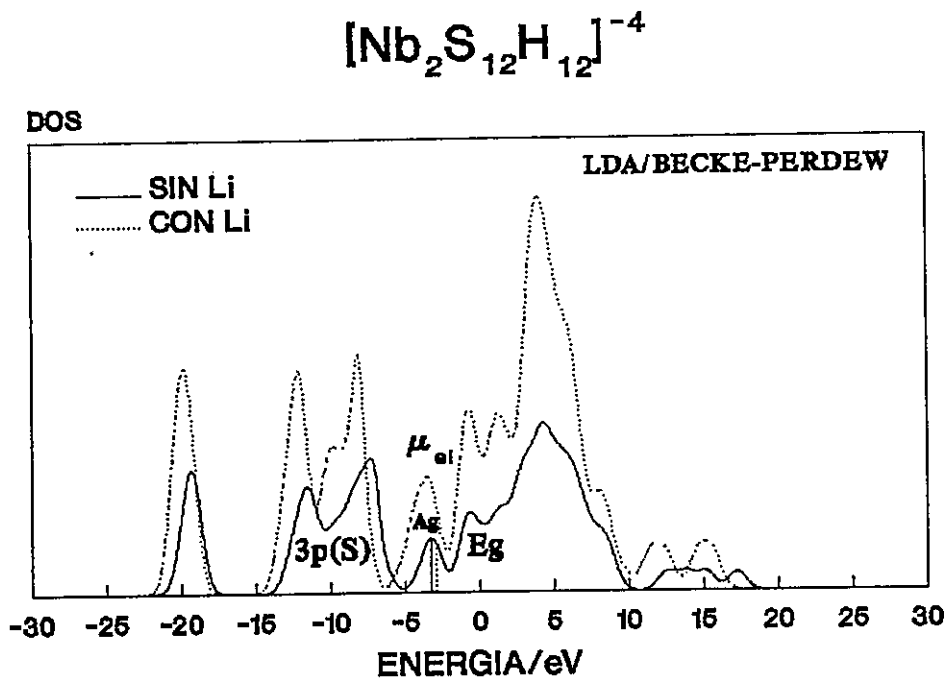


Figura 3.30 : Densidad de Estados Con y Sin Li Modelo Mínimo  $\text{NbS}_2$  ADF.

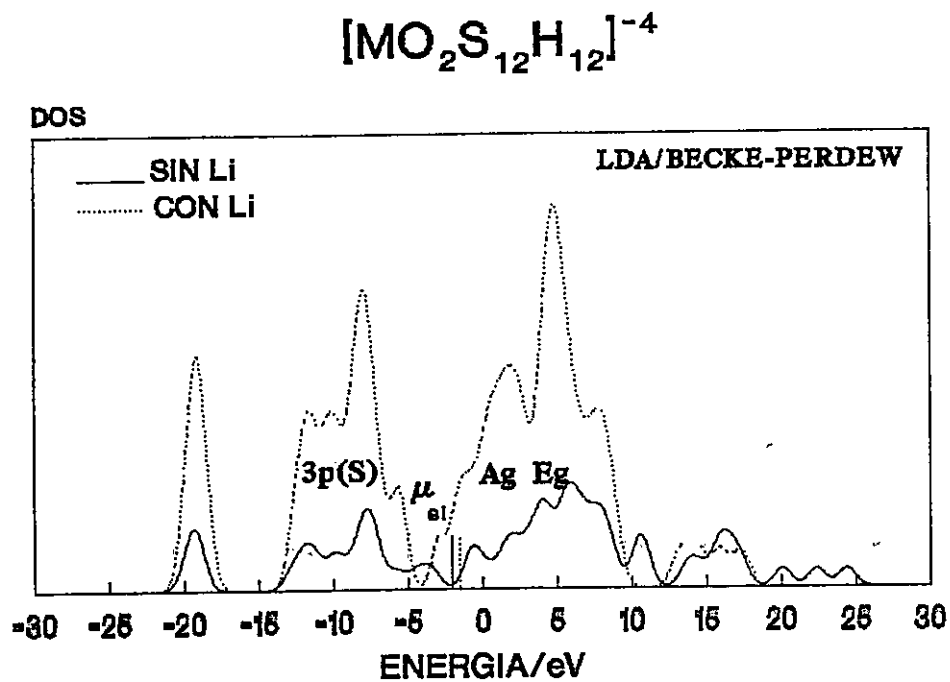


Figura 3.31 : Densidad de Carga Con y Sin Li Modelo Mínimo  $\text{MoS}_2$  ADF.



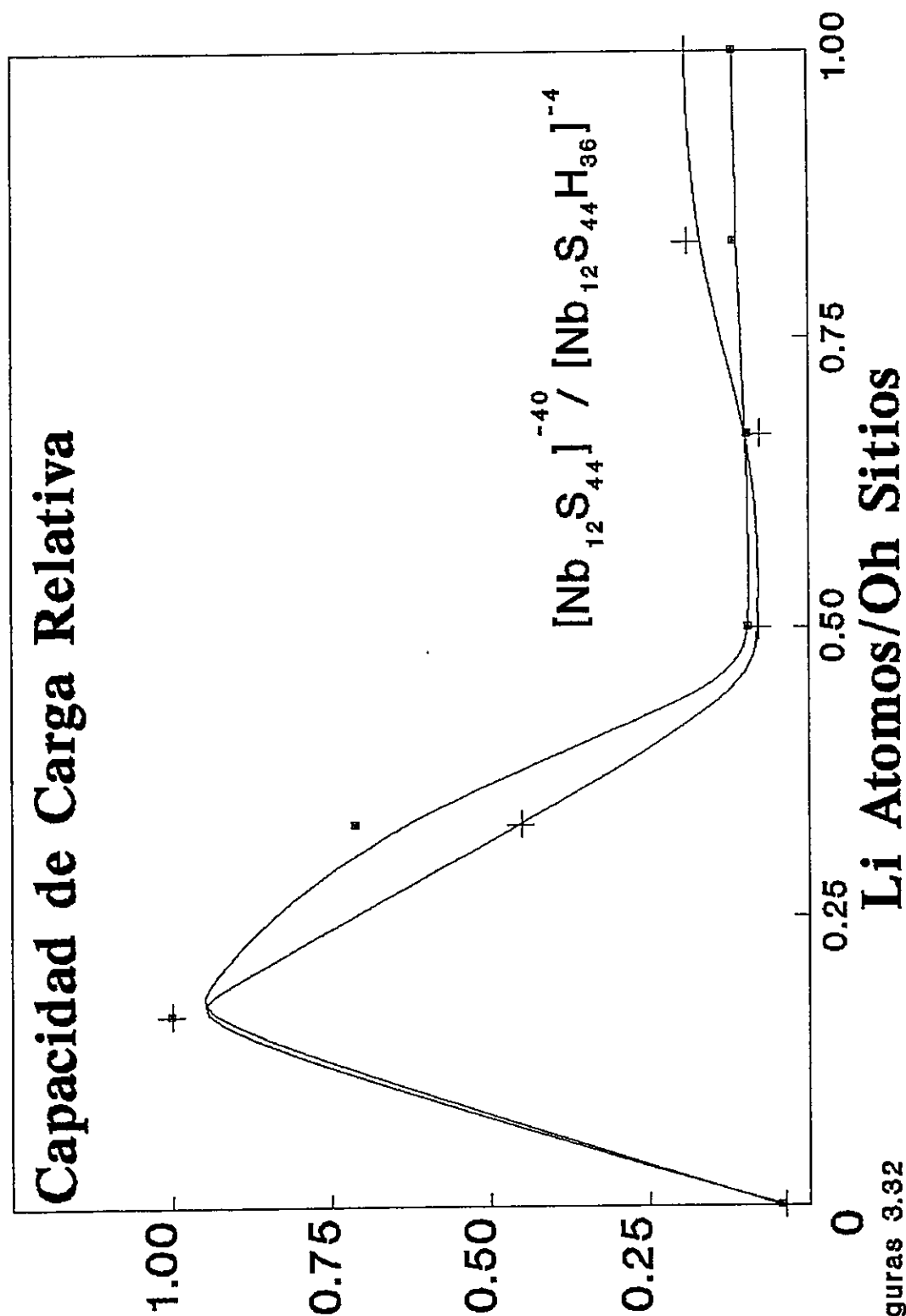
Específicamente, los modelos moleculares del sistema NbS<sub>2</sub> presentan en su estructura electrónica una banda de valencia con un fuerte carácter 3p-S, seguida de tres bandas asociadas al átomo de Nb con un carácter orbital 4d. Debido a la simetría prismático trigonal en torno del metal de transición, la primera de estas bandas es del tipo 4d<sub>z<sup>2</sup></sub>, mientras que las dos restantes presentan un carácter d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, d<sub>yx</sub>, d<sub>zx</sub> y d<sub>zy</sub>. Es la banda del tipo d<sub>z<sup>2</sup></sub> la que aceptará al electrón proveniente del huésped insertado.

Por otro lado, tenemos una descripción análoga para los modelos moleculares del sistema MoS<sub>2</sub>. La simetría considerada para el Mo es la octaédrica distorsionada (D<sub>3d</sub>) con respecto al eje C. Se observa una banda de valencia formada por los O.A. 3p-S, mientras que la banda de conducción presenta un carácter 4d (A<sub>2g</sub>) del Mo. Específicamente, son los orbitales 4d<sub>z<sup>2</sup></sub> los aceptores de la carga provenientes del Litio huésped.

Para estos sistemas de redes anfitrionas no se conocen sus curvas de capacidad de carga por fracción de Litio insertada a nivel experimental. Nosotros proponemos curvas de capacidad de carga teóricas, con el único fin de tener una estimación de esta propiedad con un carácter predictivo. Los modelos de trabajo para el sistema NbS<sub>2</sub> son [Nb<sub>12</sub>S<sub>44</sub>]<sup>-40</sup> / [Nb<sub>12</sub>S<sub>44</sub>H<sub>36</sub>]<sup>-4</sup>. Los resultados se encuentran resumidos en la **Figura 3.32**. Se observa que después de una fracción de Litio x=0.20, el sistema disminuye su capacidad de carga. Estos resultados son comparables a los obtenidos para el sistema TiS<sub>2</sub>, en particular para aquellos modelos de mayor tamaño.

La capacidad de carga para el sistema MoS<sub>2</sub> representado por los modelos de trabajo : [Mo<sub>6</sub>S<sub>26</sub>]<sup>-26</sup> / [Mo<sub>6</sub>S<sub>26</sub>H<sub>22</sub>]<sup>-4</sup>, muestran unas curvas en

la cual el punto máximo en la capacidad de carga se encuentra para la primera fracción de Litio insertada, luego esta disminuye pero no alcanza un régimen constante. Esto se puede deber al hecho que el tamaño del sistema es pequeño, existiendo problemas de borde. Aquí se propone el uso de modelos moleculares de mayor tamaño :  $[\text{Mo}_{14}\text{S}_{48}]^{-40}$  /  $[\text{Mo}_{14}\text{S}_{48} \text{H}_{36}]^{-4}$  . Sus curvas de capacidad de carga coinciden con los modelos de trabajo hasta la fracción de  $x = 0.26$ , pero luego caen rápidamente en un régimen constante alrededor de  $x = 0.75$ . Estos resultados se resumen en las **Figuras 3.33**.



Figuras 3.32

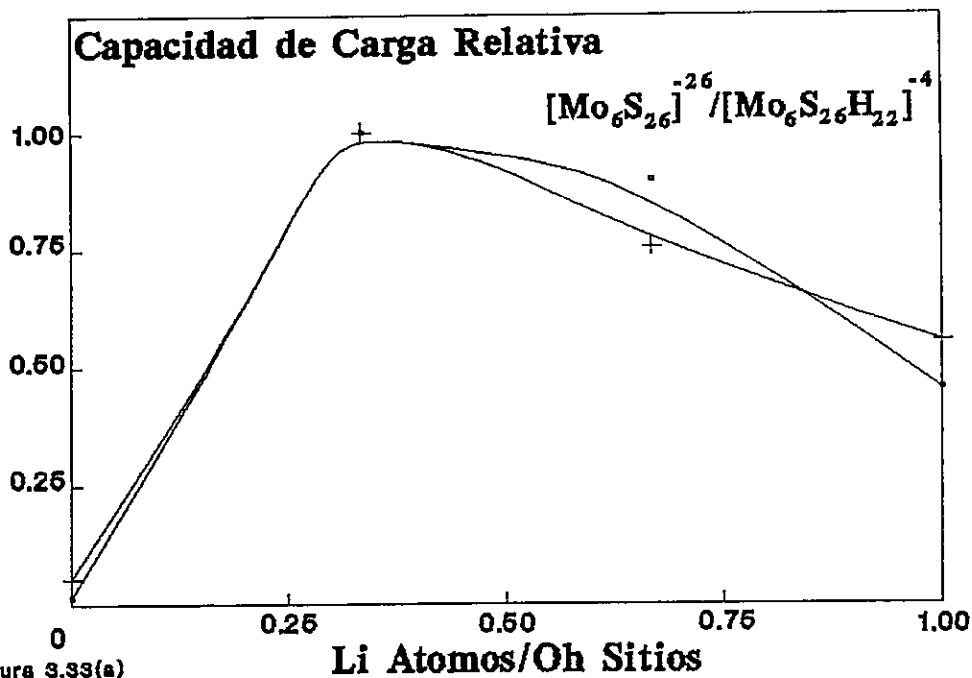


Figura 3.33(a)

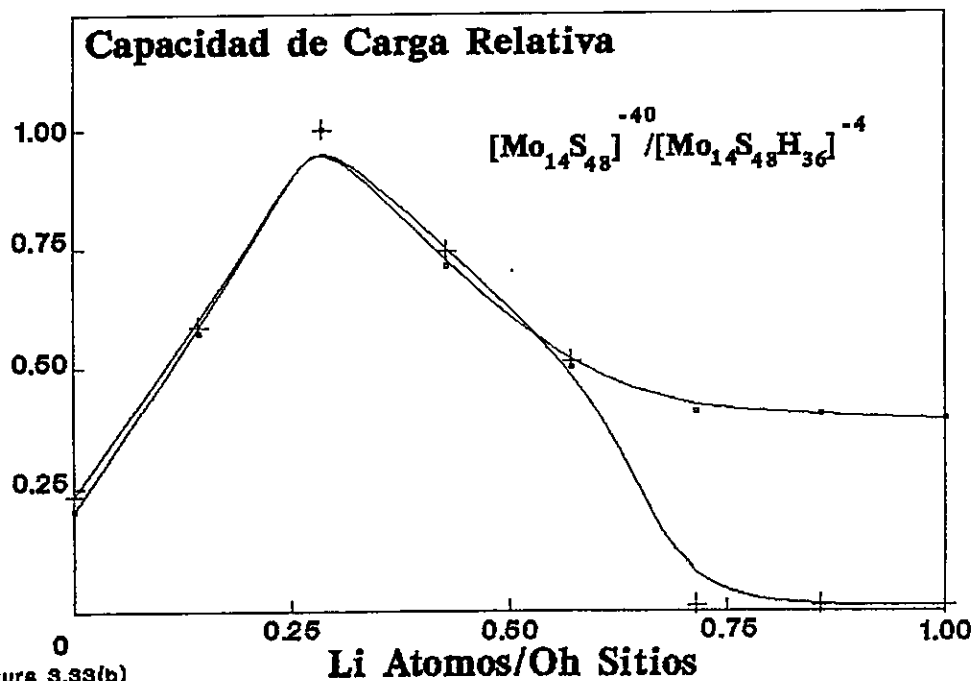


Figura 3.33(b)

## CONCLUSIONES

Los modelos moleculares propuestos muestran coherencia al ser utilizados para estudiar propiedades eléctricas determinadas experimentalmente. Los resultados obtenidos refuerzan la importancia de las interacciones huésped-red anfitriona a nivel local en el sólido real. Este aspecto de la intercalación no es tomado en cuenta en los diferentes modelos teóricos actualmente en uso (principalmente del tipo **Tight-Binding**).

La importancia de las interacciones Litio-red anfitriona se manifiestan de diferentes maneras : la variación del potencial químico electrónico a medida que se va insertando átomos huéspedes en los modelos describe correctamente los resultados experimentales basados en la variación de la función de trabajo. Además, el análisis de la **DOS** describe de un modo coherente los desplazamiento en la estructura electrónica.

Por otro lado, las curvas de capacidad de carga obtenidas en nuestro modelo representan un progreso significativo con respecto a los resultados basados en los modelos de condensador plano paralelo (Wang) y el modelo de gas de red. Esto se debe fundamentalmente, al hecho que nuestro modelo toma en cuenta una transferencia de carga parcial del Litio huésped a la red  $TiS_2$ , en vez de la transferencia de carga completa asociada al modelo de Banda Rígida.

Una contribución relevante es la descripción correcta de las curvas Composición-Voltaje en todo el rango de composición. Estas curvas de

respuesta habían sido hasta ahora parcialmente descritas mediante modelos físicos.

Todo esto indica la importancia del efecto de polarización que causa el Litio sobre su entorno local de Azufre y Selenio en el espacio interlaminar. La hipótesis de polarización es confirmada a través de los perfiles de ionicidad y de orden de enlace del Litio a medida que migra este huésped en los modelos moleculares del  $\text{TiS}_2$ , en el esquema de cálculo INDO.

El aspecto más relevante del modelo de intercalación propuesto reside en el papel fundamental que juega el potencial químico electrónico en la teoría: en primer lugar, se utiliza extensamente para definir modelos moleculares de trabajo, representativos del sistema real; en segundo lugar, permite una definición cuantitativa del concepto de capacidad de carga, con la cual se describen correctamente las curvas Voltaje-Composición experimentales; en tercer lugar, y por su naturaleza física, el potencial químico electrónico es el concepto adecuado para discutir la direccionalidad e intensidad de la transferencia de carga que caracteriza a la intercalación. Finalmente, el modelo basado en el potencial químico electrónico es físicamente válido, en el sentido que es una propiedad que tiene como contraparte experimental la función de trabajo, permitiendo de este modo la confrontación de resultados y probar así la validez de los modelos propuestos.

## REFERENCIAS

1. (a) R.H. Friend and A.D. Yofee, *Adv. Phys.*, **36**(1987),1.  
(b) A.D. Yofee, *Solid State Ionics*, **39**(1990), 1-7.
2. (a) M.B. Dines, *Inorg. Chem.*, **17**(1978) 763.  
(b) M.B. Dines, *Mater. Res. Bull.*, **10**,287.
3. A.Gerhards, H.Roede, and G.Wiegers, *Synthetic Metal*,**10**, 51.
4. R. Schollhorn , *Angew.Chem. Int.Ed.Engl*, **19**,983 (1980).
5. (a) M. Balkanski, *Physica Scripta*, **T39**(1991), 9.  
(b) R. Schollhor, *Solid State Ionics*, **39**(1990), 23.  
(c) A.D. Yofee, *Solid State Ionics*, **9/10**(1983),59-70.
6. (a) B.Silbernagel and M.Whittingham, *J.Chem.Phys.*, **64**, 3670.  
(b) B.Silbernagel, *Solid State Commun.*, **17**(1975)361.
7. J.Dahn, W. McKinnon, and R. Haering, *Can.J.Phys.*,**58**, 207.
8. C. Julien and I.Samaras, *Phys. Rev.B*, **45**(1992),13390.
9. T.Butz and A.Lerf, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**(1986) 638.
10. A. Beal and S. Nulsen, *Phil. Mag.B*, **42**(1981),965.
11. A. Beal and S. Nulsen, *Phil. Mag.B*, **43**(1981),985.
12. M.S. Whittinham, *Prog. Solid St. Chem.* ,**12**, 41 (1978)
13. (a) R.H. Friend and A.D. Yofee, *Adv.Phys.*, **18** ,193.  
(b) H.Huisman and C.Haas, *J.Solid state Chem.*, **3**,56.  
(c) R.de Groot and C.Haas, *Solid State Commun.*, **17**,887.
14. W.Y. Liang, *Mater. Sci. Eng.* **B3** (1989), 139.
15. W.Y.Liang ,in *Intercalation in Layered Materials*, Ed. M.S. Dresselhaus, *NATO ASI series B : 148*, Pag. 31-73.
16. R.Brec, J.Rouxel, in *Intercalation in Layered Materials*, Ed. M.S. Dresselhaus, *NATO ASI seriesB: 148*, 75-91.
17. W.R Mckinnon, in *Chemical physics of intercalations*, Ed. A.P.Legrand, *NATO ASI series B : 172* (1992).
18. C. Umrigar, et al *Phys. Rev.* **B26**, 4935 (1982).
19. J. Friedel, *Adv. Phys.*, **3**(1954),446.
20. D.J. Sellmyer, *Solid State Physics*, **33**(1978),83.
21. W.Jaegermann, D.Vlachos, and Y.Tomm, *Chem.Phys.Lett.*, **211**, 441.
22. R.Shellenberg, and T.Karamatos, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem*, **96**, 1755.
23. A. Thompson, *Phys.Rev. Lett.*, **40**(1978),1511.
24. I.Samaras, S.Saikh, and C.Julien, *Mat.Sc.Eng.*,**B3**(1989),

209.

25. A.Berlinsky, W.McKinnon, Solid.St.Comm., **31**, 135.
26. J.C. Wang, Solid State Ionic, **40/41**(1990), 548.
27. J.Dahn, M.Py and R.Haering, Can.J.Phys., **60**(1982),307.
28. M. Berkowitz, J.am.Chem.Soc. , **109**(1987), 4823.
29. (a) Ralph G. Pearson, J.Am.Chem.Soc., **107**(1985), 6801.  
(b) Romna Nalewajski, J.Phys.Chem, **89**(1985), 2831.
30. (a) F.Mendizábal,R.Contreras, Theo.Chem, **335**(1995) 161.  
(b) F.Mendizábal,R.Contreras, Int. Quantum Chem., Aceptado 1995.
31. (a) J. McCanny, J.Phys.C, **12**(1979),3263.  
(b) D. Bullett, J.Phys.C, **11**(1978),4501.
32. (a) N.D. Lang, Solid State Physics, **28**(1973),225.  
(b) N.D. Lang and W. Kohn, Physical Review B, **3**,1215.
33. R.G.Parr and W.Yang, Density-Funtional Theory of Atoms and Molecules, Cap.3, Edt.Oxford University Press.
34. (a) J.E. Huheey, J. Org. Chem., **36**(1971), 204.  
(b) J.E. Huheey, J. Phys. Chem., **69**(1965), 3284.
35. D.Murphy, F.Di Salvo and G.Hull, Inorg.Chem., **15**(1976)
36. D.W. Ballelt, J. Phys. C ,**11**(1978), 4501.
37. R. Brec, Mater. Sci. Eng. **B3** (1989) 73-79.
38. M.Kertesz and R.Hoffmann, J.Am.Chem.Soc., **106**, 3453 (1984).
39. E.Sandr, R.Brec, and J.Rouxel, J.Phys.Chem.Solids **50** (1989), 801-808.
40. D.Dahn, J.Carolan and R.Haering, Phys.Rev. B, **33**(1986) 5214.
41. R.Coehoorn, C.Haas and A.Wold, Phys.Rev. B, **35**(1987) 6195.



## CAPITULO CUARTO

### INTERCALACIÓN DE AMONIACO EN LA RED ANFITRIONA $TiS_2$

#### 4.1 INTRODUCCIÓN

Como ha quedado de manifiesto en el capítulo anterior, la comprensión detallada de la naturaleza de las interacciones huésped-red anfitriona y huésped-huésped, son esenciales en la descripción de los cambios producidos en las propiedades macroscópicas del material. Esto ha sido ilustrado con cierto detalle para el caso de la intercalación de átomos en redes de calcogenuros de Ti, Nb y Mo. A nivel de moléculas huéspedes, las bases nitrogenadas y orgánometálicas han sido intercaladas en los Dicalcogenuros de Metales de Transición, acumulándose valiosa información experimental tanto a nivel de la estructura electrónica como de su reactividad [1-4]. Estos compuestos de intercalación tienen la propiedad de generar una transferencia de carga hacia la red anfitriona.

Hasta este momento, se han propuestos dos posibles modelos que tratan de explicar el fenómeno de la intercalación de bases nitrogenadas en los Dicalcogenuros ( $MX_2$ ) [5-7]:

El primer modelo es denominado de tipo covalente, debido a que las interacciones huésped-anfitrión presentarían tal carácter (Glamble - Silbernagel [1976]) [8-10]. En particular, este modelo fue aplicado a la intercalación del amoníaco en  $TaS_2$ . Para ello, se propuso un complejo de transferencia de

carga del tipo Mulliken [11]. El par solitario de electrones (HOMO del amoníaco) interacciona con la banda  $d_{z^2}$  del Tantalio [8]. De acuerdo con esta hipótesis, el amoníaco debería estar ubicado en el espacio interlamina de Van der Waals (VdW) perpendicular a las capas de calcogenuro, apuntando hacia el Tantalio, tal de generar un máximo recubrimiento con la banda de conducción de la red anfitriona. Sin embargo, experimentalmente se determinó que el amoníaco se encuentra paralelo en el espacio de VdW, con un mínimo recubrimiento orbital [12,13]. A partir de este resultado, se podría concluir que el control estructural del amoníaco se debería a problemas estéricos, fuerzas de campos dipolares y/o puentes de hidrógeno.

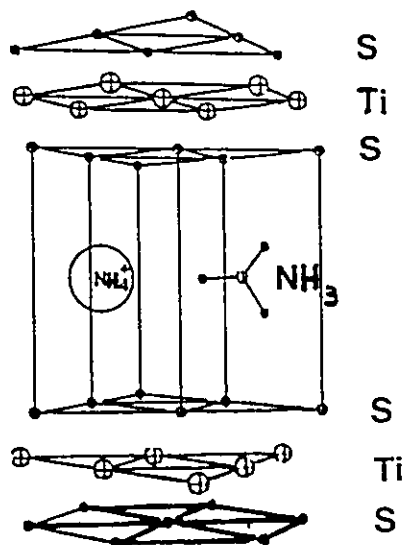
Un segundo modelo propuesto surge de la información experimental de tipo estructural, obtenida a través de la espectroscopia de Difracción Neutroica [14-17]. Este modelo se denomina del tipo iónico [5]. Se basa en la idea que la fase red anfitriona-huésped forma una supermolécula [18]. Para llegar a este tipo de estructura, se ha propuesto una reacción redox, en la cual se generarían especies huéspedes neutras y iónicas que se encuentran insertas en la red [18-20]. Es esta reacción redox la que promueve una transferencia de carga al anfitrión ( $MX_2$ ), seguida de la intercalación. No se encuentra totalmente resuelto este mecanismo de reacción en la actualidad, siendo un problema abierto tanto a nivel experimental como teórico [5].

El producto final de la intercalación es  $(NH_3)_y(NH_4^+)_xMS_2^{-x}$ , con  $x \sim 0.25$  e  $y \sim 0.75$ , y con  $M=Ti, Nb, Ta$  [18,15]. Esta relación estequiométrica indica una oxidación de una fracción de amoníaco externo al sistema, tal que los electrones son captados por la banda de conducción del material de carácter metálico. Así, se generarían iones amonios que se intercalan junto a

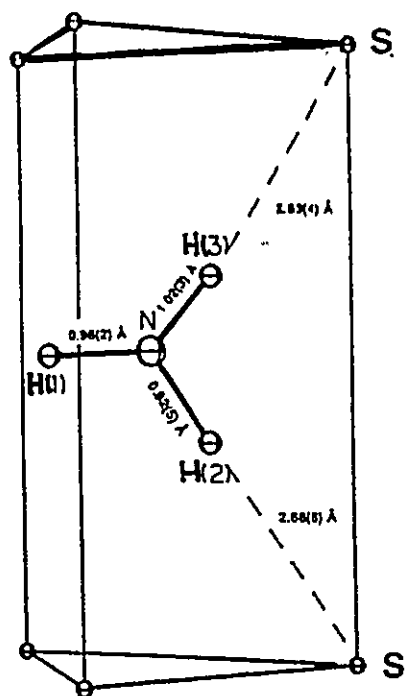
las moléculas de amoníaco. Se establece una transferencia de carga externa al sistema [21].

De acuerdo a observaciones experimentales, el amoníaco y ion amonio ocupan sitios Prismáticos Trigonaes (PT) en el espacio de VdW de la red anfitriona [14,18] (Figura 4.1(a)). En particular, para una red de  $TiS_2$  los sitios PT se generan por un cambio del politipo del material desde 1T a 3Rm. En dicha fase, el amoníaco esta coordinado por dos iones amonios adyacentes [14,16]. Además, se debe añadir el antecedente estructural que el amoníaco presenta una geometría plana distorsionada, con dos de sus Hidrógenos formando puentes de Hidrógeno con los Azufres de las capas de VdW, mientras que un tercer Hidrógeno se halla en el plano medio del Nitrógeno, tal que la molécula se disponga paralela en dicho espacio laminar [14,22,23] (Figura 4.1(b)). No se conoce la ubicación de los hidrogenos del ion Amonio, debido a que presentan un movimiento al azar al interior del espacio de VdW.

Estas observaciones experimentales han tratado de ser racionalizadas desde diferentes puntos de vista. Algunas de ellas son las descritas a continuación. La geometría plana del amoníaco se podría deber a una inversión del tipo "paraguas", con el vector momento dipolar dirigido alternativamente sobre los iones amonios adyacentes [18]. Otra alternativa es que la densidad electrónica del orbital HOMO del amoníaco disminuya por los iones amonios adyacentes, tal de decrecer el carácter enlazante del amoníaco, produciéndose el efecto de planaridad [23]. Por último, una tercera posibilidad es una atracción ion-dipolo entre las especies huéspedes amoníaco-amonio, la cual sería máxima si el eje  $C_3$  del  $NH_3$  se dirige al  $NH_4^+$  (visto como una carga puntual positiva), con una geometría plana distorsionada para el amoníaco



B)



[14].

El modelo iónico descrito arriba es más real que el del tipo covalente. El modelo iónico señala a las interacciones huésped-huésped y huésped-anfitrión como fundamentales para la estabilidad de las especies intercaladas [5]. En particular, se proponen dos tipos de interacciones: Ion-dipolo y puentes de Hidrógenos. Por otro lado, el concepto de transferencia de carga ha sido considerado en estos compuestos debido a la presencia de iones amonios, postulando una transferencia de carga provenientes de una oxidación parcial de las especies intercaladas externamente.

Hay algunos antecedentes experimentales anexos que son necesarios tener presente al momento de proponer modelos moleculares para estas fases intercaladas. Primero, la evidencia experimental ha concluido que la oxidación e intercalación son fenómenos independientes [1,5]. Segundo, la reducción de la red anfitriona favorece la intercalación, y pareciera ser la primera etapa que ocurre antes de la inserción de algún huésped. Tercero, el concepto de complejo de transferencia de carga ha sido reconocido sólo por la presencia de especies iónicas como el ion amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) [14]. Se postula como hipótesis una transferencia de carga por la presencia de especies huéspedes parcialmente oxidadas en la fase del espacio interlaminar.

Nuestro objetivo es proponer una serie de modelos moleculares que se centren sobre el amoníaco intercalado en el Disulfuro de Titanio ( $\text{TiS}_2$ ). El propósito del uso de los modelos moleculares es el estudio de las interacciones amoníaco-red anfitriona y amoníaco-ion amonio, con el fin de establecer la naturaleza de las interacciones moleculares presentes en la intercalación, la transferencia de carga y la geometría del amoníaco huésped.

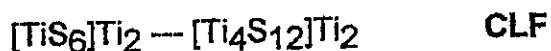
## 4.2 MODELOS MOLECULARES PROPUESTOS PARA SIMULAR LA INTERCALACIÓN DE AMONIACO EN LA RED DE $TiS_2$

Debido a la alta anisotropía de la red anfitriona, no es posible construir las curvas de potencial químico electrónico para la selección del modelo de trabajo adecuado, como fue planteado en el capítulo pasado. Esto se debe a que la red anfitriona  $TiS_2$  cambia desde un polítipo **1T** a uno **3Rm**; este último mantiene la coordinación octaédrica en torno a los Titanios dentro de cada capa laminar. Una capa respecto a la siguiente se encuentra desplazada tal de generar sitios Prismáticos Trigonaes (**PT**). Son estos sitios PT los que alojan a las moléculas huéspedes **[18]**.

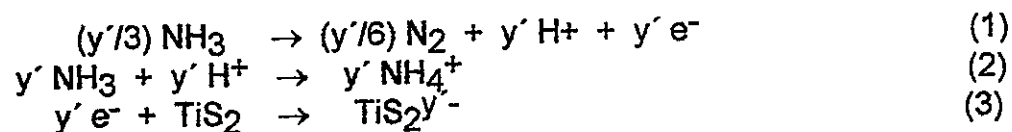
Se simula el sitio prismático trigonal que coordina al amoníaco en el espacio interlaminar de Van der Waals por átomos de Azufre y la presencia de iones adyacentes mediante iones amonio ( $NH_4^+$ ). Como resultado se obtiene la estructura :  $[(NH_4^+)_2(NH_3)Red]^{-2}$ . El tamaño y forma de los modelos moleculares apropiados de la Red quedan definidos en torno a un sitio PT mínimo para el huésped amoníaco.

Se proponen tres modelos moleculares que incrementan en complejidad. No es posible el uso de átomos de Hidrógeno terminales para reducir la carga global del sistema, ya que éstos generan interacciones espurias fuertes con los Hidrógeno del Amoníaco y iones Amonios. Por ello, se usó la aproximación de que por cada un Ti habrá dos S por capa  $[(TiS_2)_x]$  en cada modelo molecular. Esta aproximación ha sido usada en el último tiempo para simular el Oxido de Titanio ( $TiO_2$ ) en el contexto de los modelos moleculares **[24,25]**. Los modelos se caracterizan por disponer de un entorno mínimo local prismático trigonal para el amoníaco intercalado, los cuales se encuentran

representados en las **Figuras 4.1(c)**. Los modelos propuestos son:



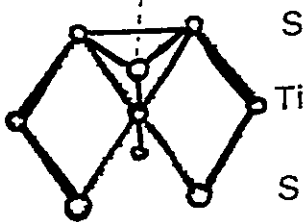
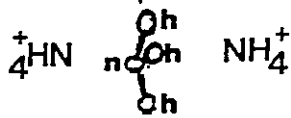
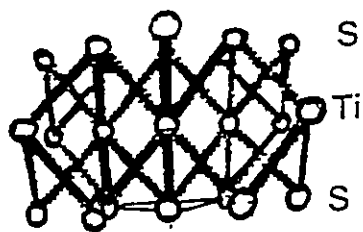
El complejo intercalado que representara al huésped es  $(\text{NH}_3)(\text{NH}_4^+)_2/2e^-$ , donde se añaden dos electrones provenientes de la oxidación externa del amoníaco. Las Reacciones involucradas son :



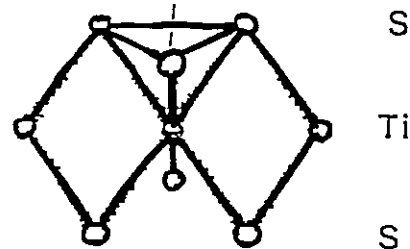
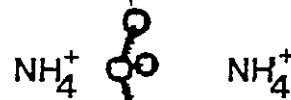
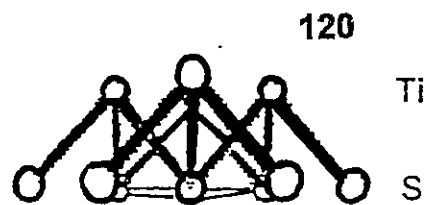
Como fue mencionado, el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) se ubica en el sitio prismático trigonal en el espacio laminar de VdW (**Figura 4.1**). Adyacentes a este huésped se disponen dos iones amonios [14,18]. En la construcción de cada uno de los modelos se utilizó una geometría experimental [18]. Al no conocer la ubicación de los Hidrógeno del ion Amonio, suponemos dos de tales átomos (H) interaccionando con los Azufre y los dos restantes en el plano del Nitrógeno.

El método de cálculo usado es el **INDO**, versión **INDO/s** para la descripción de las propiedades electrónicas y el **INDO/1** para diferencias energéticas totales. Posteriormente se discutirán modelos moleculares de tamaño mayor para el  $\text{TiS}_2$  insertado con Amoníaco usando el método **EHT**.

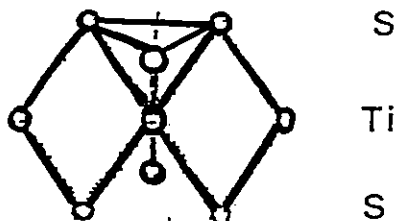
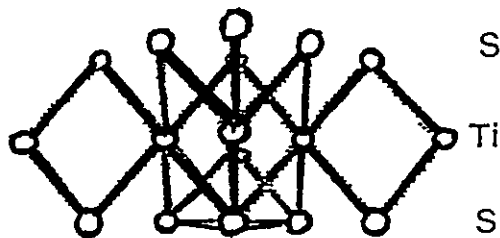
c)



CLA



CLB



CLF



### 4.3 RESULTADOS DE LOS MODELOS MOLECULARES DEL AMONIACO INTERCALADO

#### 4.3.A ESTADO DE REFERENCIA. GEOMETRÍA DEL AMONIACO

Trataremos de establecer si el amoníaco se encuentra paralelo o perpendicular con respecto a las capas, dentro del espacio de VdW. Para ello, se estudia el estado hipotético del amoníaco tetraédrico  $[\text{NH}_3\text{T}]$  (distancia N-H= 1.03 Å y ángulo  $\langle\text{HNH}\rangle = 107.5^\circ$ , estándar) usando el modelo molecular CLF, con y sin presencia de  $\text{NH}_4^+$  adyacentes [8-10]. La atención se dirige al HOMO del amoníaco, ya que de acuerdo al modelo covalente, es este estado el que debe jugar un rol prioritario. Es el estado dador de carga hipotético. La Figura 4.2(a) describe los orbitales moleculares del amoníaco tetraédrico  $[\text{NH}_3\text{T}]$  en INDO/s para una fase gaseosa (sin intercalar), siendo este el estado de referencia para dicha molécula. El Amoníaco  $[\text{NH}_3\text{T}]$  se ubica en el espacio de VdW con máxima interacción (mínima energía) respecto a los Azufres. Para la disposición paralela, dos de los Hidrógenos del Amoníaco interactúan con los S(VdW), mientras que el tercero queda en el plano medio del Nitrógeno (Figura 4.1). Para la disposición perpendicular, el Nitrógeno se dirige a la capa de S(VdW) en línea con el Titanio, así los Hidrógenos interactúan con los Azufres (VdW) de la capa superior.

Como nuestro interés recae en la estructura electrónica del sistema, usamos el concepto de Densidad de Estados (DOS) y de Densidad de Estados local sobre el amoníaco intercalado. Se usa un ancho de Banda  $\delta$  de 0.5 eV en todos los resultados mostrados a continuación.

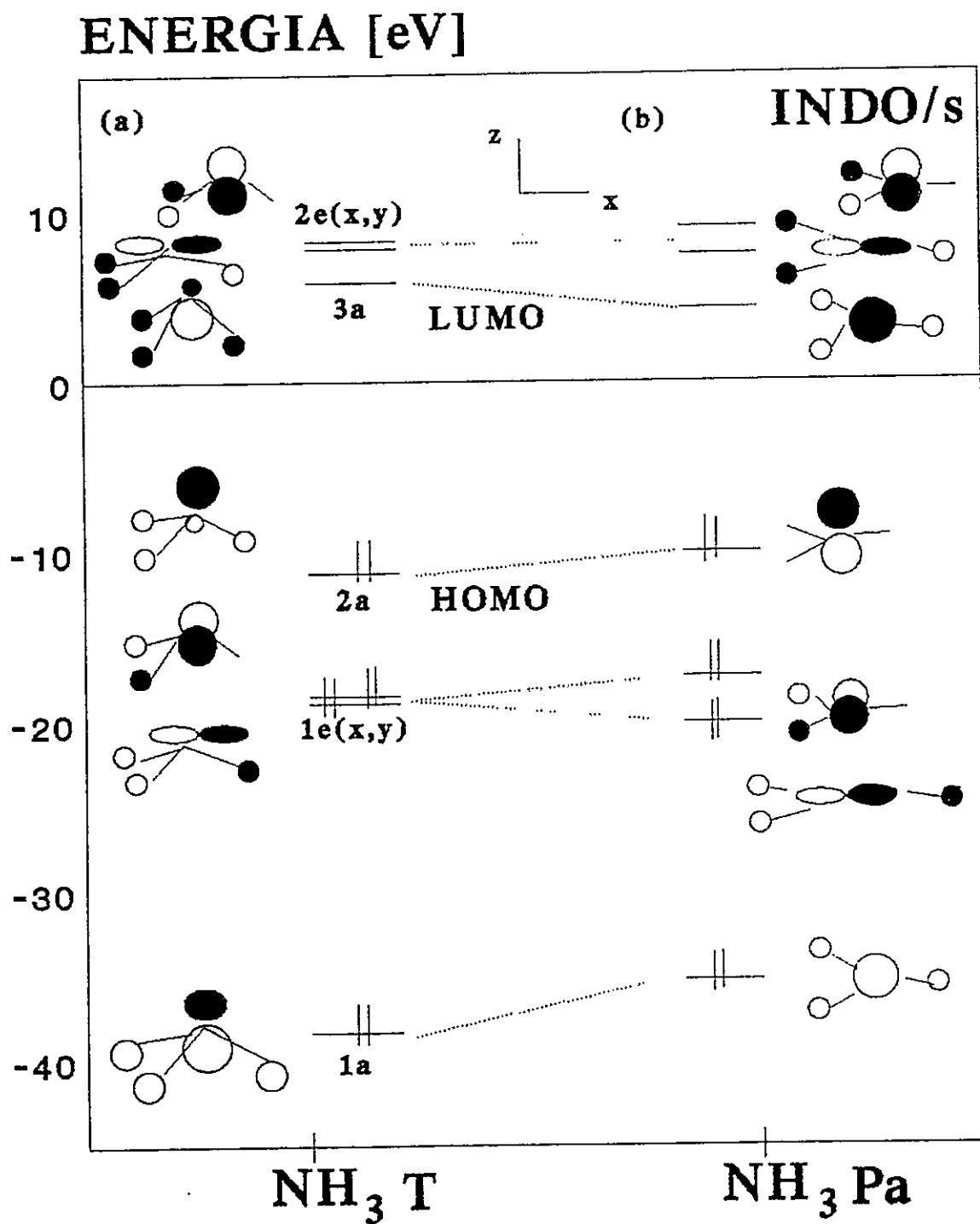


Figura 4.2 : Diagrama OM Amoníaco T y Pa INDO/s

### **I) Intercalación de amoníaco tetraédrico en CLF sin $\text{NH}_4^+$ :**

El DOS del modelo y DOS local del  $\text{NH}_3\text{T}$ , para posiciones paralelo y perpendicular, generan resultados semejantes. Esta situación se describe en las Figuras 4.3(a) y 4.3(b). Si nos centramos en la banda  $2a_1$  (HOMO del amoníaco); la cual surge al interior de la banda de valencia del sistema ( $3p(\text{S})$ ), no se observa interacción con el orbital  $d_{z^2}$  del Ti (banda conducción). Además, esta banda presenta un carácter no enlazante con respecto al modelo molecular y sus entornos próximos.

Los niveles ocupados de energía del amoníaco en el modelo no son cambiados significativamente respecto al amoníaco libre, como se aprecia en la Figura 4.4(a).

### **II) Intercalación de amoníaco tetraédrico en CLF con $2\text{NH}_4^+/2e^-$ :**

Para las dos disposiciones espaciales del amoníaco se presentan cambios de sus bandas de energías, desplazados a regiones más estables (los niveles son estabilizados). Las bandas de valencia y conducción del modelo molecular CLF  $3p(\text{S})/3d(\text{Ti})$  se solapan, como se muestra en las Figuras 4.5(a) y 4.5(b). En cuanto al orbital  $2a_1$  (HOMO  $\text{NH}_3\text{T}$ ), este se desplaza, pero sufriendo deslocalización, lo que indica podría deberse a interacciones que se establecen con la banda  $3p(\text{S})$  (de carácter azufre). En la Figura 4.4(b) se describe el corrimiento de los niveles ocupados del amoníaco tetraédrico paralelo y perpendicular en el modelo CLF coordinado por dos iones amonios.

## CLF NH<sub>3</sub> PARALELO

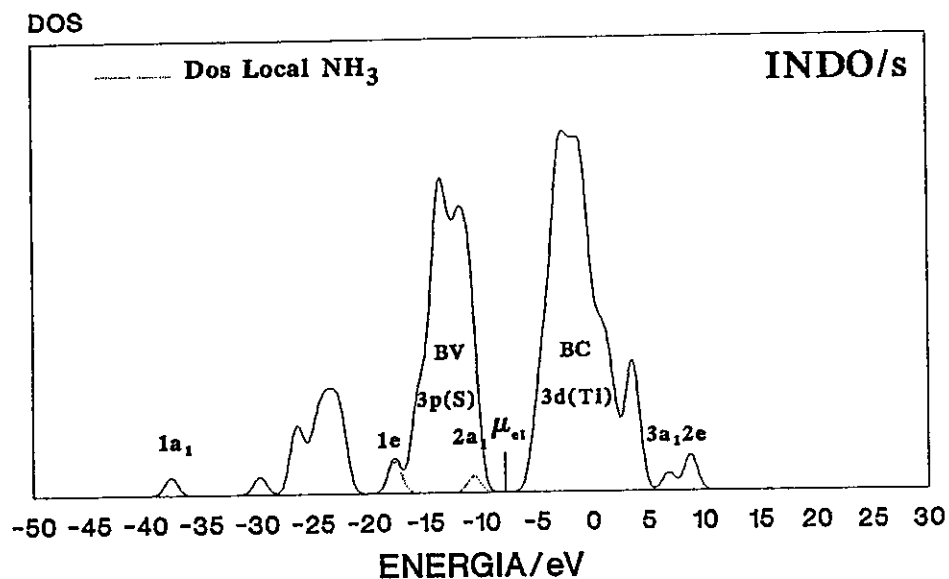


Figura 4.3(a) : Densidad de Estados Modelo CLF Amoníaco Paralelo.

Fe

## CLF NH<sub>3</sub> PERPENDICULAR

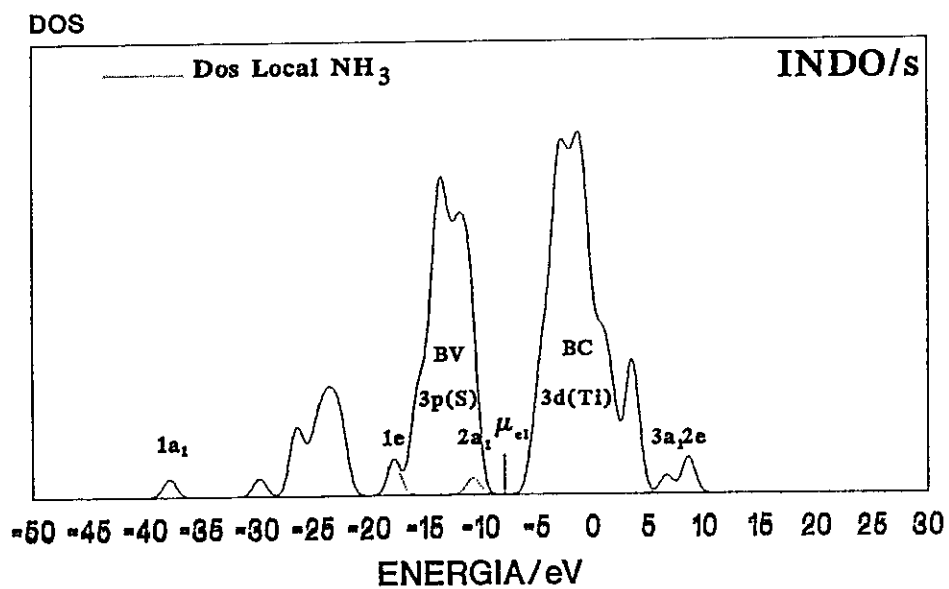


Figura 4.3(b) : Densidad de Estados Modelo CLF Amoníaco Perpendicular.

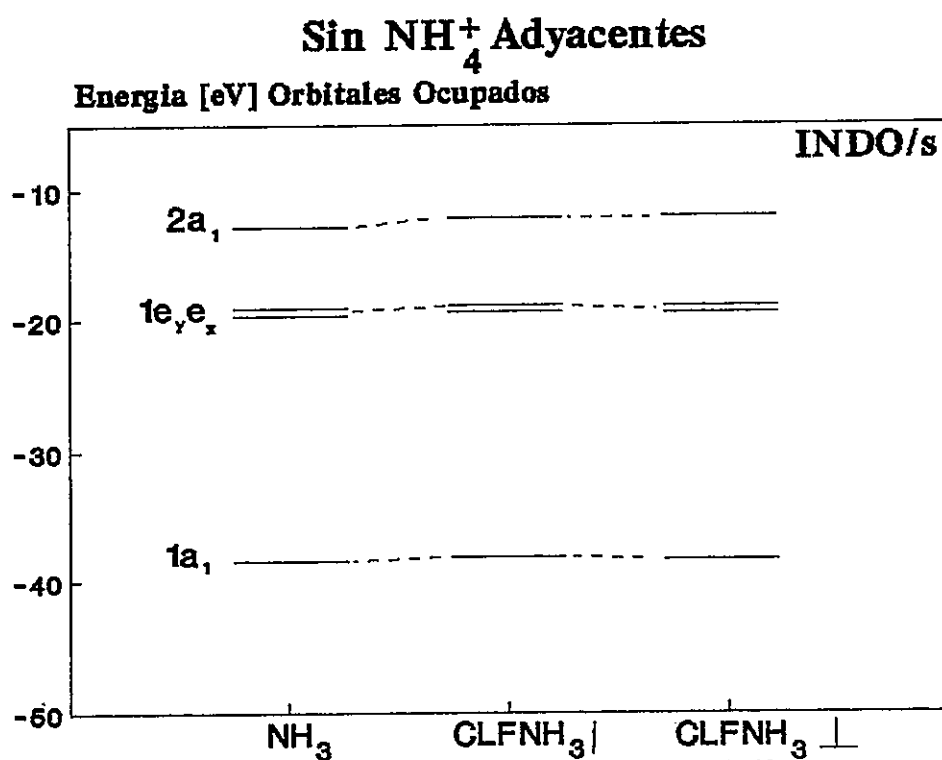


Figura 4.4(a) : Energía OM Ocupados Amoníaco en Modelo CLF.

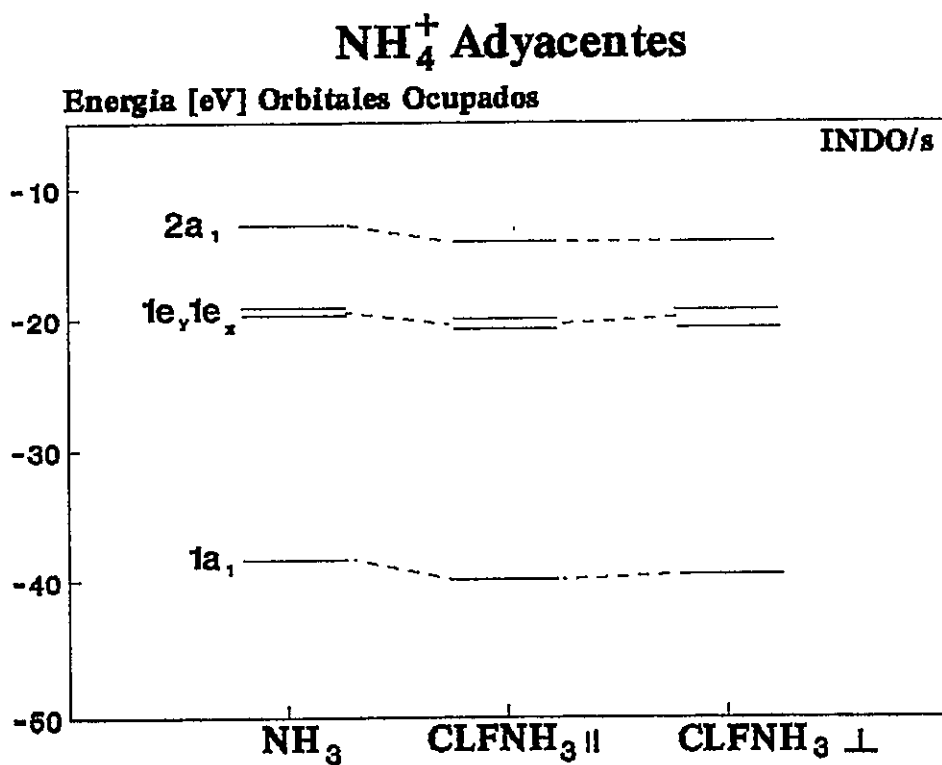


Figura 4.4(b) : Energía OM Ocupados Amoníaco Insertado.

## CLF NH<sub>3</sub> PARALELO CON NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

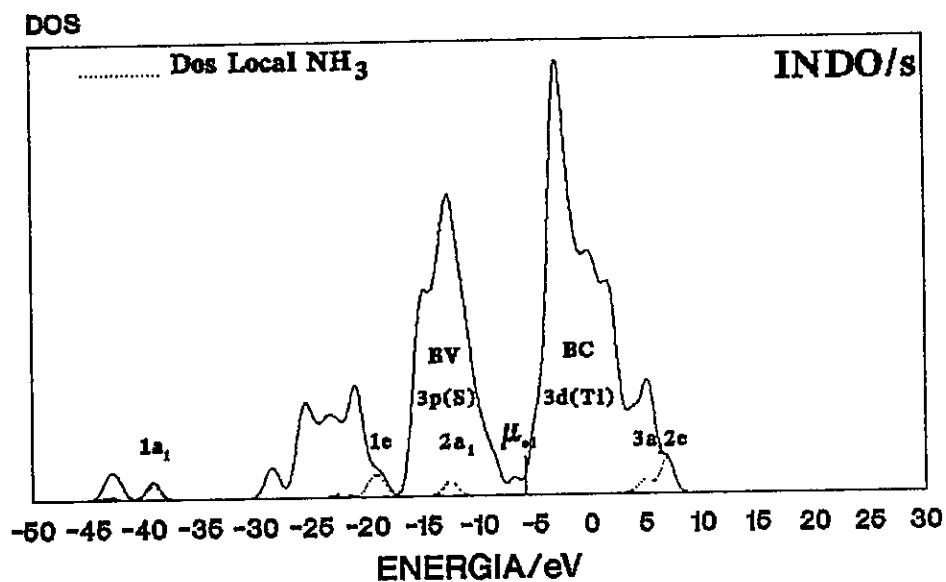


Figura 4.5(a) : Densidad de Estados Modelo CLF NH<sub>3</sub>, T Paralelo Con Ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

## CLF NH<sub>3</sub> PERPENDICULAR NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

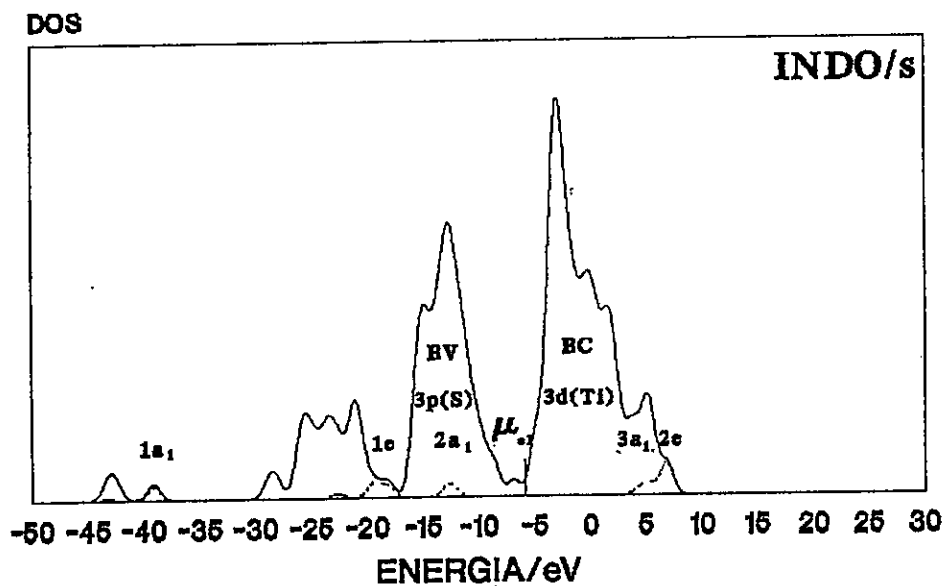


Figura 4.5(b) : Densidad de Estados Modelo CLF NH<sub>3</sub>, T Perpendicular Con NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

La interacción entre las bandas  $2a_1$  con  $3p(S)$ , genera niveles enlazantes poblados, a energías más estables asociados al amoníaco; mientras que los niveles antienlazantes menos estables de carácter Azufre tienden a solaparse con la banda del Ti. El potencial químico electrónico se desplaza hacia la banda del Ti (Banda de Conducción), indicando la dirección de la transferencia de carga.

Los iones  $NH_4^+$  sólo actúan como cargas puntuales, ya que no están presentes en ninguno de los niveles de relevancia, y además el orden de enlace con el amoníaco es de una magnitud pequeña ( $\sim 0.02$ ), lo cual sugiere una interacción del tipo electrostático. Además, el orden de enlace  $NH_3-Ti$  es lo suficientemente pequeño para sostener que no existe un solapamiento efectivo entre ambas especies. En la **Tabla 4.1** se describe el análisis de Mulliken tanto para el amoníaco tetraédrico paralelo como aquel con la geometría experimental (plano) en el espacio de VdW. A partir de ellos, se demuestra que el amoníaco en sus diferentes disposiciones, no produce una transferencia de carga al anfitrión. Resultados análogos también se obtuvieron para los modelos **CLB** y **CLA**.

Desde un punto de vista de la energía total, se establece que la posición paralela del amoníaco es favorecida respecto a la posición perpendicular sin amonio; tal situación se repite para los sistemas con iones amonios adyacente (**Tabla 4.2**). Es indiscutible que la presencia de los iones amonios juega un papel relevante, tanto en la posición del amoníaco intercalado en el proceso de transferencia de carga.

ANALISIS POBLACIONAL DE MULLIKEN  
 MODELO MOLECULAR CLF CON IONES AMONIOS ADYACENTES

	Sin NH3	NH3T	NH3Pa
N S	-	1.684041	1.496937
N P(X)	-	1.400559	1.978306
N P(Y)	-	1.329292	1.018073
N P(Z)	-	1.101909	1.072536
H S	-	.833761	.802854
H S	-	.828856	.802245
H S	-	.807183	.816915
Ti S	.328836	.333598	.333239
Ti P(X)	.305009	.305734	.305699
Ti P(Y)	.191333	.197453	.196853
Ti P(Z)	.184047	.185491	.185386
Ti D(Z2)	.228785	.230935	.231523
Ti D(X2-Y2)	.412915	.414096	.414238
Ti D(XY)	.426199	.426914	.427467
Ti D(XZ)	.630819	.628520	.628791
Ti D(YZ)	.586982	.589842	.589777
Ti S	.300546	.349826	.349649
Ti P(X)	.241341	.265841	.266313
Ti P(Y)	.160357	.222481	.221350
Ti P(Z)	.133428	.176293	.175831
Ti D(Z2)	.161481	.161448	.161460
Ti D(X2-Y2)	.314944	.318311	.318268
Ti D(XY)	.325258	.315047	.315368
Ti D(XZ)	.490349	.471447	.472170
Ti D(YZ)	.465982	.470891	.470564
Ti S	.300546	.350224	.349649
Ti P(X)	.241341	.266343	.266313
Ti P(Y)	.160357	.222415	.221350
Ti P(Z)	.133428	.176354	.175831
Ti D(Z2)	.161481	.161521	.161460
Ti D(X2-Y2)	.314944	.318394	.318268
Ti D(XY)	.325258	.315157	.315368
Ti D(XZ)	.490349	.471591	.472170
Ti D(YZ)	.465982	.470780	.470564
S S	2.113168	2.113944	2.113985
S P(X)	1.952487	1.955271	1.955624
S P(Y)	1.658420	1.667732	1.669213
S P(Z)	1.795048	1.797726	1.794769
S S	2.148568	2.151656	2.152036
S P(X)	1.504252	1.521527	1.523057
S P(Y)	1.793476	1.803736	1.804524
S P(Z)	1.679018	1.689299	1.689493
S S	2.148568	2.151949	2.152036
S P(X)	1.504252	1.524338	1.523057
S P(Y)	1.793476	1.805063	1.804524
S P(Z)	1.679018	1.690800	1.689493

Tabla 4.1(a)



TIPO DE ATOMO	CARGA FORMAL		
	Sin NH3	NH3T	NH3Pa
N	-	-.516	-.566
H	-	.166	.197
H	-	.171	.198
H	-	.193	.183
2NH4	-	.987	0.987
Ti	.705	.687	.687
Ti	1.406	1.248	1.249
Ti	1.406	1.247	1.249
VdW S	-1.519	-1.535	-1.534
VdW S	-1.125	-1.166	-1.169
VdW S	-1.125	-1.172	-1.169

TABLA 4.1(b)

INDO/1

$\Delta E_{\text{Total}} (\text{NH}_3\text{Perpendicular} - \text{NH}_3\text{Paralelo}) \text{ Kcal/Mol}$

<u>Modelo Molecular</u>	<u>Sin NH<sub>4</sub><sup>+</sup></u>	<u>Con NH<sub>4</sub><sup>+</sup></u>
Clf	11.73	9.23
Cla	28.23	11.15
Clb	33.5	31.09

Tabla 4.2

### 4.3.B GEOMETRÍA OBSERVADA DEL AMONIACO INTERCALADO

Se hace uso de la geometría del amoníaco plano  $[\text{NH}_3\text{Pa}]$  observado experimentalmente en la fase intercalada en los modelos moleculares propuestos con iones amonio adyacentes, en particular, se usa la geometría del sistema descrita en la **Tabla 4.3**, medida por Difracción Neutrónica a  $12^\circ\text{K}$  [14] (**Figura 4.1(b)**).

Al igual que la sección anterior, se realiza el análisis de la Densidad de Estados total y local sobre el amoníaco plano insertado en los modelos moleculares. En particular nos centramos sobre el modelo **CLF**, ya que es el que produce una mayor estabilidad al huésped. Los resultados mantienen la misma tendencia para los dos restantes modelos (**CLA** y **CLB**). La **Figura 4.2(b)** describe los orbitales moleculares del amoníaco plano  $[\text{NH}_3\text{Pa}]$  experimental en **INDO/s** para una fase gaseosa (sin intercalar). Este sistema es usado como estado de referencia.

La presencia de iones amonios adyacentes es necesaria, ya que permite estabilizar los orbitales moleculares del amoníaco plano de manera análoga a la encontrada para la situación tetraédrica del huésped. Se observa esta situación en la **DOS** descrita en las **Figuras 4.6(a)** y **4.6(b)**, en presencia y ausencia de amonios adyacentes. En la **Figura 4.7** se describen los cambios de los orbitales ocupados del  $\text{NH}_3\text{Pa}$ . En particular se debe hacer notar el reemplazo de los iones amonios por cargas puntuales (**CT**), las cuales generan un efecto análogo a las especies iónicas moleculares.

## Geometria NH<sub>3</sub> Experimental

<u>Parametros</u>	<u>Valor</u>
Ti-Ti	3.4022 Å
Ti-S	2.4300
S-S	3.4022
N-H(1)	0.9900
N-H(2)	1.0800
N-H(3)	1.1000
H(2)--S	2.4400
H(3)--S	2.5500
H(1)-H(2)	1.9100
H(1)-H(3)	1.7000
H(2)-H(3)	1.8300
H(1)-N-H(2)	136°
H(1)-N-H(3)	109°
H(2)-N-H(3)	115°

Tabla 4.3

## CLF NH<sub>3</sub> Planar Asimetrico (PA)

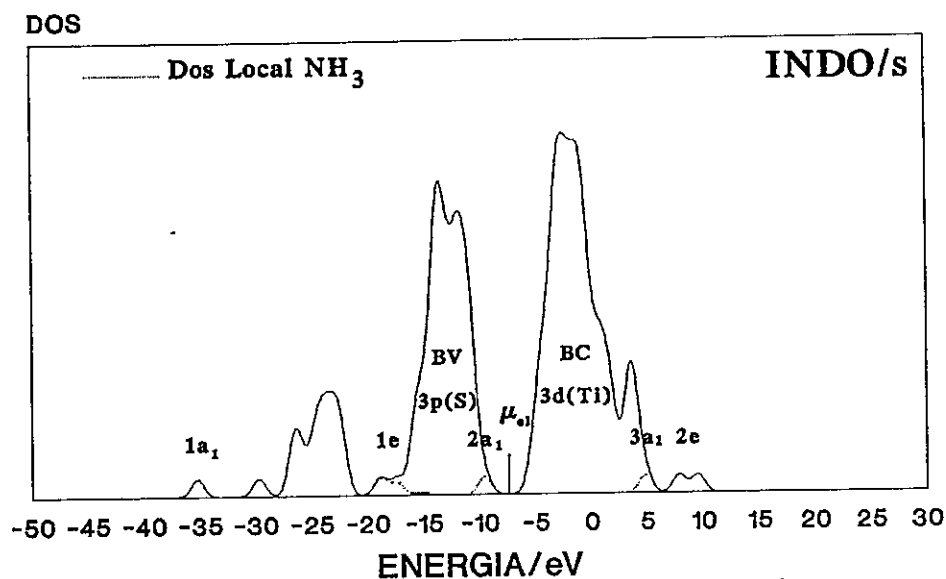


Figura 4.6(a) : Densidad de Estados Modelo CLF NH<sub>3</sub> Pa Sin NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

## CLF NH<sub>3</sub>(Pa) Con NH<sub>4</sub><sup>+</sup> Adyacentes

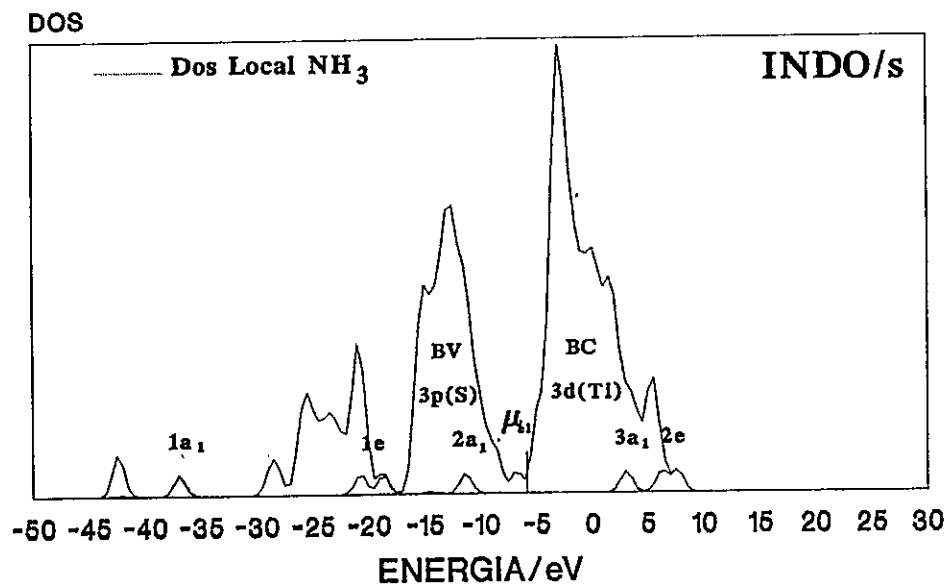


Figura 4.6(b) : Densidad de Estados Modelo CLF NH<sub>3</sub> Pa Con NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

# Energía [eV] Orbitales Ocupados

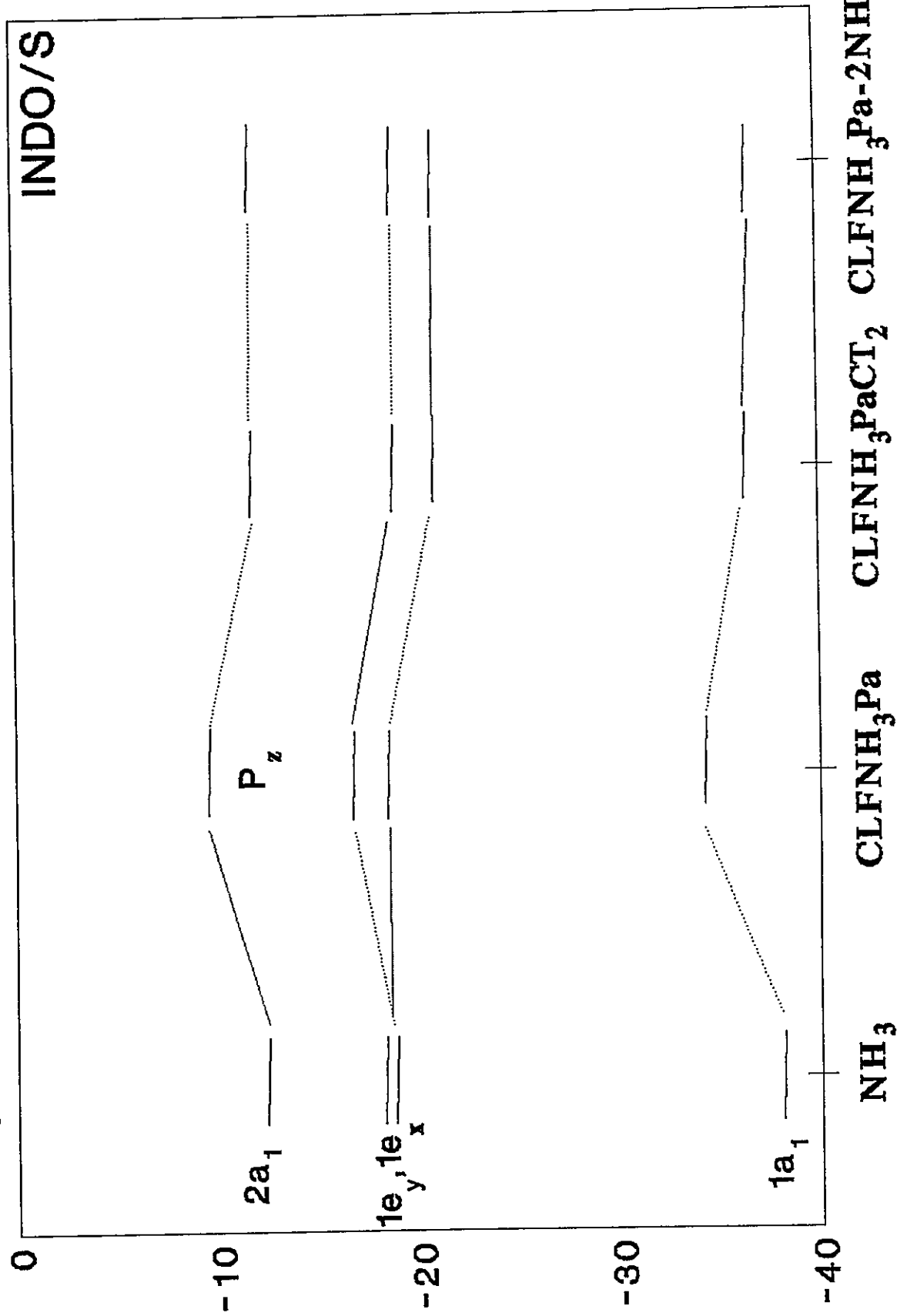


Figura 4.7 : Energía OM Ocupados Amoníaco Pa Insertado.

Las bandas de valencia y conducción del modelo molecular CLF se solapan 3p(S)/3d(Ti), encontrándose el potencial químico electrónico entre ambas. En cuanto al orbital  $2a_1$  (HOMO  $\text{NH}_3\text{Pa}$ ), éste se encuentra estabilizado, pero sufriendo deslocalización, lo que indica posibles interacciones orbitales. Estas últimas, se establecen con la banda 3p(S) (de carácter Azufre) en mayor medida, no existiendo presencia de orbitales de los Titanios en ninguna de las capas laminares. La **Tabla 4.1** muestra para el Amoníaco Plano ( $\text{NH}_3\text{Pa}$ ) su población de Mulliken, observándose que el Amoníaco no produce una transferencia de carga a la Banda de Conducción del anfitrión.

La interacción entre la banda  $2a_1$  con 3p(S), genera niveles enlazantes poblados a energías más estables de carácter del huésped amoníaco; mientras que los niveles antienlazantes menos estables de carácter Azufre, tienden a solaparse con la banda del Ti. Esta situación se hace compleja, por lo cual es necesario analizarla desde la óptica de la teoría de interacciones orbitales entre una molécula y las bandas del material. Esto se discute en la sección **4.4**.

#### 4.3.C EFECTO DEL ENTORNO LOCAL SOBRE LA INVERSIÓN DE SIMETRÍA DESDE EL AMONIACO TETRAÉDRICO (HIPOTÉTICO) AL AMONIACO PLANO (EXPERIMENTAL)

En una aproximación al problema, se estudió el cambio energético al pasar desde una geometría tetraédrica hipotética  $[\text{NH}_3\text{T}]$  a la geometría plana  $[\text{NH}_3\text{Pa}]$  para los tres modelos moleculares propuestos. En la literatura de orbitales moleculares se ha propuesto, el uso de los diagramas de Walsh, los cuales establecen una relación entre la diferencia de energía de los orbitales **HOMO** del reactante y del estado de transición [26-28]. Si para nuestro sistema molecular identificamos al amoníaco tetraédrico ( $\text{NH}_3\text{T}$ ) como el reactante de referencia y al amoníaco plano ( $\text{NH}_3\text{Pa}$ ) como el estado de transición, la relación empírica entre sus orbitales más altos ocupados en cada modelo molecular es del tipo,

$$E_{\text{inv.}} \propto e(\text{HOMO NH}_3\text{Pa}) - e(\text{HOMO NH}_3\text{T}) \quad (4.1)$$

Se observa que dicha barrera baja al pasar desde una fase gaseosa al interior de cualquier modelo molecular, existiendo una relación lineal entre el cambio de energía total y la energía del orbital **HOMO** del amoníaco (**INDO**). Esto se muestra en la **Tabla 4.4** y **Figura 4.8**. Del mismo modelo, cuando se realiza la gráfica de la diferencia entre los **HOMO** respecto a los modelos, se mantiene una relación lineal (**Figura 4.9**). Los modelos moleculares usados incluyen el efecto de los iones amonios adyacentes, ya que como se demostró

Modelo	$\Delta$ HOMO [Pa-T]	$\Delta$ E Total [Pa-T]
Fase Gas	27.68 Kcal/Mol	119.45 Kcal/Mol
CLB	26.06	77.75
CLA	25.40	32.76
CLF	23.06	18.71

Tabla 4.4 : Diferencia de Energía Total y HOMO  $\text{NH}_3$  Pa-T en Modelos.

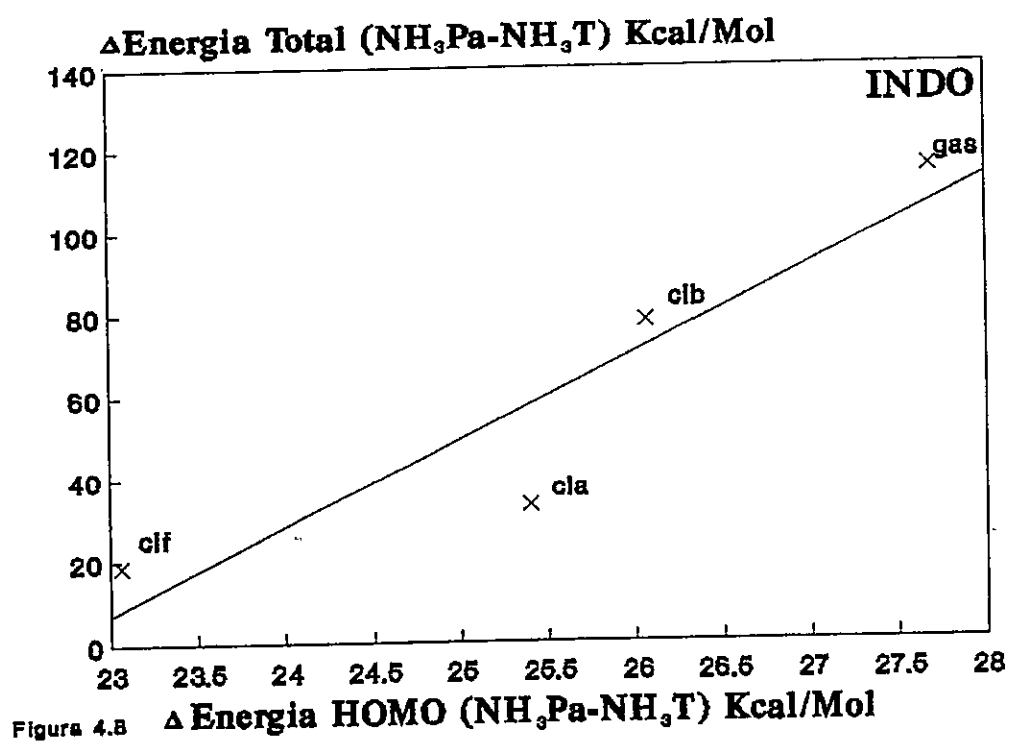


Figura 4.8



# Modelos Moleculares con $\text{NH}_4^+$ Adyacentes

$\Delta$  Energía HOMO  $2a_1(\text{NH}_3\text{Pa} - \text{NH}_3\text{T})$  Kcal/Mol

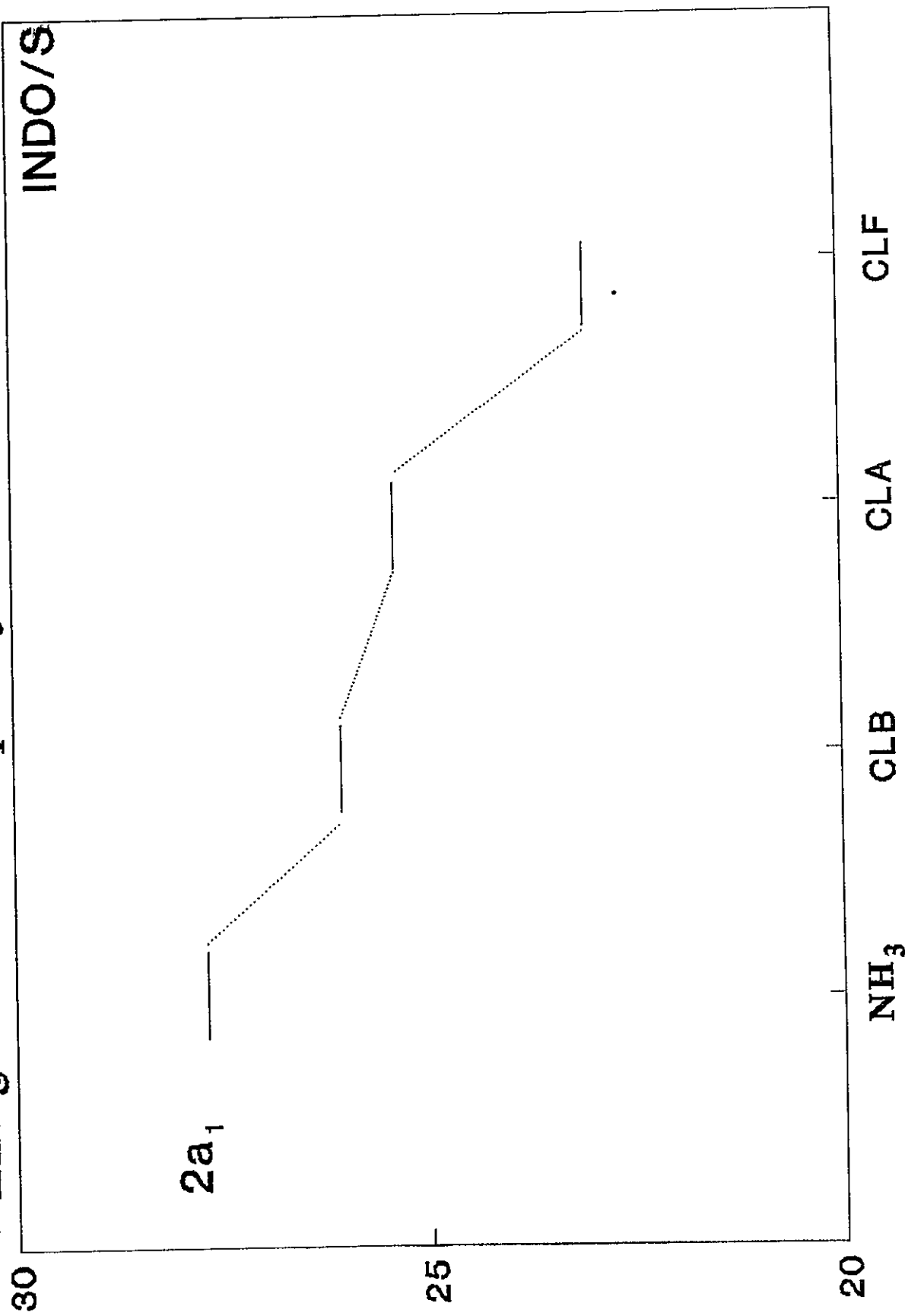


Figura 4.9

a través de la **DOS**, son fundamentales en la estabilización del amoníaco huésped. El corrimiento del **HOMO** para ambos amoniacos por separado se describe en las **Figuras 4.10(a) y 4.10(b)**.

Otro punto de vista para analizar la estabilidad relativa del amoníaco tetraédrico respecto del plano es el uso del concepto de **dureza (n)** [29-31] (**Capítulo 2**), usando la ecuación **2.12**. En el esquema de la **TOM**, la dureza se ha definido como,

$$n \equiv \frac{e(\text{HOMO}) - e(\text{LUMO})}{2}$$

La dureza (**n**) es la media entre la energía del **HOMO** y el **LUMO** de la especie en cuestión. Usando esta expresión para el amoníaco en los diferentes modelos moleculares propuestos con iones amonios adyacentes, generamos la dureza relativa ( $\Delta n$ ) al ir desde el amoníaco tetraédrico (hipotético) a uno plano (experimental). Se encuentra una relación que se incrementa exponencialmente con la diferencia de energía total. Así mientras mejor se encuentre representado el entorno local del amoníaco, menor será la diferencia de dureza (**Figura 4.11(a)**). Se puede extrapolar que en el sólido real la dureza relativa será mínima, facilitando el cambio de simetría para el amoníaco. Por otro lado, se encuentra una relación lineal con el la diferencia energética de los **HOMO** y los tipos de modelos moleculares (**Figuras 4.11(b,c)**).

**Modelo Molecular con  $\text{NH}_4^+$  Adyacentes**  
**Energia [eV] Orbital HOMO  $\text{NH}_3\text{T}$**

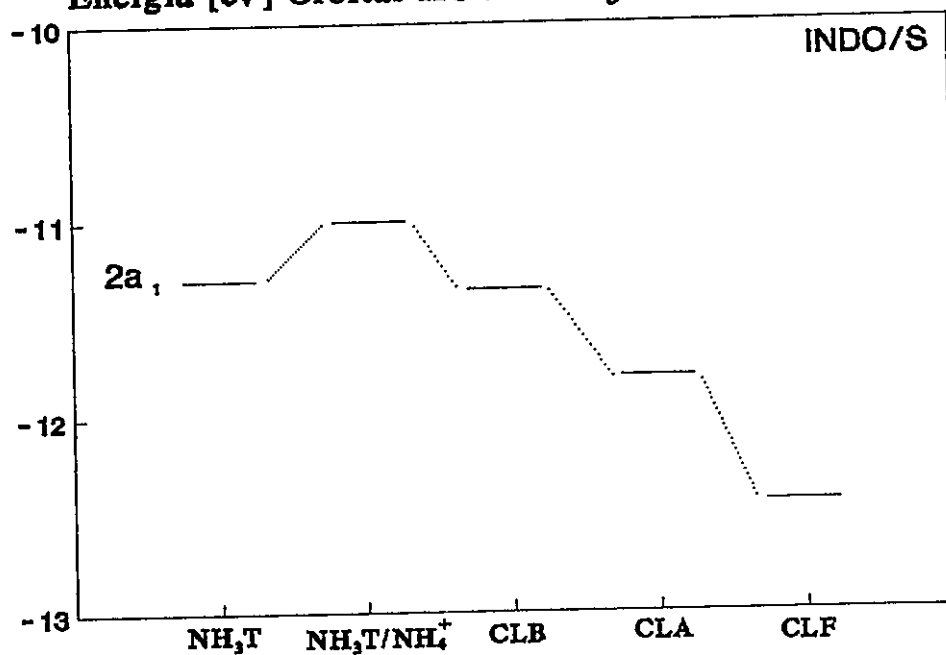


Figura 4.10(a)

**Modelo Molecular Con  $\text{NH}_4^+$  Adyacentes**  
**Energia [eV] Orbital HOMO  $\text{NH}_3\text{Pa}$**

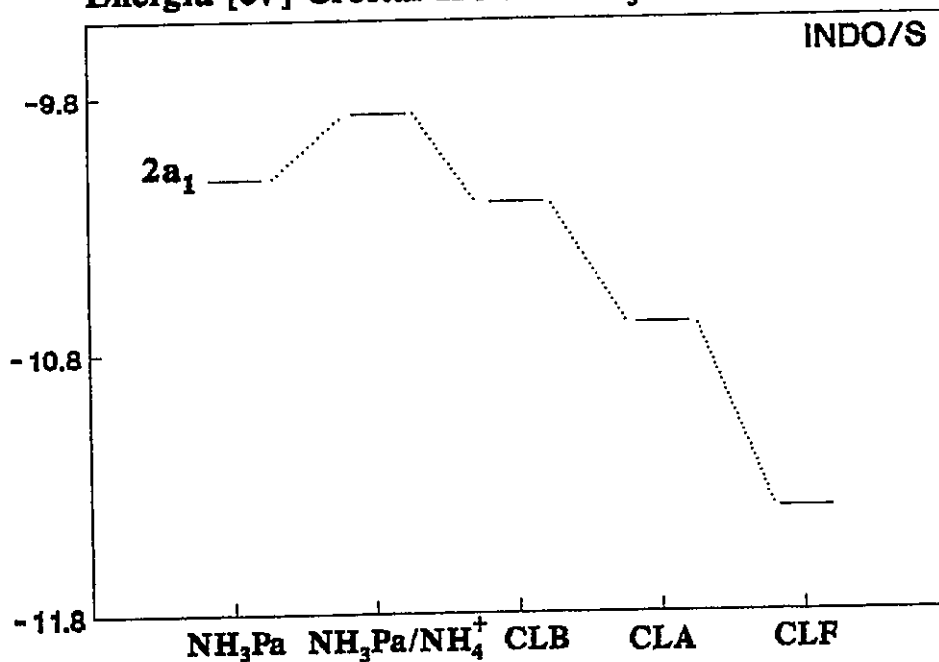


Figura 4.10(b)

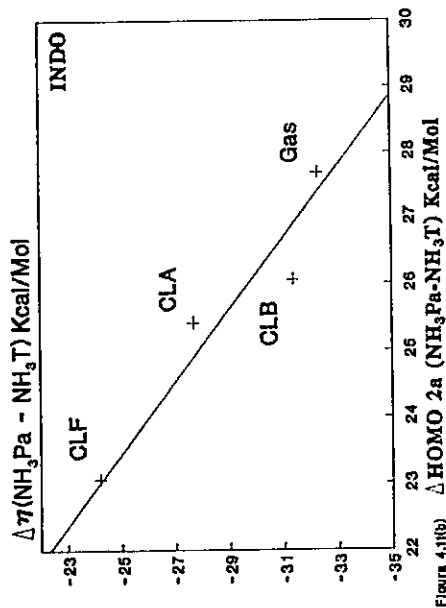


Figure 4.11(b)

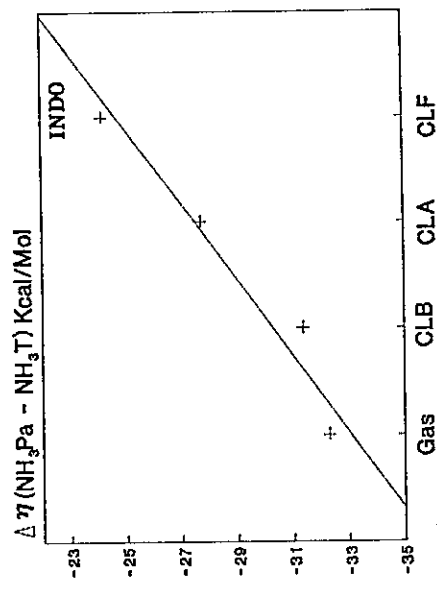


Figure 4.11(c)

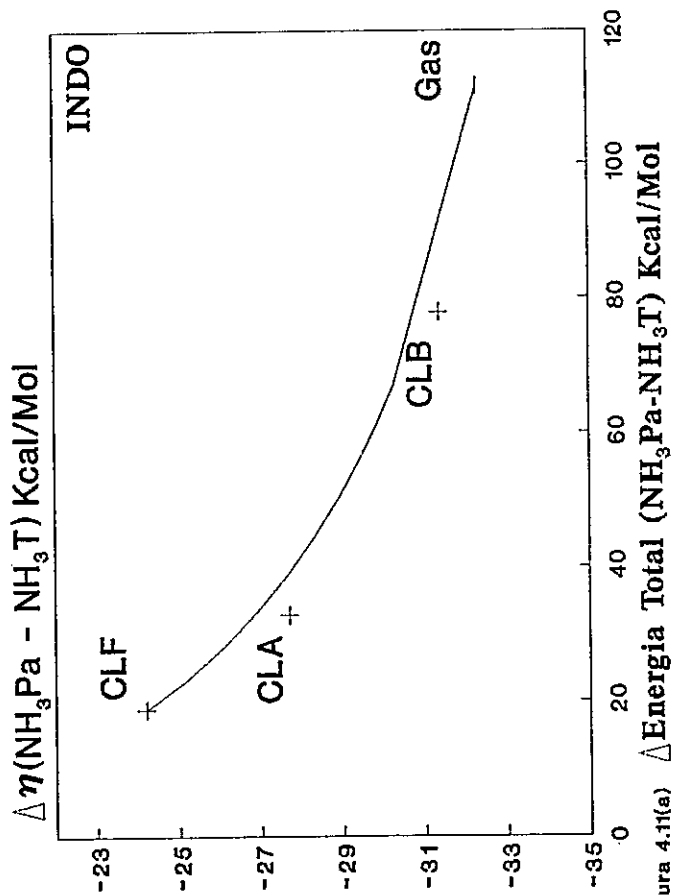


Figure 4.11(e)

Podemos usar el **Principio de Máxima Dureza [31-33]** desarrollado por Pearson y Parr para dar una interpretación a las curvas descritas en la **Figura 4.11**. Este Principio establece que una molécula es dura si tiene una diferencia **HOMO-LUMO** grande, y por el contrario, es blanda si dicha diferencia es pequeña. Los sistemas siempre evolucionan de manera de alcanzar una máxima dureza (mínima polarizabilidad), pues así serán más estables. En particular, la gráfica de la dureza relativa con el cambio de energía total, muestra que mientras menor es la diferencia entre las geometrías del amoníaco (más baja es la barrera) menor es la dureza relativa, el amoníaco tetraédrico se hace más blando, por tanto más polarizable. Esto permite señalar que el cambio de inversión de simetría es facilitado por el modelo molecular y su entorno local próximo.

Por otro lado, la variación de la energía de los **HOMO** como la dureza relativa, indican que la fase condensada del sólido juega a favor de una disminución de la barrera en la geometría del amoníaco, pero ninguno de nuestros modelos logró generar un amoníaco plano más estable que el tetraédrico hipotético. Estos resultados permiten establecer una tendencia a facilitar el cambio de simetría al existir una barrera de energía menor.

Esto puede ser explicado por el hecho que experimentalmente el amoníaco genera el efecto "**paragua**" [14,18], es decir, que invierta su geometría desde un ion amonio al próximo adyacente, pasando por un estado de transición plano. De este modo, la espectroscopia de Difracción Neutrónica produce un resultado promedio, tal de observar una geometría plana virtual.

El posible efecto "**paragua**" descrito arriba, se puede ver acentuado si consideramos el hecho que el Hidrógeno del Amoníaco que cae en el plano

medio del nitrógeno, produce una interacción repulsiva con los iones Amonios adyacentes (carga puntual positiva), produciendo una inversión de simetría la cual se ve facilitada por un estado de transición de geometría plana más estable en la fase condensada (modelos moleculares) que en el vacío.

A este nivel, es posible señalar que el carácter de las interacciones huésped-huésped :  $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$  son del tipo electrostático estabilizante. La distancia entre ambas especies es  $\sim 3.41 \text{ \AA}$ . El reemplazo de los iones amonios por cargas puntuales de magnitud +1, produjo los mismos resultados en estabilización de los orbitales moleculares del amoníaco en sus diferentes geometrías. Esto se muestra en la **Figura 4.7** para el amoníaco plano. Los resultados sugieren que la interacción huésped-huésped es del tipo **ion-dipolo**.

Las interacciones vía puentes de hidrógeno con los Azufres del sitio prismático trigonal son débiles de acuerdo a los resultados experimentales. Esto se manifiesta en los modelos moleculares; ya que el amoníaco intercalado sin iones amonio adyacentes no presenta una disposición espacial preferente en el espacio de VdW, la cual se acentúa sólo bajo el campo electrostático inducido por los iones amonios adyacentes.

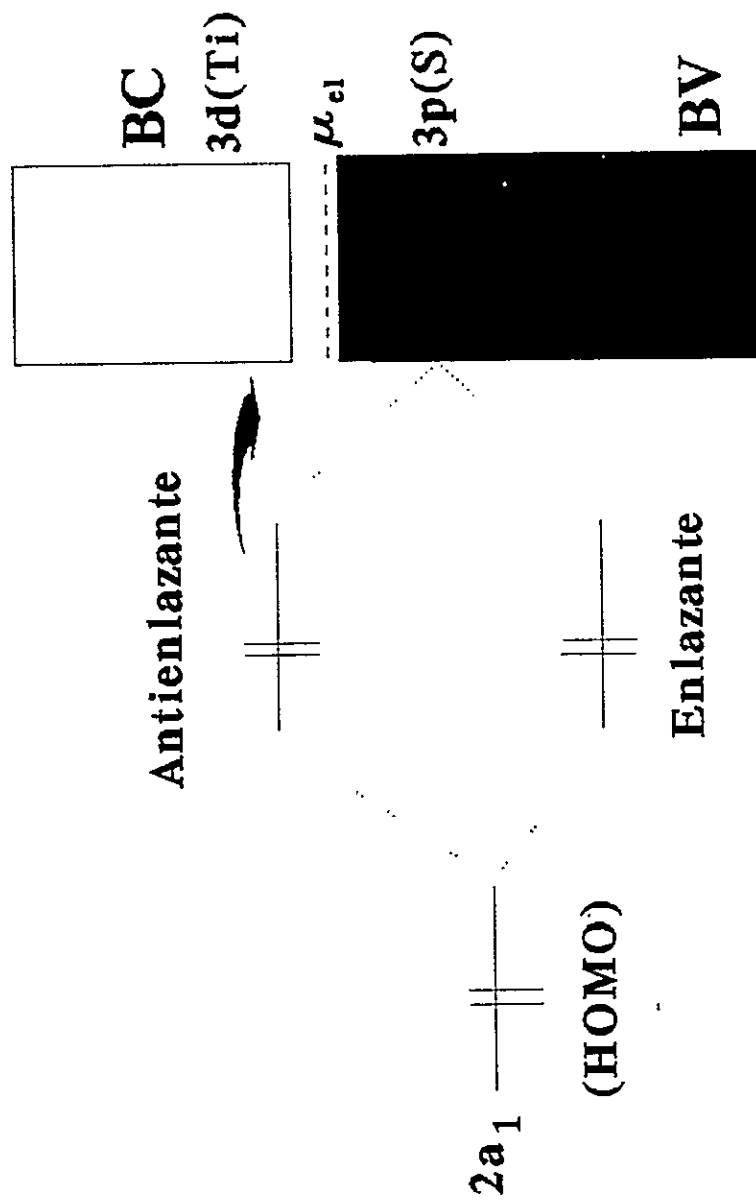
#### 4.4 MODELO TEÓRICO PARA INTERCALACIÓN DEL AMONIACO EN REDES LAMINARES DE DICALCOGENUROS DE METALES DE TRANSICIÓN.

Es necesario buscar una explicación al efecto de solapamiento entre las bandas de valencia  $3p(S)$  con la banda de conducción  $3d(Ti)$  en presencia del huésped  $(NH_3)(NH_4^+)_2/2e^-$ . Como fue mencionado, este recubrimiento surge por las interacciones entre el orbital  $2a_1$  (**HOMO**) del  $NH_3$  (T-Pa) con la banda  $3p(S)$ . Es el estado anti-enlazante de tal interacción el que se encuentra muy próximo a la banda de conducción. Estos resultados podrían ser interpretados vía interacciones orbitales (huésped) con bandas (anfitrión) [34-36]. De inmediato surgen dos preguntas : ¿Cual es la naturaleza de la interacción propuesta? y ¿Cual es el mecanismo que lleva a la estabilización del huésped amoníaco?

Al revisar la literatura de Teoría de Orbitales Moleculares (**TOM**) con bandas de sólidos (Ver **APÉNDICE E**) [34], la interacción anti-enlazante generada entre la molécula y el sólido será estabilizada una vez que supere en energía al potencial químico electrónico del sistema. Esto produce una transferencia de carga a la banda de conducción del material.

Al revisar los modelos moleculares desde **CLB** al **CLA** y terminando en **CLF**, se observa una sostenida estabilización del orbital o banda  $2a_1$  asociado al amoníaco (tanto tetraédrico como plano), y un mayor solapamiento entre la **BV-BC** de los sistemas moleculares. Se puede inferir que en algún momento la interacción enlazante será estabilizada, ya que los niveles antienlazantes  $3p(S)$  dejarán de estar poblados, así su densidad será transferida a los niveles de la banda de conducción de carácter metálica (**Figura 4.12**).

# Modelo de Interacción $\text{NH}_3$ con $\text{TiS}_2$ Bajo la Presencia de $\text{NH}_4^+$ Adyacentes



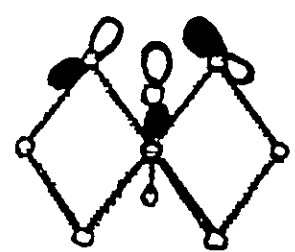
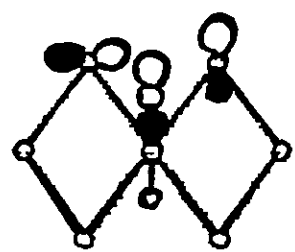
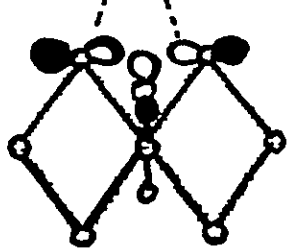
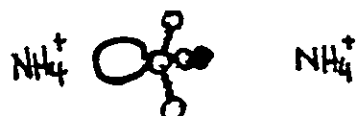
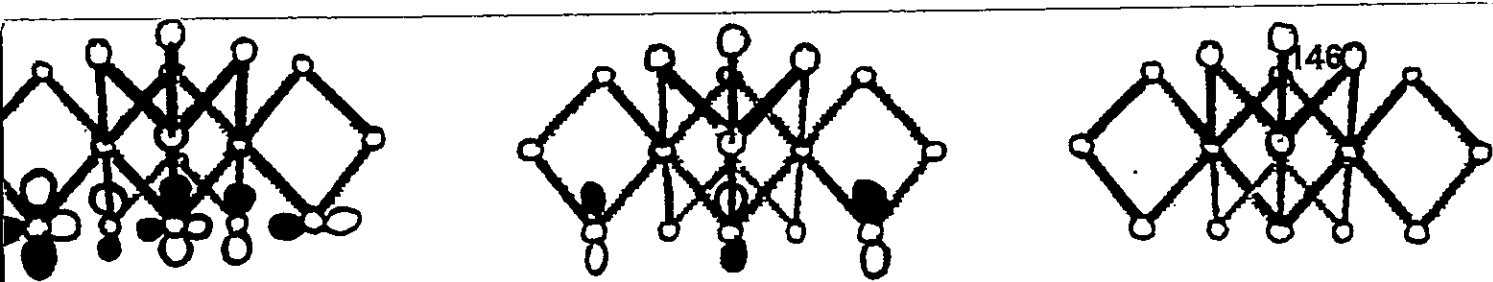
$\text{NH}_3$  (Pa-T)                      Modelo Molecular  $\text{TiS}_2$

Figura 4.12



Esta transferencia de carga se describe a través de los orbitales moleculares implicados en tal interacción, tanto para el amoníaco tetraédrico como plano en el modelo CLF (Figura 4.13). En particular, se debe hacer notar que el nivel anti-enlazante es el que se aproxima a la banda de conducción, generando una superposición entre ellas.

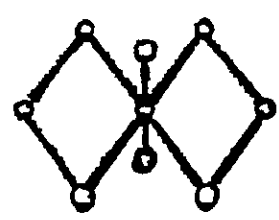
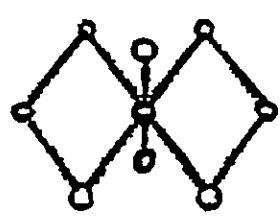
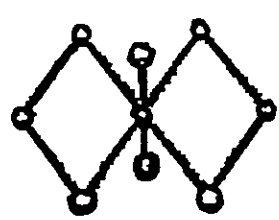
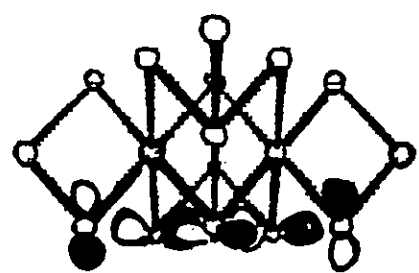
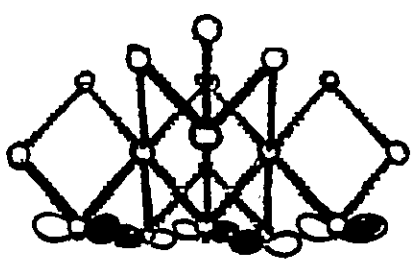
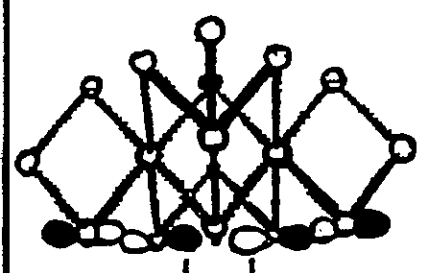
Este mecanismo propuesto puede ser extendido a los Dicalcogenuros de Metales de Transición Nb y Ta intercalados con amoníaco. Para el semiconductor MoS<sub>2</sub> ( $d_{z^2}$ ) no existe evidencia experimental de intercalación de amoníaco directamente. Esto se puede deber a que nunca la interacción  $2a_1$  del amoníaco con  $3p(S)$  podrá ser estabilizada; ya que los niveles anti-enlazantes no podrán superar el alto potencial químico electrónico de tal sistema. Así, no es posible intercalar amoníaco molecular sólo en MoS<sub>2</sub>, necesitando un huésped que lo asista como es el Litio.



enlazante

anti-enlazante

NH<sub>3</sub>T



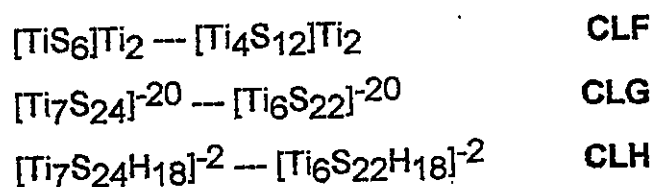
enlazante

anti-enlazante

NH<sub>3</sub>Pa

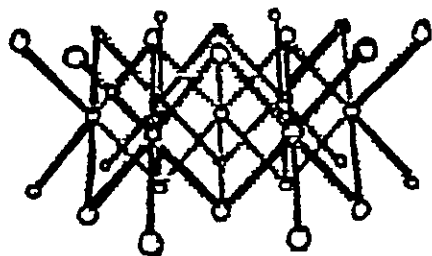
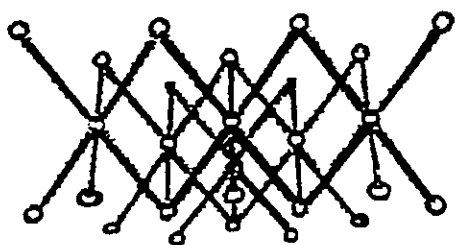
#### 4.5 MODELOS MOLECULARES BASADOS EN CÁLCULOS HUCKEL EXTENDIDO.

Por último, se han realizado para los modelos moleculares CLF y de tamaño mayor cálculos en **Huckel Extendido (EHT)**. Debido a la flexibilidad del programa, ha sido posible construir modelos de mayor tamaño. Los modelos moleculares usados son,

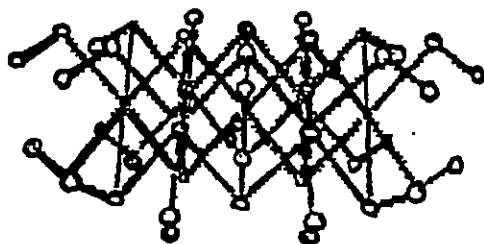
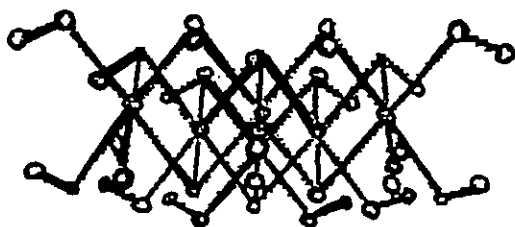


En las **Figuras 4.14(a) y 4.14(b)** se describen los modelos moleculares **CLG** y **CLH**. En particular, el modelo **CLH** mantiene la misma estructura básica que para el **CLG**, pero se usan Hidrógenos terminales para saturar la alta carga global. Los Hidrógenos terminales para este modelo (**CLH**) no causan estados ficticios con el amoníaco debido a que se encuentran en los bordes del sistema, alejados del huésped en cuestión.

Para cada uno de los modelos descritos arriba se realizó su **DOS** total y local respecto al amoníaco (plano y tetraédrico hipotético), con y sin iones amonios adyacentes. Los resultados se encuentran resumidos en la **Figuras 4.15** para el modelo **CLH**. Resultados análogos se encontraron para los



CLG



CLH

FIGURA 4.14

modelos moleculares **CLF** y **CLG**, no descritos aquí.

En cada uno de los modelos, desde **CLF** al **CLH**, se observa que cuando el amoníaco se encuentra en el sitio PT sin iones amonios adyacentes, la **BV-BC** no cambian y prácticamente no existe interacciones orbitales entre el huésped y el anfitrión.

Una vez que el amoníaco se encuentre coordinado por dos iones amonios, en cada modelo se mantienen las mismas tendencias anteriores : los niveles del amoníaco no son alterados, la **BV-BC** no se solapan, y existe una transferencia externa de electrones a la **BC** de carácter metálico (Titanio). Solo esta última tendencia coincide con los resultados obtenidos mediante el método de cálculo **INDO**.

Esta contradicción en los resultados se debería a la naturaleza y limitaciones del método **Huckel Extendido (EHT)** (**APÉNDICE C**). Los iones amonios ( $\text{NH}_4^+$ ) adyacentes al amoníaco no genera el efecto estabilizante de cargas puntuales, ya que tal interacción electrostática no es posible de ser representada en el hamiltoniano del sistema, por ser este del tipo efectivo. De este modo, el amoníaco no distingue la presencia de las especies iónicas. Esto se ve corroborado con un solapamiento orbital bajo entre las especies huéspedes. Así, el efecto **ion-dipolo** que se demostró en los modelos bajo el esquema **INDO** no es posible recuperarlo en un esquema de cálculo **EHT**.

## CLH NH<sub>3</sub>T Sin NH<sub>4</sub><sup>+</sup> Adyacentes

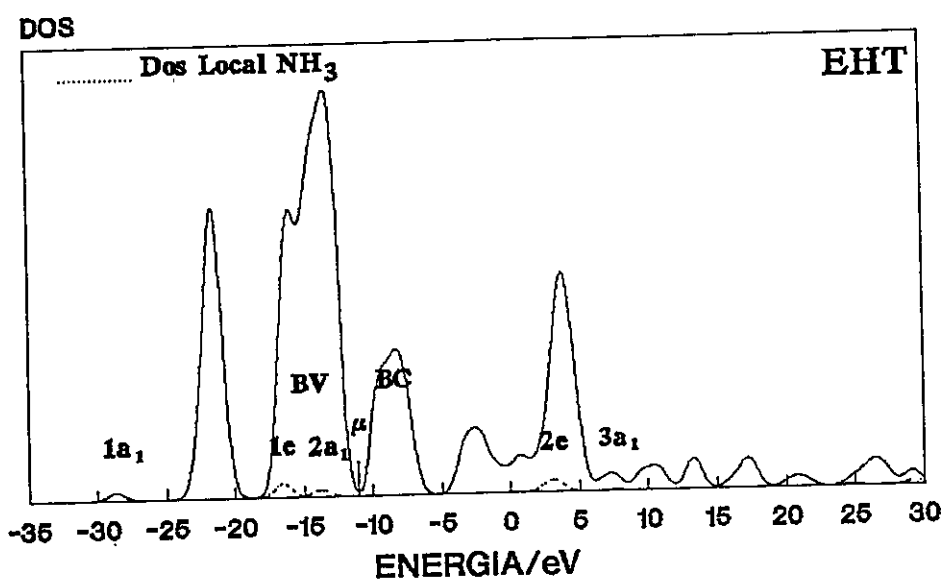


Figura 4.15(a) : Densidad de Estados Modelo CLH Insertado Con Amoníaco BHT.

## CLH NH<sub>3</sub>Pa Sin NH<sub>4</sub><sup>+</sup> Adyacentes

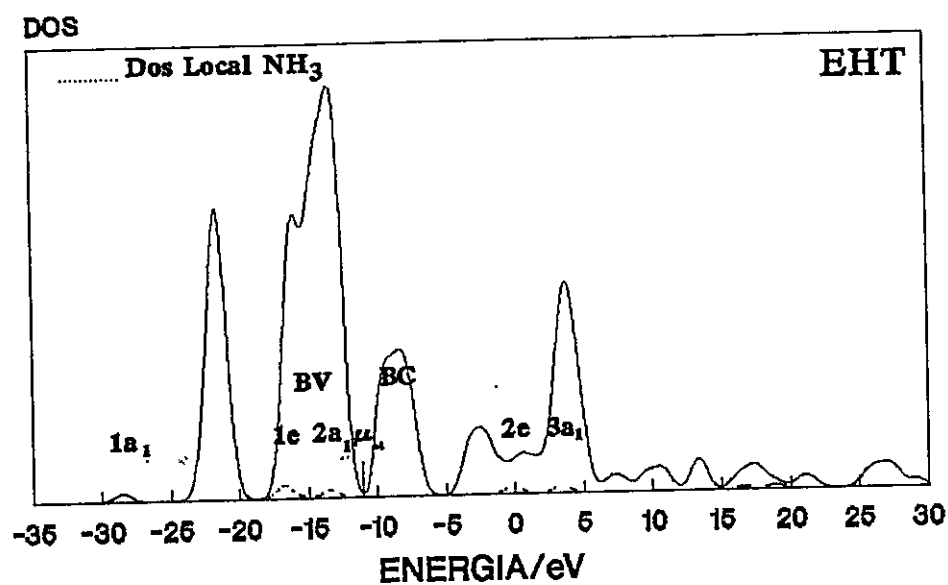


Figura 4.15(b) : Densidad de Estados Modelo CLH Insertado Con Amoníaco EHT.

## CLH $\text{NH}_3\text{T}$ Con $\text{NH}_4^+$ Adyacentes

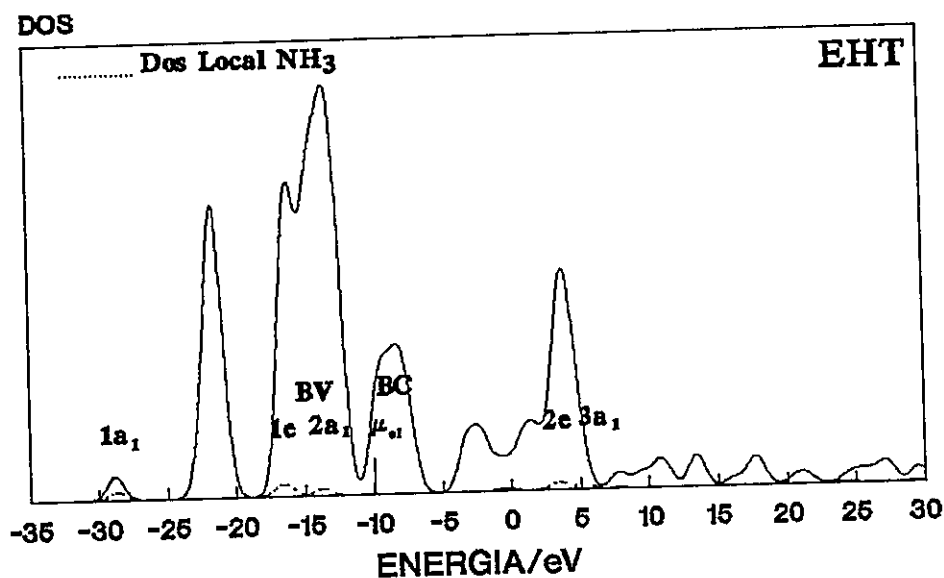


Figura 4.15(c) : Densidad de Estados Modelo CLH Insertado Amoníaco EHT

## CLH $\text{NH}_3\text{Pa}$ Con $\text{NH}_4^+$ Adyacentes

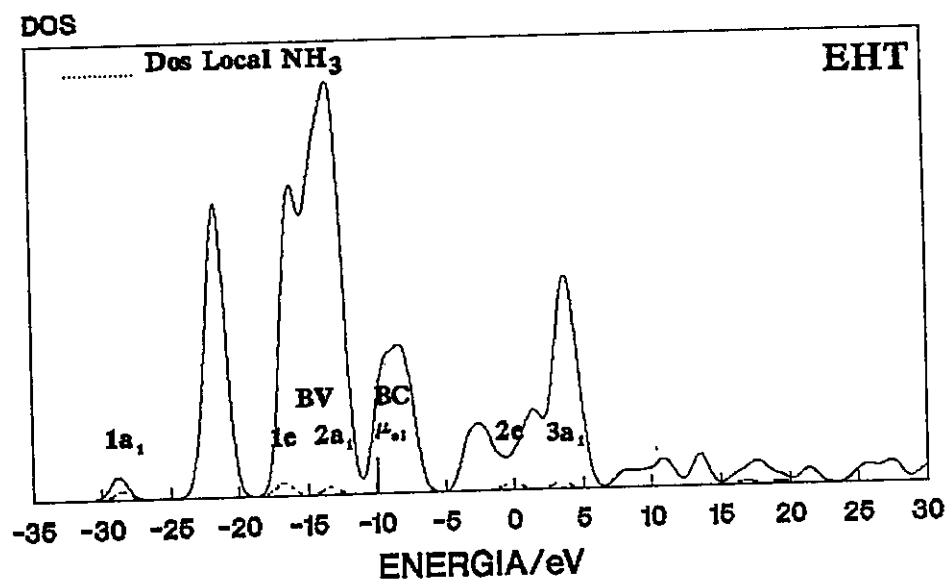


Figura 4.15(d) : Densidad de Estados Modelo CLH Amoníaco Insertado EHT.

## CONCLUSIONES

El análisis del cambio de simetría desde  $C_{3v}$  (hipotético) a un pseudo  $D_{3h}$  (experimental) del amoníaco nos ha permitido establecer, que el amoníaco huésped no interacciona con la banda de conducción de carácter metálica (Ti) para generar un complejo de transferencia del tipo Mulliken propuesto por Gamble y Silbernagel.

La ubicación preferente del amoníaco paralelo en el espacio de VdW se puede deber a interacciones electrostáticas del tipo ion-dipolo con los iones amonios huéspedes. La banda de conducción presenta un carácter aceptor de electrones provenientes de la oxidación externa de amoníaco.

Por otro lado, las interacciones huésped-huésped serían fundamentales en la estabilización de la molécula de amoníaco (tanto plana como tetraédrica hipotética) en el sitio prismático trigonal que ocupa en los modelos. Esta estabilización produciría una interacción con la banda de valencia (3p-S), la cual se desestabiliza solapándose con la banda de conducción.

El uso del concepto de dureza relativa es importante, ya que permite sostener que una posible explicación de la geometría plana del amoníaco intercalado se deba a que tal molécula se hace más blanda (más polarizable), facilitando un cambio de inversión de simetría pasando por un estado de transición de geometría plana. La espectroscopia Neutrónica reproduciría un promedio estadístico, describiendo una situación plana para el amoníaco huésped.



## REFERENCIAS

1. M.McKelvy and W.Glausinger, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41** (1990) 497.
2. A.D. Yoffe, in *Physics and Chemistry of Electros and Ion in Condensed Matter*, Ed. J.Acrivos, NATO ASI series B: **130**.
3. R. Friend and A. Yoffe, *Adv. Phys.*, **36**(1987), 1-94.
4. H.Selig, and L.Ebert, *Adv. Inorg. Radiochem.*, **23**(1980) 281.
5. P.Colombet and V.Cajipe, *Eur.J.Solid State Inorg.*, **26**, 255.
6. J.Acrivos and J.Salem, *Phil. Mag.*, **30**(1974)603.
7. A.Beal and W.Liang, *Phil.Mag.*, **27**(1973)1397.
8. F.Gamble and B.Silbernagel, *J.Chem.Phys.*, **63**(1975)2544.
9. B.Silbernagel, M.Dines, F.Gamble, L.Gebhard, *J.Chem. Phys.*, **65**(1976)1906.
10. B.Silbernagel and F.Gamble, *J.Chem.Phys.*, **65**(1976)1914.
11. A.Beal and W.Liang, *J.Phys.C*, **6**(1973)L482.
12. C.Riekel and A.Heidemann, *J.Chem.Phys.*, **71**(1979)530.
13. W.Nonte, M.Lobert and R.Schollhorn, *Synt. Met.*, **34** (1989) 665.
14. V.Young and M.McKelvy, *Solid St. Ionics*, **26**(1988)47.
15. R.Schollhorn, H.Zagefka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**,199.
16. P.McMillan, V.Cajipe and P.Moline, *Chem. Mater.*, **3**(1991) 796.
17. M.McKelvy and G.Wiegers, *Solid State Ionics*, **38**(1990) 163.
18. M.McKelvy, *Solid State Ionics*, **32/33**(1989) 174.
19. L.Bernard, M.McKelvy, *Solid St. Ionic*, **15**(1985) 301.
20. M.McKelvy and W.Glaunsinger, *J. Solid St. Chem.*, **67** (1987) 142.
21. M.McKelvy and W.Glaunsinger, *Solid St. Ion.*, **25**(1987) 287.
22. E.Wein and R.Schollhorn, *Solid St. Ionics*, **22**(1987)231.
23. G.O'Bannon, N.Giausinger, *Solid St. Ion.*, **26**(1988) 15.
24. A.Hagfeldt and H.Siegbahn, *Int.J.Quantum.Chem.*, **44** (1992) 477.
25. A.Hagfeldt and H.Siegbahn, *Int.J.Quantum.Chem.*, **49** (1994) 97.
26. T.Albright, J.Burdett and M.Whangbo, in *Orbita Interaction in Chemistry*, Ed. J.Wiley (1985).

27. A.Rauk and L.Allen, *J.Chem.Phys.*, **52**(1970) 4133.
28. R.Stevens, *J.Chem.Phys.*, **55**(1971) 1725.
29. R.G.Parr and W.Yang, *Density-Funtional Theory of Atoms and Molecules*, Edt.Oxford University Press (1989).
30. R.Parr, R. Donnelly, M. Levy and E. Palke, *J.Chem.Phys.*, **68**(1978) 3801.
31. R.G.Pearson, *Acc.Chem.Res.*, **26**(1993) 250.
32. M.Berkowitz, *J.Am.Chem.Soc.*, **109**(1987) 4823.
33. (a) R. Pearson, *J.Am.Chem.Soc.*, **107**(1985) 6801.  
(b) R. Nalewajski, *J.Phys.Chem.*, **89**(1985) 2831.
34. R.Hoffmann, "Solid and Surfaces : A Chemist's View of Bonding in Extendede Structures", Ed. VCH Publishers.
35. A.Kang and A.Anderson, *Surf.Sci.*, **155**(1985), 639.
36. J.Gadzu, *Surf.Sci.*, **43**(1974) 44.

## CAPITULO QUINTO

### INTERCALACIÓN DEL COMPLEJO AMONIACO-LITIO EN LA RED ANFITRIONA $\text{TiS}_2$

#### 5.1 INTRODUCCIÓN

Surge de manera natural el interés en el estudio del complejo  $\text{Li}^+_{0.23}(\text{NH}_3)_3\text{TiS}_2^{-0.23}$  [1,2], ya que representa una situación intermedia entre los modelos que incluyen sólo Litio y aquellos que incluyen solamente amoníaco. Para el complejo señalado, hay suficiente evidencia estructural que permite proponer un modelo molecular [1-5].

En el complejo  $\text{Li}^+_{0.23}(\text{NH}_3)_3\text{TiS}_2^{-0.23}$  [1], el Litio se encuentra en el espacio de VdW adyacente a dos átomos de Azufre laminar (uno en cada capa). En tanto, las tres moléculas de amoníacos se encuentran en sitios prismáticos trigonales, coordinando al Litio en posición paralela a las capas de Azufres (posición análoga al complejo amoníaco-amonio descrito en el capítulo cuatro). Cada amoníaco presenta una distorsión de su geometría que no llega a ser plano. Esto se puede atribuir a la repulsión  $\text{Li}^+$  con el Hidrógeno que se encuentra en el plano medio del amoníaco. La interacción  $\text{Li}^+-\text{H}$  es una medida de la planaridad del amoníaco a nivel experimental, del tipo ion-dipolo entre los huéspedes [1,6,7]. Se demuestra la sensibilidad de la estructura del amoníaco en las fases intercaladas.

Los resultados experimentales han mostrado que las interacciones

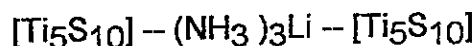
huésped-anfitrión y huésped-huésped son las causantes de la estabilización del complejo intercalado. Estas interacciones se establecen entre el amoníaco con los Azufres vía puentes de Hidrógeno, y el Li con los Azufres y amoníacos [1,7,8].

Los cambios inducidos en la red anfitriona ( $TiS_2$ ) por el complejo intercalado se reflejan a través de variada evidencia como por ejemplo : el politipo pasa desde 1T a 3Rm, manteniendo la coordinación octaédrica del Titanio; las distancias Ti-Ti y S-S son aumentadas en la intercalación, reflejo de la transferencia de carga del huésped al anfitrión. Por último, la presencia del Litio en el espacio interlaminar de Van der Waals produce una leve distorsión del pseudo octaedro causando una contracción paralela a las capas de la red y una elongación perpendicular, acentuándose un carácter prismático trigonal de los sitios de inserción [1,2,9,10].

Con tales antecedentes, proponemos un modelos molecular que contenga el entorno mínimo del complejo intercalado, para estudiar los efectos electrónicos del sistema en el esquema INDO. Nuestro objetivo es determinar el efecto de transferencia de carga, y comparar los modelos moleculares de amoníaco descritos en el capítulo cuatro, en particular la interacción orbital-banda de valencia, con los resultados para este complejo. Además, se propone el uso del modelo descrito a través de método Huckel Extendido (EHT), con el fin de generalizar los resultados encontrados.

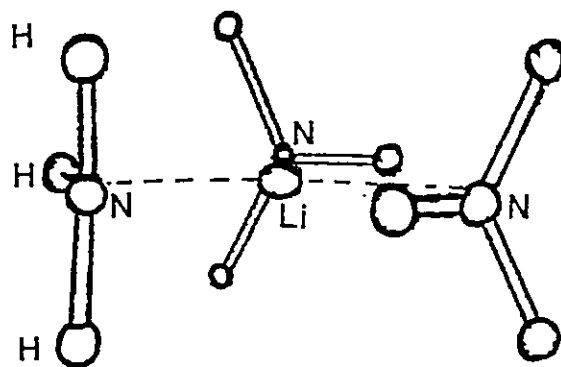
## 5.2 MODELO MOLECULAR PROPUESTO PARA SIMULAR LA RED ANFITRIONA $TiS_2$ INTERCALADO CON EL COMPLEJO Li-AMONIACO

Debido a la anisotropía de la red anfitriona intercalada (politipo  $3Rm$ ), no es posible construir un modelo molecular bajo el criterio de la variación del potencial químico electrónico. Como nuestro objetivo es centrarnos sobre el complejo en cuestión, sólo proponemos un modelo mínimo que tome en cuenta el entorno próximo de los huéspedes, es decir, sitios Prismáticos Trigonaes para las moléculas de amoníaco coordinando al Litio. Se supondrá que, por un átomo de Titanio en cada capa laminar, existirán dos átomos de Azufre  $[(TiS_2)_x]$  [11]. El modelo a ser usado es,

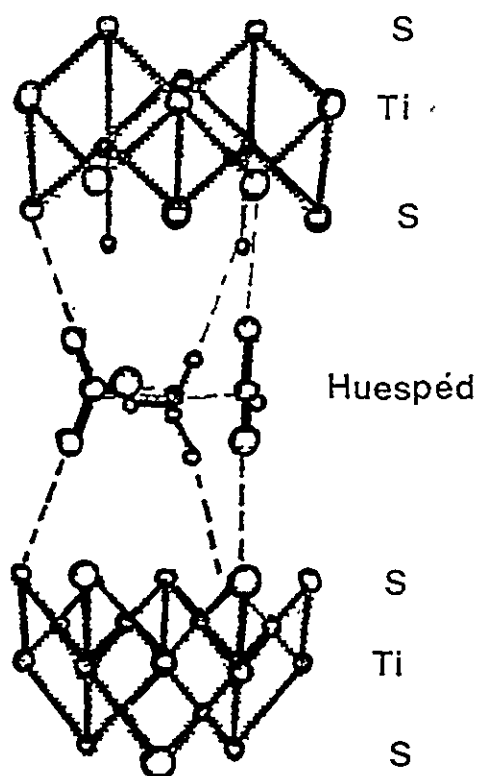


La **Figura 5.1** muestra el modelo molecular intercalado descrito arriba. El método de cálculo utilizado es el método **INDO/s**. El sistema presenta un número de electrones impar asociado a un estado electrónico doblete, por lo cual se usa una función de onda **UHF**. Se hace uso del concepto de Densidad de Estados (**DOS**) total y local, respecto al Litio y al amoníaco, con el fin de poder separar los efectos de cada huésped y la red anfitriona.

A)



B)



### 5.3 RESULTADOS DEL MODELO MOLECULAR PROPUESTO

La geometría usada en el modelo se basa en los resultados experimentales obtenidos de la Difracción Neutrónica a 12 °K. La **Tabla 5.1** describe las distancias y ángulos de enlace del entorno local mínimo [1].

La estructura electrónica del modelo molecular sin la presencia del complejo huésped (**Figura 5.1**), describe la separación de la banda de valencia (**BV**) de carácter **3p(S)** y la banda de conducción (**BC**) de carácter **3d(Ti)**, a través de un espacio interbanda de aproximadamente 3 eV descrita en la **Figura 5.2**.

Una vez efectuada la inserción del complejo, se constata que la estructura de banda del sistema es desplazada a energías más estables, pero las bandas no se separan en la región **BV-BC** (**Figura 5.3(a)**). En particular, es la **BC** la que se desplaza estabilizándose. El Litio genera una transferencia de 82% de su electrón **2s** a la banda de conducción **3d(Ti)**, mientras que la banda de valencia permanece sin variación substancial. Esto se refleja en la **Tabla 5.2(a)**, la cual describe la población de **Mulliken** por átomo y orbital en cuestión. Se describe en la **Figura 5.3(b)** el **DOS** local del complejo huésped. El huésped presenta una carga global de aproximadamente +1, que se corrobora con la transferencia de carga propuesta en el modelo molecular. El orden de enlace entre los Nitrógenos y el Litio hace pensar en un enlace iónico/covalente (0.35 orden de magnitud) entre los huéspedes (**Tabla 5.2(b)**).

Al efectuar el **DOS** local para Li, se observa que su densidad de estados surge sobre el potencial químico electrónico del sistema, con una pequeña participación en la banda **3p(S)** (**Figura 5.3(c)**). Mientras que el **DOS** local

<u>Parametros</u>	<u>Valores</u>
Ti-Ti	3.41213 Å
Ti-S	2.430
S-S	3.41213
N-Li	1.9702
N-H(1)	1.139
N-H(2)	1.016
N-H(3)	0.946
H(2)--S	2.554
H(3)--S	2.660
H(1)-N-H(2)	126.4°
H(1)-N-H(3)	114.8
H(2)-N-H(3)	107.7
S-Ti-S	89.12
Li-N-H	104.0

**Tabla 5.1**



# MODELO MOLECULAR

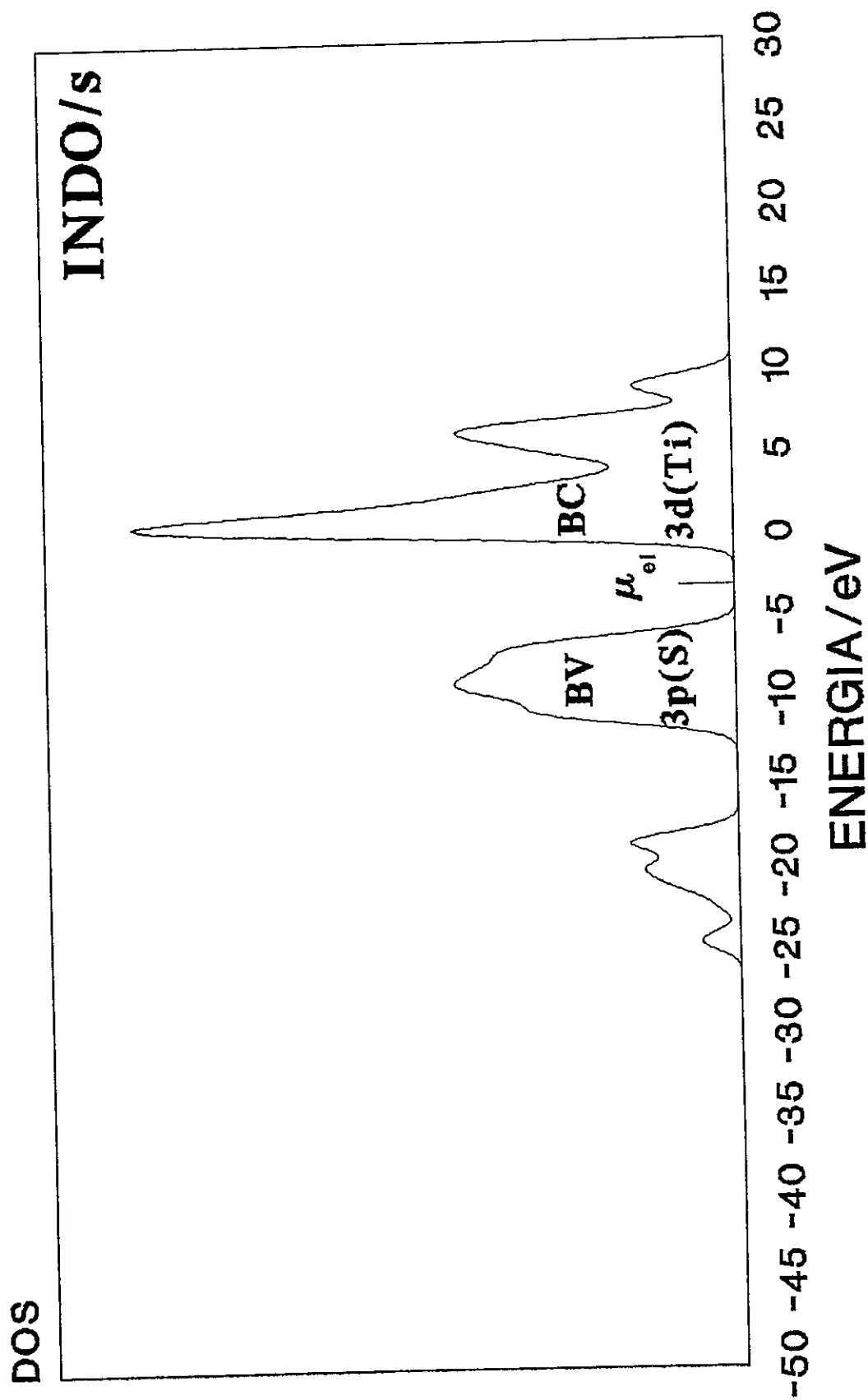


Figura 5.2 : Densidad de Estados Modelo Molecular en INDO.

## MODELO CON $(\text{NH}_3)_3\text{Li}$

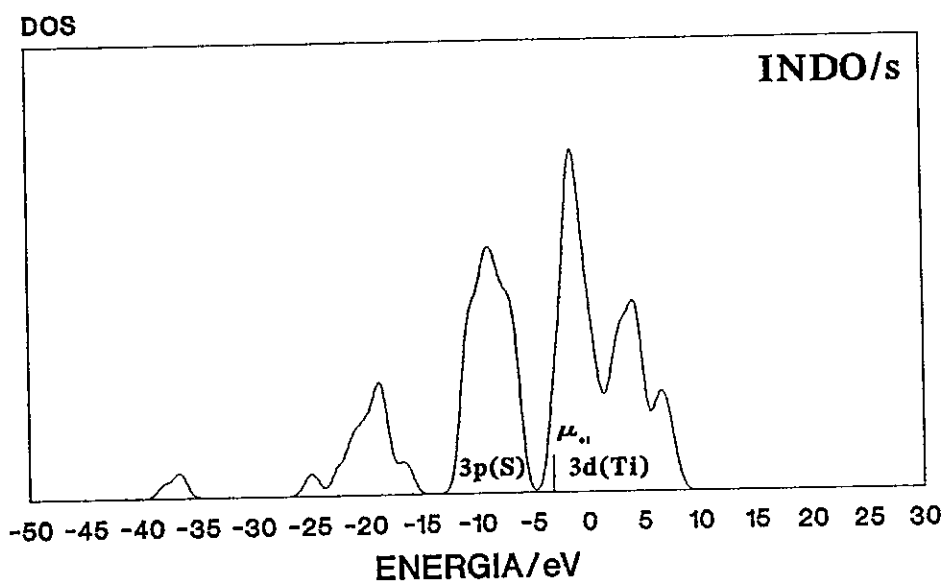


Figura 5.3(a) : Densidad de Estados Modelo Insertado Con Complejo  $\text{NH}_3 - \text{Li}$ .

## MODELO CON $(\text{NH}_3)_3\text{Li}$

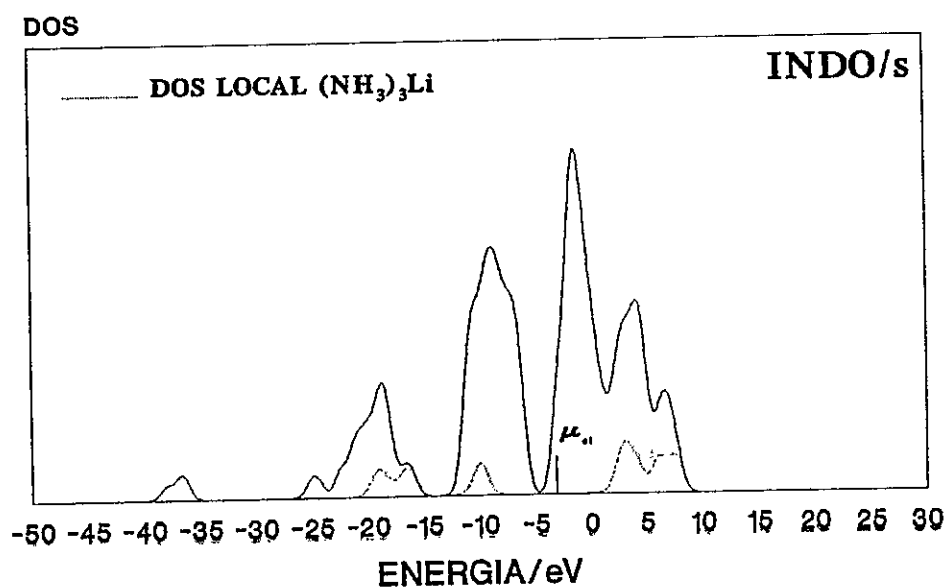


Figura 5.3(b) : Densidad de Estados Total y Local Complejo Insertado  $\text{NH}_3 - \text{Li}$ .

## MODELO CON $(\text{NH}_3)_3\text{Li}$

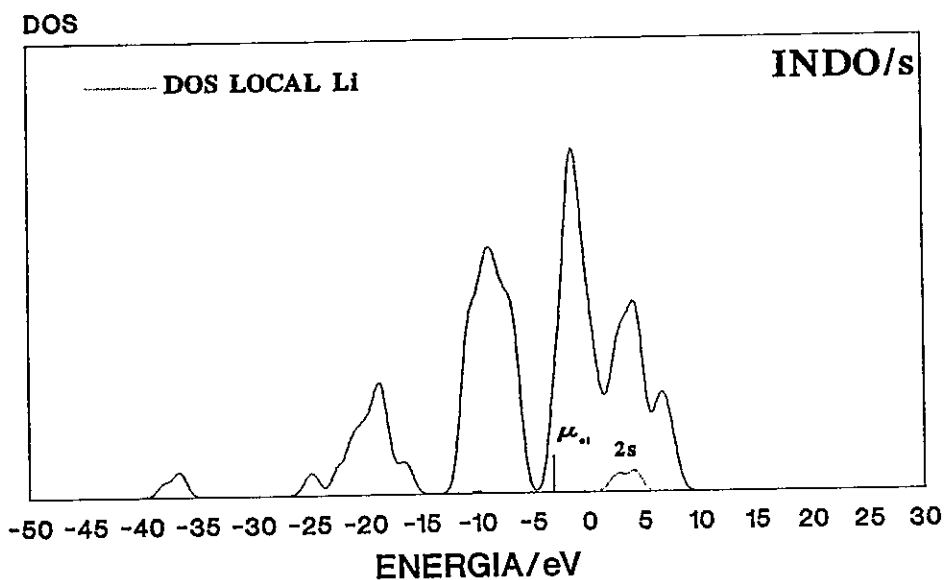


Figura 5.3(c) : Densidad de Estados Total y Local Litio Complejo Insertado.

## MODELO CON $(\text{NH}_3)_3\text{Li}$

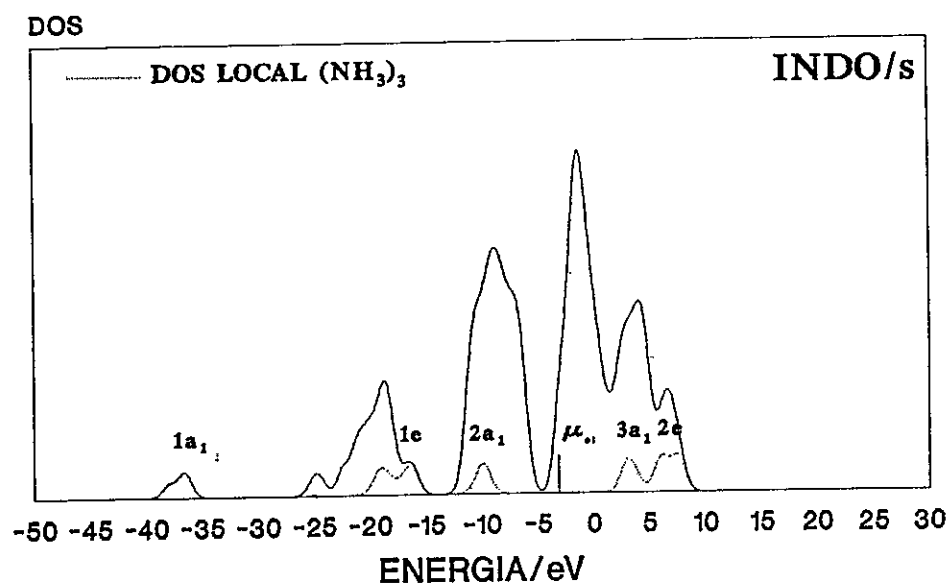


Figura 5.3(d) : Densidad de Estados Total y Local  $\text{NH}_3$  Complejo Insertado.

POBLACION ORBITAL DE MULLIKEN COMPLEJO INDO  $[Ti_5S_{10}]_2-(NH_3)_3Li$ 

SIN COMPLEJO    CON COMPLEJO

Li	S	-	.076408
Li	P(X)	-	.018950
Li	P(Y)	-	.034332
Li	P(Z)	-	.058607
N	S	-	1.502665
N	P(X)	-	1.830555
N	P(Y)	-	1.048431
N	P(Z)	-	1.115040
Ti	S	.294557	.313234
Ti	P(X)	.102757	.109984
Ti	P(Y)	.182033	.181804
Ti	P(Z)	.095933	.100937
Ti	D(Z <sup>2</sup> )	.214731	.217635
Ti	D(X <sup>2</sup> -Y <sup>2</sup> )	.381006	.379954
Ti	D(XY)	.369692	.361052
Ti	D(XZ)	.481536	.481126
Ti	D(YZ)	.556659	.569567
S	S	2.216705	2.217513
S	P(X)	1.395497	1.449927
S	P(Y)	1.527220	1.554463
S	P(Z)	1.538121	1.554142
S	S	2.176621	2.177528
S	P(X)	1.758827	1.772032
S	P(Y)	1.680579	1.690515
S	P(Z)	1.731242	1.734806
S	S	2.176621	2.178345
S	P(X)	1.758827	1.777359
S	P(Y)	1.680579	1.684640
S	P(Z)	1.731242	1.738238
S	S	2.170952	2.171471
S	P(X)	1.398232	1.406878
S	P(Y)	1.574832	1.591625
S	P(Z)	1.531918	1.537524
S	S	2.170952	2.169396
S	P(X)	1.398232	1.406952
S	P(Y)	1.574832	1.595303
S	P(Z)	1.531918	1.539352

TABLA 5.2(a)

## CARGA FORMAL SOBRE LOS ATOMOS

SIN COMPLEJO    CON COMPLEJO

Li	-	.812
N	-	-.497
H	-	.166
H	-	.170
H	-	.177
N	-	-.487
H	-	.165
H	-	.182
H	-	.172
N	-	-.486
H	-	.192
H	-	.156
H	-	.156
Ti	1.321	1.285
Ti	1.321	1.218
Ti	1.321	1.284
Ti	1.321	1.218
S	-.678	-.776
S	-1.347	-1.375
S	-1.347	-1.379
S	-.676	-.707
S	-.676	-.711
S	-.676	-.707
S	-.676	-.710
S	-.678	-.774
S	-1.347	-1.374
S	-1.347	-1.378

## ORDEN DE ENLACE DEL Litio Y Nitrogenos

	Li	N	N	N
Li	.000000			
N	.349245	.000000		
H	.040886	.909593	.000000	
H	.014513	.940091	.007075	.000000
H	.014202	.941407	.006790	.000406
Ti	.005298	.000473	.000003	.000070
Ti	.004143	.002078	.000063	.000115
Ti	.005300	.000508	.000004	.000039
Ti	.004165	.000454	.000072	.000143
VDW S	.161461	.002375	.000023	.000306
S	.007385	.000037	.000014	.000006
S	.009185	.001536	.000084	.000159
S	.011616	.000083	.000004	.000020
S	.010045	.000134	.000010	.000005

TABLA 5.2(b)

para  $(\text{NH}_3)_3$  describe bandas asociadas a los niveles de energías semejantes al de la molécula aislada (**Figura 5.3(d)**). El nivel más alto ocupado del amoníaco se encuentra al interior de la banda de valencia, pero no existen interacciones orbitales como aconteció en el caso del complejo de amoníaco descrito en el capítulo anterior.

Un resultado interesante fue el encontrado cuando realizamos dos modelos moleculares hipotéticos, considerando primero un Litio insertado sólo y después el complejo amoníaco  $(\text{NH}_3)_3$ .

Para el modelo con el Litio, se corroboró una transferencia de carga a la banda de conducción, y un desplazamiento de las bandas de energías hacia una región más estable (**Figura 5.4(a)**). El análisis de **Mulliken** describe la transferencia de carga descrita (**Tabla 5.3(a)**). Para este caso, la **DOS** de modelo con sólo Litio es semejante al modelo insertado con el complejo. Mientras que para el modelo con el complejo amoníaco sólo, se obtuvo las bandas del huésped, pero desplazadas a unos **2 eV** en una región menos estable que con la presencia de Litio (**Figura 5.4(b)**). En particular el orbital **2a<sub>1</sub>** (**HOMO** del amoníaco). El análisis de **Mulliken** muestra que no existe transferencia de carga al anfitrión.

Se concluye que la presencia de Litio es clave para una estabilidad del amoníaco intercalado en este complejo. Se demuestra el grado de estabilidad logrado a través de una interacción huésped-huésped, descrito como del tipo ion-dipolo. Al mismo tiempo, el modelo molecular que representa al anfitrión por sí sólo, no es capaz de estabilizar la estructura del complejo amoniacal. Los posibles puentes de hidrógeno con los Azufres laminares no son determinantes en dicha estabilidad.

## MODELO SOLO CON Li

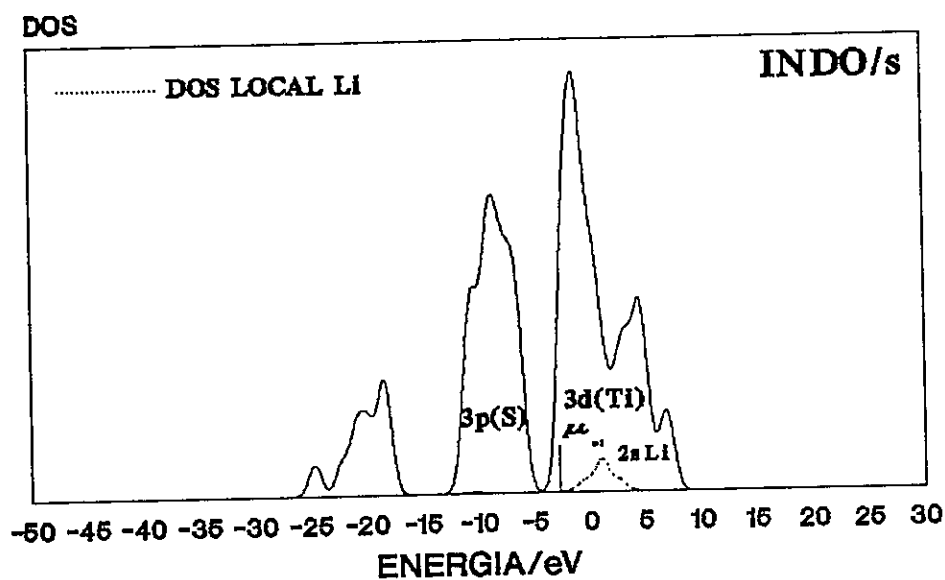


Figura 5.4(a) : Densidad de Estados Total y Local de Litio Insertado.

## MODELO SOLO CON $(\text{NH}_3)_3$

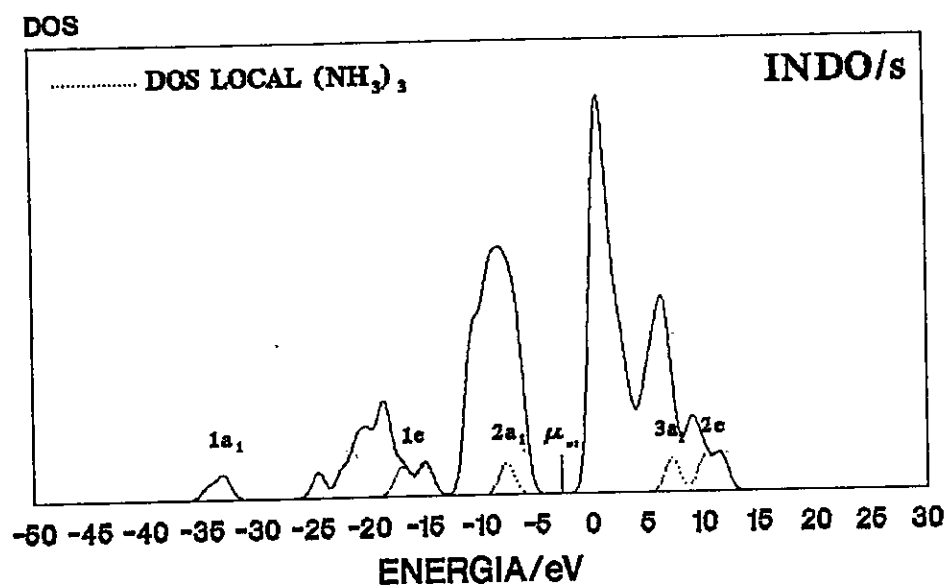


Figura 5.4(b) : Densidad De Estados Total y Local  $\text{NH}_3$ , Insertado.

POBLACION ORBITAL DE MULLIKEN INDO [Ti<sub>5</sub>S<sub>10</sub>]<sub>2</sub>-Li  
 SIN COMPLEJO SOLO CON Litio

Li	S	-	.104693
Li	P(X)	-	.024934
Li	P(Y)	-	.037472
Li	P(Z)	-	.111858
Ti	S	.294557	.294755
Ti	P(X)	.102757	.097200
Ti	P(Y)	.182033	.168532
Ti	P(Z)	.095933	.090159
Ti	D(Z <sup>2</sup> )	.214731	.236084
Ti	D(X <sup>2</sup> -Y <sup>2</sup> )	.381006	.422181
Ti	D(XY)	.369692	.334681
Ti	D(XZ)	.481536	.497528
Ti	D(YZ)	.556659	.576417
S	S	2.216705	2.203277
S	P(X)	1.395497	1.466797
S	P(Y)	1.527220	1.559868
S	P(Z)	1.538121	1.546410
S	S	2.176621	2.178355
S	P(X)	1.758827	1.773853
S	P(Y)	1.680579	1.687667
S	P(Z)	1.731242	1.736032
S	S	2.176621	2.178355
S	P(X)	1.758827	1.773853
S	P(Y)	1.680579	1.687667
S	P(Z)	1.731242	1.736032
S	S	2.170952	2.171070
S	P(X)	1.398232	1.408132
S	P(Y)	1.574832	1.589197
S	P(Z)	1.531918	1.537446
S	S	2.170952	2.171070
S	P(X)	1.398232	1.408132
S	P(Y)	1.574832	1.589197
S	P(Z)	1.531918	1.537446

TABLA 5.3(a)

## CARGA FORMAL SOBRE LOS ATOMOS

## SIN COMPLEJO SOLO CON Litio

Li	-	.721
Ti	1.321	1.282
S	-.678	-.776
S	-1.347	-1.376
S	-1.347	-1.376
S	-.676	-.706
S	-.676	-.706

TABLA 5.3(b)



#### 5.4 MODELO DE TRABAJO EN LA APROXIMACIÓN HUCKEL EXTENDIDO

Se ha realizado para el modelo de trabajo un estudio análogo al anterior, usando el esquema **Huckel Extendido (EHT)**. Nos centramos en los resultados obtenidos a partir del **DOS** total y local del complejo insertado (**Figura 5.5**). Se aprecia una transferencia de carga por parte del Litio a la banda de conducción del anfitrión, con el consiguiente desplazamiento del potencial químico electrónico. En la **Tabla 5.4** se presenta el análisis de Mulliken sobre las carga y órdenes de enlace del Litio. Podemos decir que el orden de enlace entre el Litio y los Azufres que forman su entorno local es bajo. Del mismo modo, el orden de enlace Li-N es casi despreciable, por lo cual se deduce que el amoníaco no siente la presencia del ion Litio adyacente.

Se propone para el modelo de trabajo dos situaciones hipotéticas. En una, sólo el Litio en el espacio de VdW ; y en la otra, sólo el amoníaco ( $\text{NH}_3$ )<sub>3</sub>. Los resultados se encuentran resumidos en las **Figuras 5.6(a)** y **5.6(b)**, respectivamente. Se observa que el Litio transfiere su electrón a la **BC** de la red, en forma análoga a la obtenida en el esquema **INDO**. Sin embargo, en este caso no se observa corrimiento de la **BV** del modelo como ocurrió en **INDO**. Para el modelo con sólo amoníaco, al compararlo con el complejo Li/Amoníacos, se observa que el Litio no estabiliza los niveles de huésped de los Amoníacos ( $\text{NH}_3$ ) como aconteció en los cálculos **INDO**. Esto se debe a la naturaleza misma del método **EHT**, que no simula correctamente la interacción electrostática entre las especies huéspedes. Esto se corrobora con un orden

de enlace Li-N bajo (Tabla 5.4(b)).

Al nivel del método Huckel Extendido, podemos señalar que el modelo concuerda con el esquema de Banda Rígida, es decir, presenta una banda 3d receptora de carga proveniente del huésped Litio, sin llegar a producir cambios importantes en su estructura electrónica.

## MODELO MOLECULAR

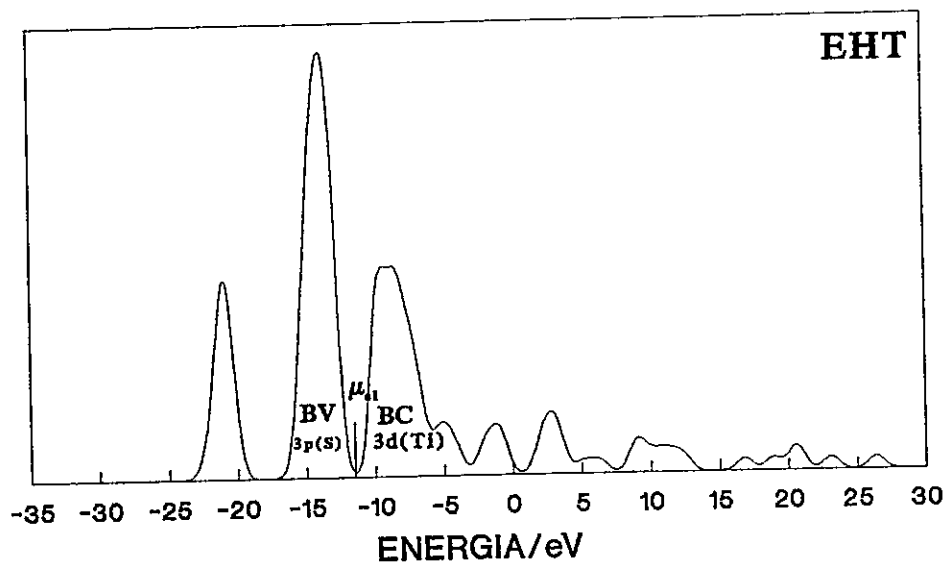


Figura 5.5(a) : Densidad de Estados Total Modelo Molecular en EHT.

## MODELO CON $(NH_3)_3Li$

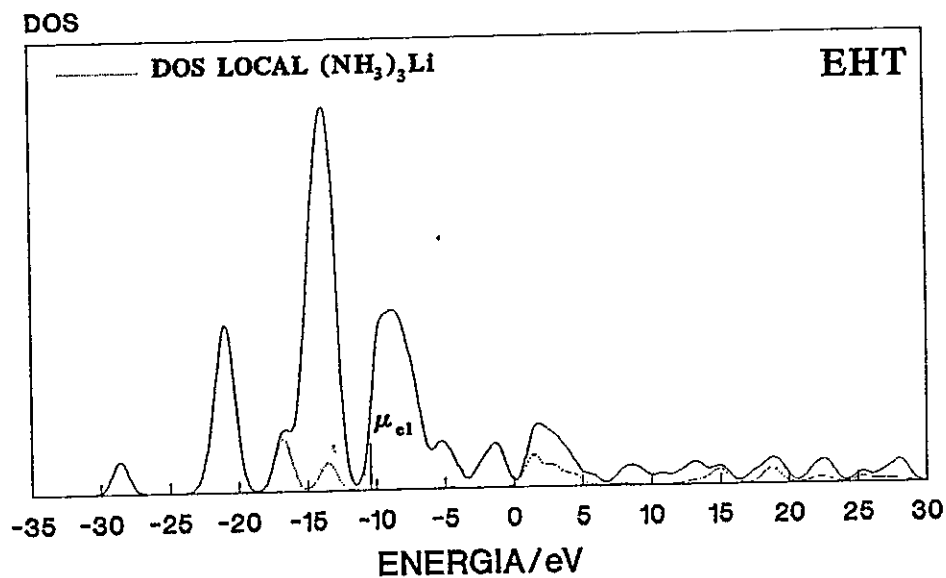


Figura 5.5(b) : Densidad de Estados Total y Local Complejo  $NH_3-Li$  Insertado.

## MODELO SOLO CON Li

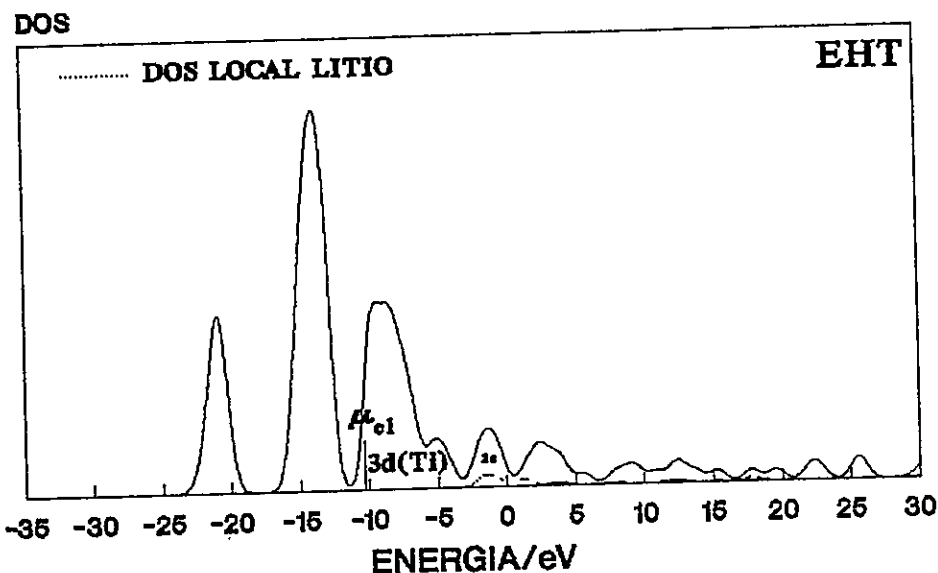


Figura 5.6(a) : Densidad de Estados Total y Local Li Insertado Solo EHT.

## MODELO SOLO CON $(\text{NH}_3)_3$

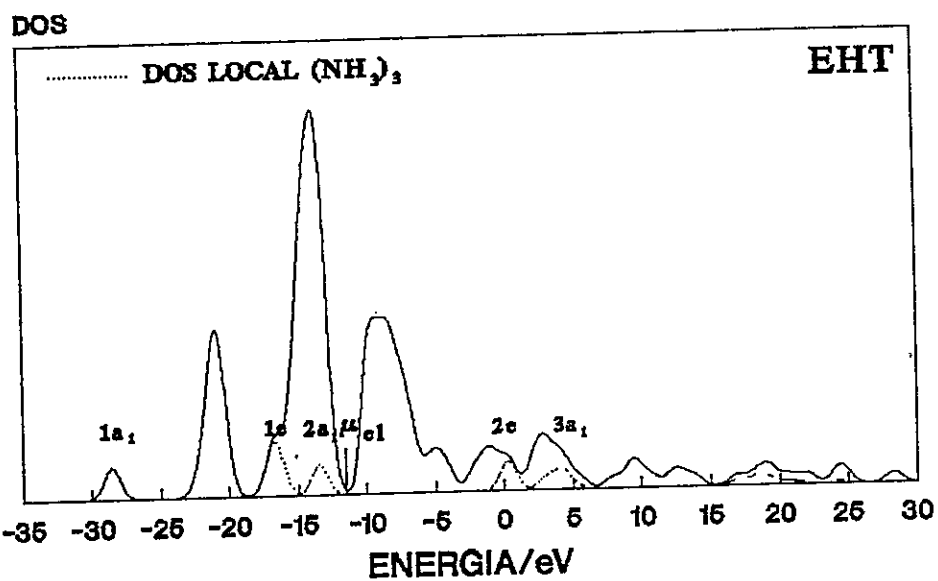


Figura 5.6(b) : Densidad De Estados Total y Local Amoniaco Insertado EHT.

CARGA FORMAL SOBRE CADA ATOMO EHT  $[\text{Ti}_5\text{S}_{10}]_2-(\text{NH}_3)_3\text{Li}$

LI	0.861186
N	-0.776820
H	0.217177
H	0.215601
H	0.217053
TI	0.765430
TI	0.765430
S	-0.052169
S	-0.487097
S	-0.515378
S	-0.495609
S	-0.467287

TABLA 5.4(b)

ORDEN DE ENLACE PARA Litio Y Nitrogenos

	LI	N
N	-0.0377	
H	-0.0290	0.7576
H	-0.0274	0.6979
H	-0.0298	0.7130
TI	-0.0260	-0.0016
TI	-0.0255	-0.0169
S	-0.0175	0.0000
S	-0.0253	-0.0206
S	0.1006	-0.0038
S	-0.0269	0.0000
S	-0.0191	-0.0040

TABLA 5.4(b)

## CONCLUSIONES

El complejo amoníaco/Litio intercalado en el modelo molecular de  $\text{TiS}_2$  nos fue útil, ya que permitió establecer la importancia de las interacciones ion-dipolo entre las especies huéspedes. La presencia del Litio iónico es clave para la estabilidad del amoníaco insertado en el espacio de VdW, ya que el entorno local mínimo proporcionado a través del modelo molecular, no es capaz de estabilizarlo por sí sólo. El grado de estabilidad se describe respecto a los orbitales moleculares de los amonios, en particular el orbital  $2a_1$  (HOMO del amoníaco) en el esquema INDO. Esto demuestra que, los posibles puentes de hidrógenos entre los Amoníacos y Azufres laminares, no son determinantes en esta estructura.

Por otro lado, la presencia de Litio, ya sea formando parte del complejo amoniacal  $\text{Li}^+(\text{NH}_3)_3$ , o sólo en el espacio de VdW, pone de manifiesto la transferencia de carga hacia la BV (3dTi), dirigida por el potencial químico electrónico de los sistemas implicados. Los cálculos basados tanto en INDO como EHT muestran claramente esta tendencia.

## REFERENCIAS

1. V.Young, M.McKelvy and W.Glaunsinger, Chem. Mat., **2** (1990), 75.
2. M.McKelvy, J.Dunn and V.Young, Solid St. Ion., **32/33** (1989),174.
3. M.McKelvy, L.Bernard, J.Solid State Chem., **65**(1986) 79.
4. V.Young and W.Glaunsinger, J.am.Chem.Soc., (1990) 7543.
5. V.Young, M.McKelvy, G.Glaunsinger, Solid State Ion., **26**(1988)47.
6. G.O'Bannon, M.McKelvy, and W.Glaumsinger, Solid State Ion., **32/33** (1988), 47.
7. M.McKelvy, W.Glaunsinger, J.Solid State Chem., **66**(1987) 181.
8. E.Wein, W.Muller, Solid State Ion., **22** (1987) 231.
9. M.McKelvy and W.Glaunsinger, Solid State Ion., **34**(1989) 211.
10. W.Glaunsinger, R.Von Dreele and P.Chieux, J.Phys.Chem., **88** (1984) 3860.
11. A.Hagfeldt, H.Siegbahn, S.Lunell, Int.J.Quant.Chem., **44**(1992) 477.

## CAPITULO SEXTO

### INTERCALACIÓN DE HUÉSPEDES METÁLICOS DEL TIPO "3d" EN LA RED ANFITRIONA $TiS_2$

#### 6.1 INTRODUCCIÓN

Los Dicalcogenuros de Metales de Transición ( $MX_2$ ) pueden ser intercalados por especies huéspedes de metales de transición de la primera serie (desde el V hasta el Ni) [1-3], denominados "3d". La intercalación se realiza con una transferencia electrónica desde el huésped a la red anfitriona, formando iones di- o trivalentes de la especie insertada. En particular, cuando la red anfitriona es el  $TiS_2$ , el estado iónico del huésped es divalente. Esto se verifica por técnicas experimentales como EPR y susceptibilidades magnéticas [2,4,5], con un estado de spin alto puro para la mayoría de los iones [2]. Sólo el  $Co^{+2}$  presenta un estado de spin bajo  $(dT_{2g})^6(dE_g)^1$ , como una excepción a la tendencia general.

Las propiedades cristalográficas de los materiales intercalados con huésped del tipo "3d", al igual como fue descrito para el Litio, se refleja en el eje C (o eje Z). Dicho eje varía con la concentración del huésped, mientras el eje A (ejes X,Y) permanece sin cambio relevante, manteniendo las características de cada capa del material [2,6,7].

El  $TiS_2$  ha sido extensamente estudiado con huéspedes del tipo "3d", obteniéndose avances sobre sus propiedades físicas, tanto eléctricas como



magnéticas [1,2]. Varios tipos de magnetismos han sido reportados para estos compuestos, dependiendo del tipo de metal insertado y de su concentración. Algunos de ellos son para-, ferro-, antiferro y meta-magnéticos [8-10]. Las propiedades electrónicas en una primera aproximación fueron racionalizadas mediante el modelo de **Banda Rígida** (o localización electrónica) [1]. Aplicando dicho modelo, los átomos huéspedes "3d" generan una transferencia electrónica desde el nivel  $4s^2$  a la banda  $d_{z^2}$  del anfitrión, sin que este último cambie su estructura electrónica. Sin embargo, numerosas evidencias, tanto experimentales como teóricas, señalan claramente que el modelo de **Banda Rígida** es inadecuado para encontrar respuestas a las propiedades físicas [1,2,11].

Los electrones "3d" de los huéspedes interactúan con los electrones conductores del anfitrión  $TiS_2$ , causando varios órdenes magnéticos que definen los respectivos estados electrónicos. En particular, los resultados obtenidos para los sistemas Fe- $TiS_2$  y Cr- $TiS_2$  a través de la Teoría de Banda de Onda Plana Aumentada SCF (APW) para estados no magnéticos [12,13], muestran que sus estructuras electrónicas son fuertemente modificadas al comparar sus Densidad de Estados con el anfitrión sin intercalar. Se generan estados híbridos entre los niveles  $3d(M)$  con  $3d(Ti)$  y  $3p(S)$ .

Por otro lado, mediciones en espectroscopia Fotoelectrónica han confirmado la fuerte hibridación descrita arriba, para toda la serie de transición **3d** intercalada, tanto en  $TiS_2$ , como en otros dicalcogenuros [14,15].

A partir de estos datos, sobre la base de un modelo de clusters, Fujimori et al [14] han señalado la importancia de las energías de intercambio y correlación intra-atómica para los átomos de transición

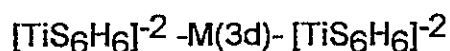
insertados, siendo fundamental la descripción de la hibridación de estados huésped-anfitrión [2]. Este comportamiento permite sostener que el huésped metálico genera redes con las capas laminares del anfitrión, lo cual trae consecuencias a nivel tecnológico importantes. Dependiendo de la concentración del huésped presente, se generan las denominadas "super redes" [1,2]. Por ejemplo, los compuestos  $M(3d)-TiS_2$  no formarán baterías eléctricas, como es el caso del  $Li-TiS_2$ , ya que el enlace  $M(3d)-S$  será semi-covalente, no permitiendo la migración del huésped  $M(3d)$  como acontece con el Litio. Sin embargo, los compuestos  $M(3d)-TiS_2$  son importantes en la catálisis del petróleo. Las propiedades físico-químicas del material inorgánico no son bien conocidas [16].

Nuestro objetivo es estudiar las interacciones huésped-anfitrión a través del grado de hibridación de los estados señalados por medio de un modelo molecular mínimo. Como se ha descrito mediante la espectroscopia fotoelectrónica, los efectos de correlación son importantes para el huésped  $M(3d)$  [14]. Se tomará en cuenta dicho efecto electrónico, mediante el método ADF en la aproximación Becke-Perdew.

## 6.2 MODELO MOLECULAR M(3d)-TiS<sub>2</sub>

Mediante estudios de difracción de **Rayos X** se ha establecido la ubicación del huésped **M(3d)** en la red anfitriona 1T-TiS<sub>2</sub>, la cual mantiene el politipo **1T** [2]. La posición de los átomos "3d" se disponen en los sitios octaédricos (**O<sub>h</sub>**) generados por los azufres laminares. El efecto neto es una expansión del eje cristalográfico **C** (o eje **Z**) en aproximadamente 0.5 Å. La **Tabla 6.1** muestra los parámetros de celda para los sistemas intercalados con **V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni** usados en este estudio [2,5]. En la tabla referida, se describe el aumento en el espacio de **Van der Waals** para los diferentes sistemas.

Al ser nuestro objetivo el estudio de las interacciones específicas huésped-anfitrión, y su comparación para cada huésped, se usa un modelo molecular mínimo :

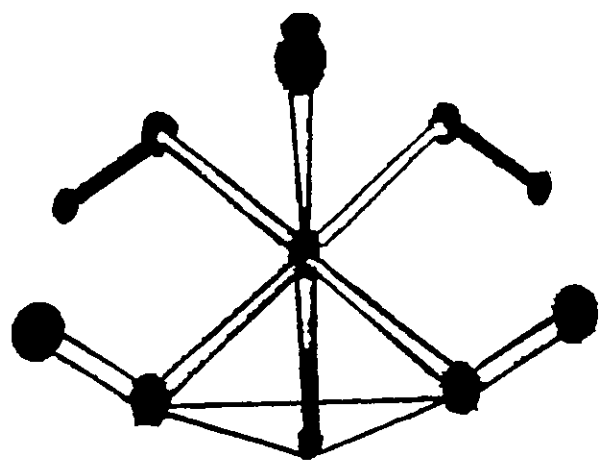


En la **Figura 6.1** se describe la forma del modelo a ser usado. Los átomos de Hidrógeno terminales se usan para saturar los orbitales no enlazantes de los Azufres y la alta carga global en los términos planteados en el capítulo tercero. La distancia de enlace S-H es de 1.39 Å.

Los métodos de cálculo usados son **EHT**, **INDO**, y **ADF** en la aproximación de **Beck-Perdew LDA/NL**. En el método **ADF** se usan dos funciones de **Slater** para representar cada Orbital Atómico, más una función de polarización para los Azufres e Hidrógenos.

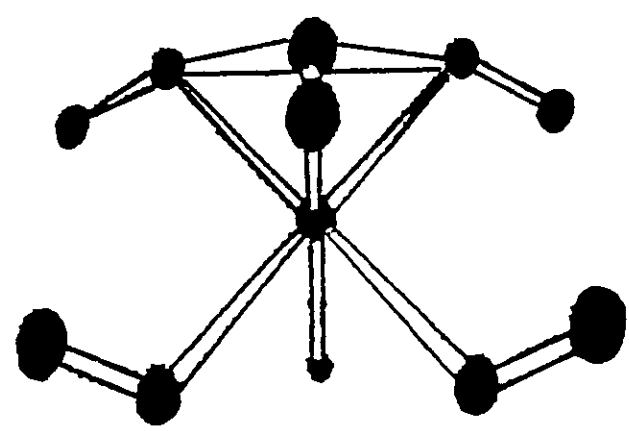
<u>Sistema</u>	<u>Espacio de VdW (Å)</u>	<u>Eje Å</u>
Sin Metal	2.810	3.41
Li	3.363	3.44
V	3.041	3.46
Cr	3.081	3.46
Mn	3.311	3.47
Fe	3.244	3.46
Co	3.205	3.47
Ni	3.135	3.48

Tabla 6.1 : Parametro de ls Red TiS<sub>2</sub> Insertada con Átomos Metálicos.



S  
 H  
 Ti  
 H  
 S

M huésped



S  
 H  
 Ti  
 H  
 S

FIGURA 6.1

### 6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El uso del modelo mínimo descrito en este capítulo, tiene por objeto comparar en los términos más simples la interacción huésped-anfitrión desde diferentes puntos de vista. Por ejemplo, a través del potencial químico electrónico ( $\mu_e$ ), órdenes de enlaces, cargas formales, y distribuciones electrónicas (DOS). Para realizar una adecuada comparación hemos variado el método de cálculo empleado, desde **Huckel Extendido**, pasando por **INDO** y finalizando en el **ADF**. El fin de comparar los mismos sistemas moleculares con diversos métodos, es comprender la naturaleza de las interacciones claves que permiten describir los resultados experimentales, y en particular demostrar porque el modelo de Banda Rígida no es aplicable [2,11].

El punto de comparación será el modelo mínimo, sin y con la inserción de los huéspedes (3d). Además, se incluirá en los resultados el huésped de Litio, como referencia para comparar resultados con las especies insertadas. La estructura electrónica en cada modelo insertado con M(3d) se basa en el estado de spin alto para un ion divalente, y sólo para el Cobalto es considerado un spin bajo, con el fin de mantener coherencia con los resultados experimentales basados en la espectroscopia EPR y en susceptibilidades magnéticas [2,4].

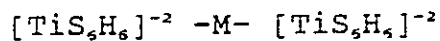
Los resultados son presentados en dos sub-secciones, en la primera se desarrolla el comportamiento general de diversos huéspedes, y en la segunda se analizan la Densidad de estados y población de Mulliken.

### 6.3.A DESCRIPCIÓN GENERAL M(3d)-TiS<sub>2</sub>

Los resultados del potencial químico electrónico ( $\mu_{eI}$ ), carga formal, y órdenes de enlace para los sistemas Li y Metales 3d (V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni) en el sistema molecular mínimo (**Figura 6.1**), son descritos en las **Tablas 6.2, 6.3, y 6.4**, para los métodos **EHT, INDO y ADF**, respectivamente.

El comportamiento del potencial químico electrónico ( $\mu_{eI}$ ) respecto a los huéspedes en orden creciente a su peso atómico, se encuentran descritos en la **Figura 6.2**. La forma de las curvas es semejante, tanto en **EHT** como **ADF**. Una vez presente el huésped en el modelo molecular, la propiedad electrónica decrece, hasta alcanzar un régimen estacionario respecto al estado de referencia (modelo molecular sin huésped). La curva obtenida por **INDO** presenta una evolución diferente a los dos métodos escritos arriba, ya que el  $\mu_{eI}$  de los huéspedes "3d" son más estables respecto del estado de referencia.

En cuanto al orden de enlace **Ti-S**(Van der Waals), los resultados muestran su decreción a medida que aumenta el peso atómico del huésped, lo que indica una transferencia de carga desde el huésped a la red anfitriona (**Tablas 6.2, 6.3, 6.4**). Esto se debe a que hay electrones poblando orbitales antienlazantes. Al mismo tiempo, la magnitud del orden de enlace huésped-Ti es casi despreciable, en particular para **EHT** y **ADF**. El orden de enlace **M-S**(VdW) presenta una magnitud significativa iónico/covalente para los huéspedes "3d", y de menor tamaño para el Litio (**Figura 6.3**). Esto indica claramente que los huéspedes "3d" forman enlaces de cierta importancia con su entorno octaédrico de Azufres en el espacio de Van der Waals, que pueden generar sub-redes estables. De allí que estos sistemas no se apliquen a



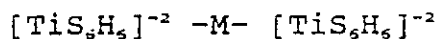
## Huckel Extendido

Sistema	$u_{s1}$	Orden enlace Ti-S (VdW)	Orden enlace Ti-M	Orden enlace M-S (VdW)
Sin Metal	-10.64	0.6112	-	-
Li	- 9.11	0.5701	0.0401	0.1053
V	- 8.66	0.3833	0.0104	0.3744
Cr	- 8.84	0.5121	0.0612	0.3096
Mn	- 8.80	0.4315	0.0264	0.3791
Fe	- 8.88	0.5390	0.0532	0.2275
Co	- 8.83	0.5401	0.0523	0.2030
Ni	- 8.60	0.4967	0.0079	0.2792

Sistema	Carga Formal M	Carga Formal Ti	Carga Formal S
Sin Metal	-	0.4796	-0.5362
Li	0.6670	0.1301	-0.5050
V	-0.0300	0.2427	-0.3300
Cr	-0.6321	0.0810	-0.2735
Mn	0.2839	-0.2728	-0.2608
Fe	-0.6822	0.1360	-0.2814
Co	-0.6430	0.1450	-0.3028
Ni	0.1264	-0.2021	-0.2804

TABLA 6.2



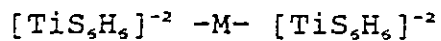


## INDO/S

Sistema	$u_{e1}$	Orden enlace Ti-S (VdW)	Orden enlace Ti-M	Orden enlace M-S (VdW)
Sin Metal	-0.0310	0.8882	-	-
Li	4.0900	0.8789	0.0294	0.2662
V	-1.4143	0.8333	0.0854	0.4415
Cr	-1.6160	0.7730	0.0953	0.4175
Mn	-2.1694	0.7980	0.0711	0.3476
Fe	-2.2614	0.7930	0.0965	0.3471
Co	-2.0792	0.8021	0.1505	0.3346
Ni	-2.2663	0.8007	0.0954	0.3233

Sistema	Carga Formal M	Carga Formal Ti	Carga Formal S
Sin Metal	-	1.4810	-0.6610
Li	0.8200	1.1480	-0.6470
V	1.3490	1.1800	-0.6900
Cr	1.3430	1.1910	-0.6770
Mn	1.3090	1.2070	-0.6880
Fe	1.5510	1.1350	-0.7130
Co	1.6380	1.1080	-0.7200
Ni	1.4610	1.1420	-0.7150

TABLA 6.3



## ADF LDA/BECKER-PERDEW

Sistema	$u_{e1}$	Poblacion Ti-S (VdW)	Poblacion Ti-M	Poblacion M-S (VdW)
Sin Metal	-4.443	0.4798	-	-
Li	-2.010	0.4174	0.0075	0.1056
V	-3.610	0.3505	0.0212	0.3536
Cr	-2.228	0.3108	0.0263	0.3276
Mn	-3.348	0.3445	0.0334	0.2958
Fe	-3.510	0.3451	0.0382	0.2736
Co	-3.736	0.3448	0.0502	0.2770
Ni	-2.856	0.3054	0.0492	0.3124

Sistema	Carga Formal M	Carga Formal Ti	Carga Formal S
Sin Metal	-	1.1090	-0.5462
Li	0.7130	0.7760	-0.5218
V	1.5250	0.8080	-0.5752
Cr	1.5183	0.8190	-0.5752
Mn	1.4798	0.8350	-0.5732
Fe	1.7534	0.7630	-0.5982
Co	1.8518	0.7360	-0.6052
Ni	1.6520	0.7700	-0.6002

TABLA 6.4

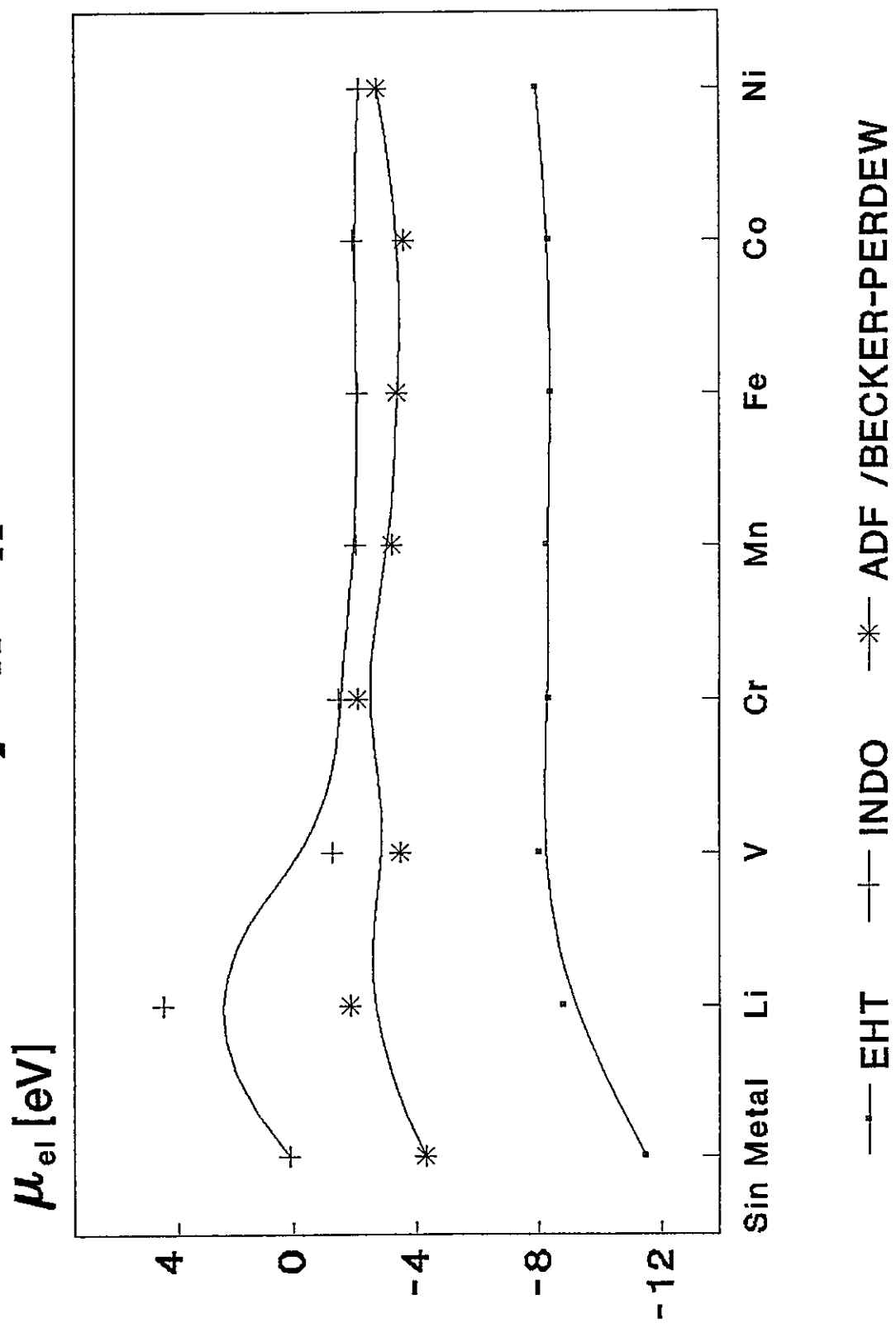
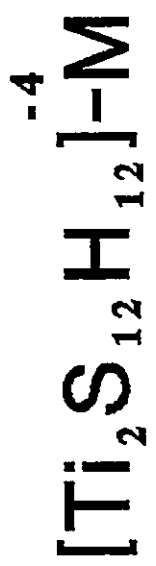


Figura 6.2 : Variación Potencial Químico Modelo Trabajo Por Inserción M.

baterías secundarias, como es el caso del Litio.

La carga formal de los huéspedes se gráfica en la **Figura 6.4**. Para el caso puntual del **EHT** se observa claramente que los resultados están lejos de los hallados experimentalmente. Incluso en varios casos, los huéspedes "3d" generan estados iónicos negativos. Esto se debe a que la metodología **EHT** no proporciona una correcta parametrización de ese tipo de huéspedes. Esta situación cambia para los resultados encontrados en **INDO** y **ADF**. Los huéspedes "3d" presentan un estado de oxidación entre **+1.5** y **+1.8**, cercano al estado **+2** experimental, reflejando una transferencia de carga a la red anfitriona, en particular el Ti.

En las **Figuras 6.5(a)** y **6.5(b)** se describen los estados de oxidación del Ti y S(VdW). Para los Titanios se observa una disminución de su carga formal, lo que indica a dichos átomos las especies receptoras de carga provenientes del huésped metálico. Por otro lado, los Azufres que forman el espacio de VdW incrementan levemente su carga formal, producto de la hibridación orbital 3p(S) con 3d del huésped.

A partir de estas observaciones, podemos sostener que el método **ADF LDA/Becke-Perdew** produce un adecuada tendencia, cuestión que no acontece en el **EHT**. El método **INDO** genera un comportamiento extraño para el  $\mu_{el}$ , ya que dicho término debería haber sido de menor magnitud respecto al estado de referencia. En la próxima sección se discute la Densidad de Estados y población de Mulliken, permitiendo así tener una prueba clara de la magnitud de los cambios señalados.

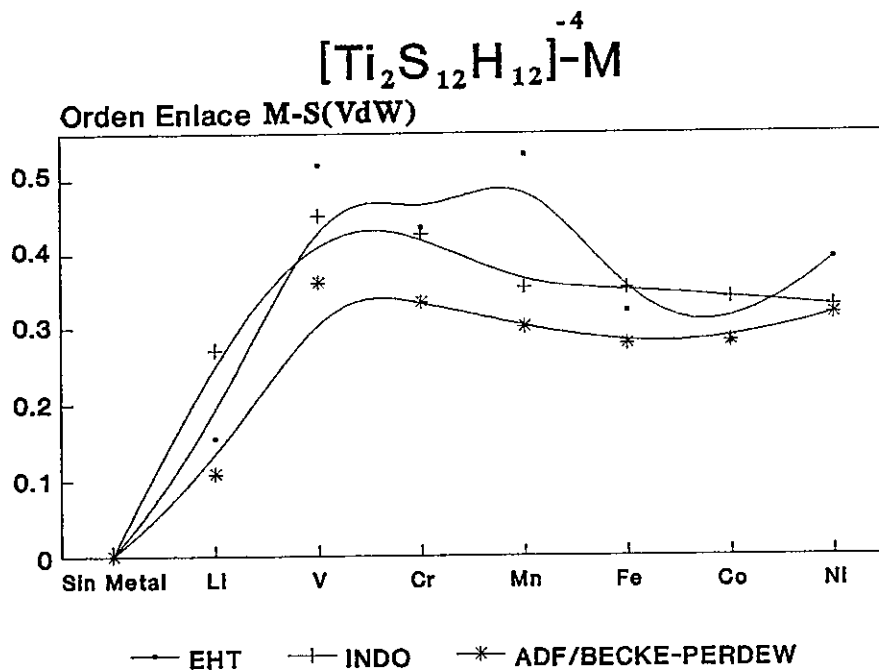


Figura 6.3 : Orden de Enlace M-S(VdW) Modelo Trabajo Por Inserción M.

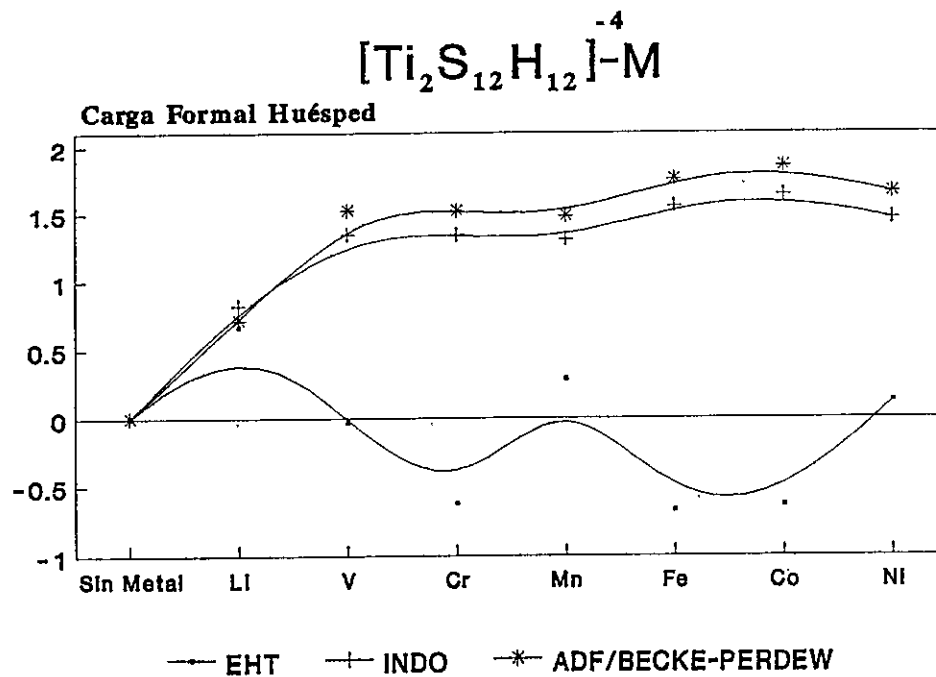


Figura 6.4 : Carga Formal Huésped (M) en Modelo de Trabajo Mínimo.

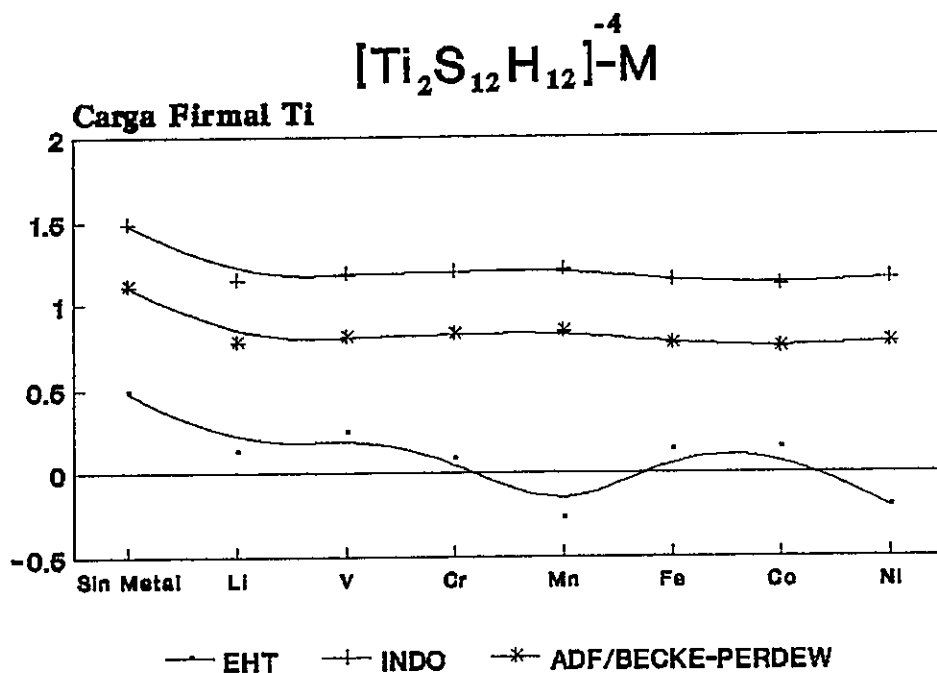


Figura 6.5(a): Carga Formal Ti en Modelo Molecular Trabajo Por Inserción M.

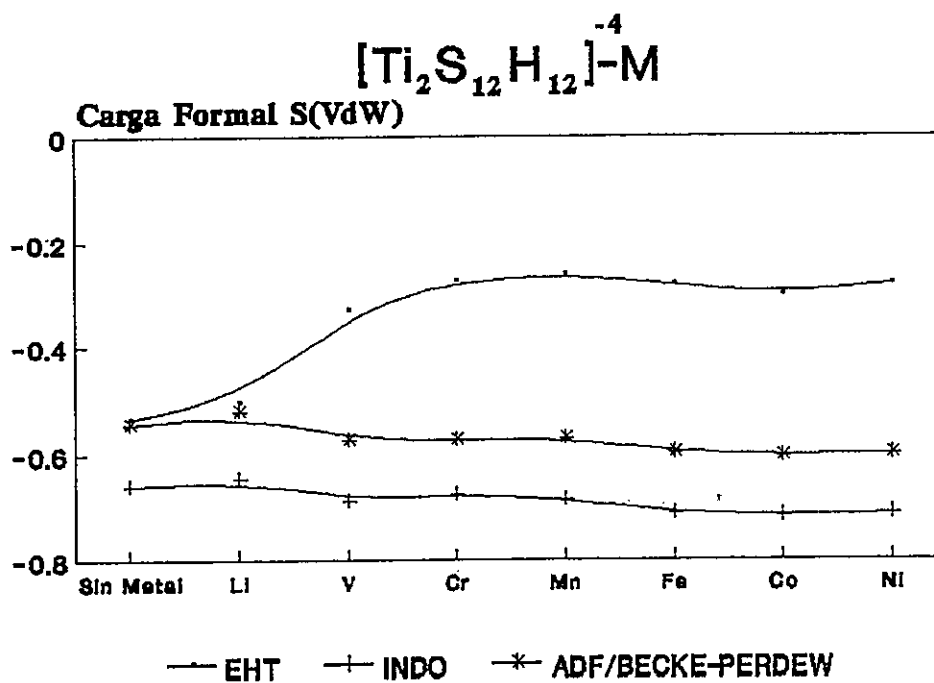


Figura 6.5(b): Carga Formal S(VdW) Modelo Trabajo Insertrado Por M.

### 6.3.B ESTRUCTURA ELECTRÓNICA OBTENIDA POR DOS Y POBLACIÓN DE MULLIKEN PARA EL MODELO MOLECULAR $M(3d)$ -TiS<sub>2</sub>

La estructura electrónica se basa en el concepto de Densidad de Estados (DOS), determinada a partir de una función de onda UHF, separando los electrones  $\alpha$  de los  $\beta$ . Esta aproximación se ha usado en los métodos INDO y ADF.

Respecto al método EHT, los resultados descritos en la sección pasada producen una asignación electrónica errónea, como ejemplo hemos incluido el DOS para los sistemas V y Fe huéspedes descritas en la Figuras 6.6(a) y 6.6(b). Para ambos, como para el resto de los huéspedes "3d", surge una banda  $T_{2g}$  del huésped entre las bandas de valencia (BV) y banda de conducción (BC) del anfitrión. La asignación electrónica de la banda huésped  $T_{2g}$  por los electrones  $4s^2$  del mismo huésped genera una descripción errónea, ya que la primera banda es poblada por la segunda, impidiendo la transferencia de carga al anfitrión. A pesar de ello, las curvas DOS describen una situación diferente al modelo de Banda Rígida.

Para el método INDO se observa un comportamiento de las curvas DOS muy semejante para cada huésped "3d". No surgen las bandas del huésped entre BV-BC del anfitrión. Esta situación se describe en la Figura 6.7 para V y Fe, siendo análogo para el resto de los metales. Existe una penetración de los niveles "3d" a la banda de valencia 3p(S), reflejándose en un alto orden de enlace M-S(VdW) (Tabla 6.3). Sin embargo, la BC acepta dos electrones del huésped, formando una sub-banda de carácter  $d_{z^2}$  (Ti) entre la BV-BC, descrita en las Figuras 6.7(a-b). Las curvas DOS no concuerdan con los datos teóricos basados en la Teoría de Bandas realizadas por Fujimori et al [14].

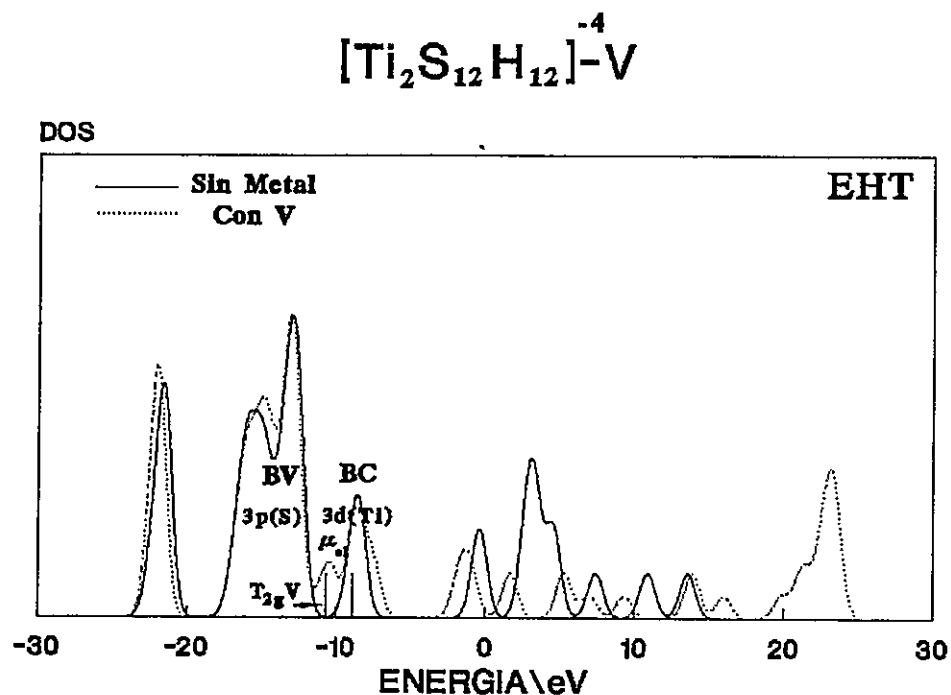


Figura 6.6(a) : Densidad de Estados Con y Sin Vanadio Modelo Trabajo EHT.

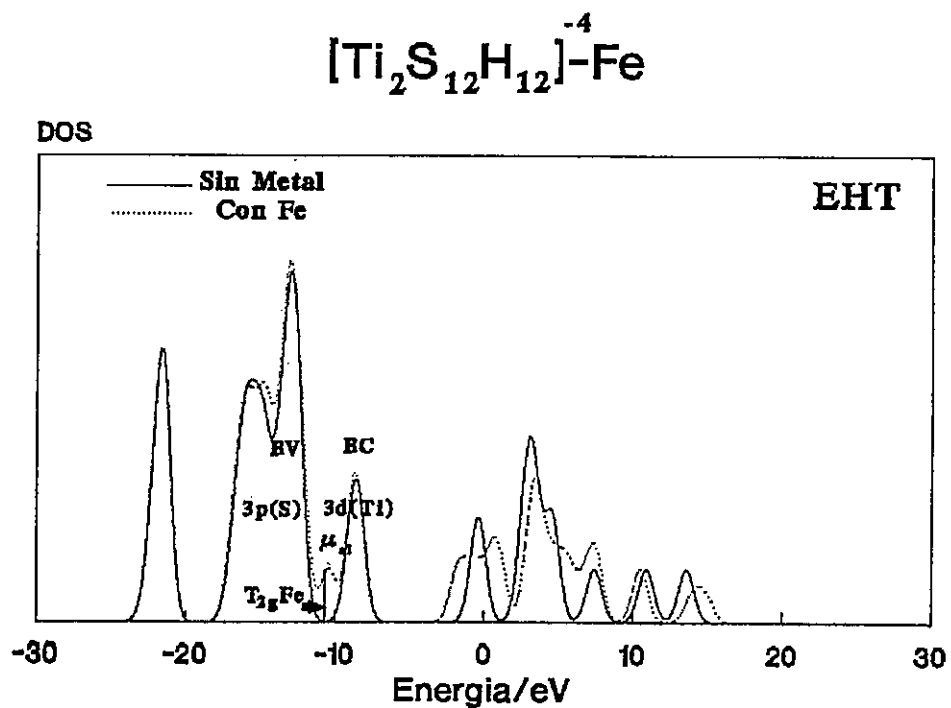


Figura 6.6(b) : Densidad de Estados Con y Sin Hierro Modelo Trabajo EHT.



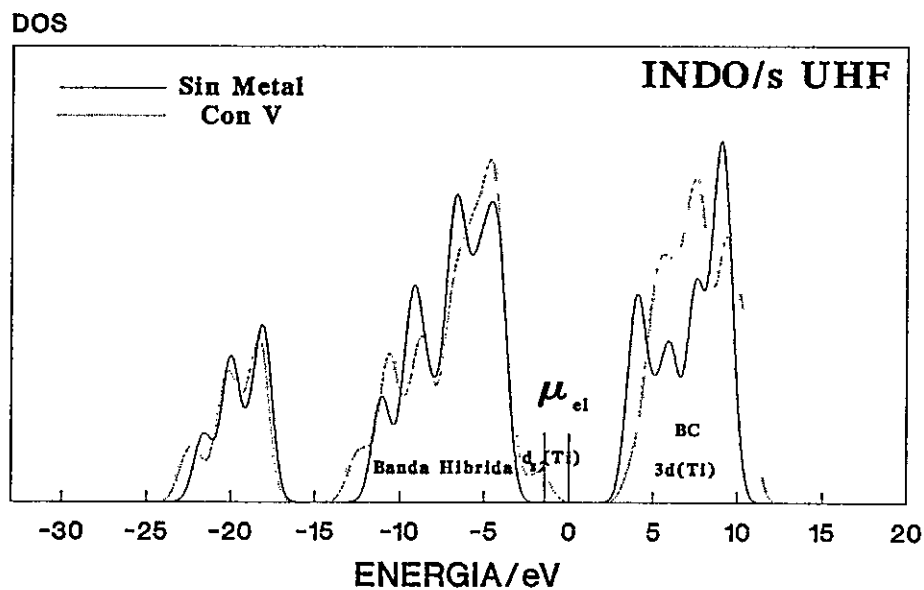
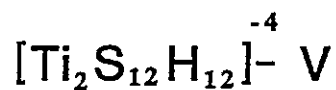


Figura 6.7(a) : Densidad de Estados Con y Sin Vanadio Modelo Trabajo INDO.

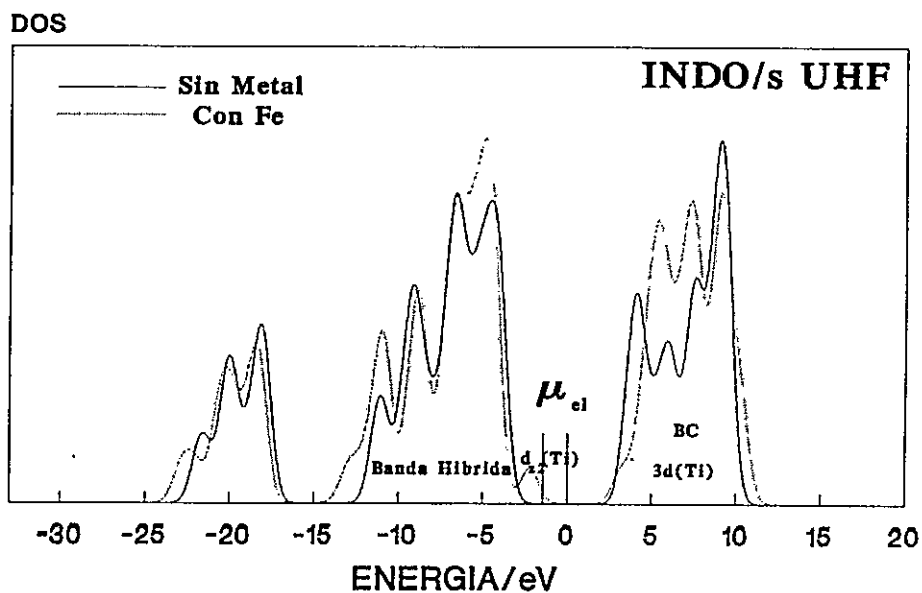
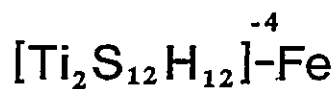


Figura 6.7(b) : Densidad de Estados Con y Sin Hierro Modelo de Trabajo INDO.

Cabe señalar que, las poblaciones de **Mulliken** para **V** y **Fe** respecto del estado de referencia (**Tablas 6.5(a-c)**), generan una correcta asignación electrónica. En particular, al comparar el nivel  $3d_{z^2}$  del Ti, sin y con huésped, se observa su paso a un nivel completo, mientras el huésped pierde aproximadamente 2 electrones desde sus orbitales **4s** (**V,Fe**). Esta contradicción se explica porque el método **INDO** sobrestima las interacciones orbitales huésped-anfitrión, produciendo una estabilización del  $\mu_{el}$ . Esto corrobora los altos órdenes de enlace **S-M** y penetración de las bandas **3d** del huésped en la banda de valencia de carácter **3p(S)**.

Por último, los resultados de las curvas **DOS** basados en **ADF LDA/Becke-Perdew** son descritas en las **Figuras 6.8(a-h)**. En todas las figuras se observa claramente que entre la **BV-BC** del anfitrión surge una banda "**3d**" del huésped, de forma semejante al descrito por **Fujimori**; el potencial químico electrónico presenta características análogas a las determinadas por espectroscopia Fotoelectrónica [**14,15**].

La población de **Mulliken** descritas en las **Tablas 6.6(a-h)**, señalan el valor del armónico esférico  $L=0,1,2$ , asociados a los orbitales **ns,n,p,(n-1)d**, respectivamente. A partir de dichas tablas, se observa que el Ti acepta los electrones del huésped, a través del nivel **3d**, mientras que los huéspedes pierden densidad desde el estado **4s**.

Existe una correcta descripción electrónica para estos sistemas, lo cual se complementa con las curvas **DOS**. Dichas curvas se modifican significativamente para la **BV** del anfitrión, debido a que las interacciones de hibridación orbital **3d(M)-3p(S)** son relevantes, lo que se refleja en el orden de enlace **M-S(VdW)** (**Tabla 6.4**). Estas interacciones son menores que las

(TiS6H6)<sup>-2</sup> - - [TiS6H6]<sup>-2</sup> Sin Intercalar

ORBITAL POPULATIONS INDO

MULLIKEN		TOTAL	BETA	ALPHA
Ti	1-> S	.207253	.103627	.103626
Ti	1-> P(X)	.162123	.081062	.081061
Ti	1-> P(Y)	.162122	.081061	.081060
Ti	1-> P(Z)	.153380	.076690	.076690
Ti	1-> D(ZZ)	.077287	.038643	.038643
Ti	1->D(X2-Y2)	.367043	.183522	.183521
Ti	1-> D(XY)	.367043	.183522	.183521
Ti	1-> D(XZ)	.511227	.255614	.255613
Ti	1-> D(YZ)	.511229	.255615	.255614
<hr/>				
S	3-> S	2.023033	1.011517	1.011517
S	3-> P(X)	1.424827	.712413	.712414
S	3-> P(Y)	1.783952	.891976	.891976
S	3-> P(Z)	1.465951	.732974	.732976
<hr/>				
VdW S	6-> S	2.014396	1.007198	1.007198
VdW S	6-> P(X)	1.380472	.690234	.690238
VdW S	6-> P(Y)	1.756674	.878336	.878338
VdW S	6-> P(Z)	1.408279	.704136	.704143
<hr/>				
H	15-> S	.937872	.468938	.468934
VdW H	18-> S	.964978	.482487	.482491

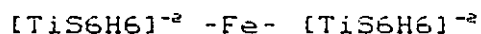
TABLA 6.5(a)

[TiS6H6]<sup>-2</sup> -V- [TiS6H6]<sup>2+</sup>

## ORBITAL POPULATIONS INDO

MULLIKEN	TOTAL	BETA	ALPHA
V 1-> S	.205718	.078774	.126944
V 1-> P(X)	.000640	-.004300	.004940
V 1-> P(Y)	.000639	-.004301	.004940
V 1-> P(Z)	-.011345	-.016058	.004713
V 1-> D(ZZ)	1.002207	.033839	.968369
V 1->D(X2-Y2)	.753565	.045232	.708333
V 1-> D(XY)	.754118	.045230	.708888
V 1-> D(XZ)	.472563	.066597	.405966
V 1-> D(YZ)	.473114	.066593	.406521
<hr/>			
Ti 2-> S	.203289	.099078	.104211
Ti 2-> P(X)	.105955	.048025	.057930
Ti 2-> P(Y)	.105958	.048033	.057925
Ti 2-> P(Z)	.130294	.059204	.071090
Ti 2-> D(ZZ)	.962533	.026716	.935817
Ti 2->D(X2-Y2)	.290683	.134769	.155914
Ti 2-> D(XY)	.290686	.134770	.155916
Ti 2-> D(XZ)	.365440	.175437	.190002
Ti 2-> D(YZ)	.365476	.175451	.190025
<hr/>			
S 4-> S	2.030753	1.016060	1.014694
S 4-> P(X)	1.435211	.722466	.712745
S 4-> P(Y)	1.792298	.898820	.893479
S 4-> P(Z)	1.480355	.746053	.734302
<hr/>			
VdW S 7-> S	1.973418	.988638	.984780
VdW S 7-> P(X)	1.446792	.724994	.721799
VdW S 7-> P(Y)	1.796245	.897350	.898895
VdW S 7-> P(Z)	1.473544	.737036	.736508
<hr/>			
VdW H 16-> S	.970000	.479214	.490786
<hr/>			
H 19-> S	.886075	.436953	.449122

TABLA 6.5(b)



ORBITAL POPULATIONS          INDO

MULLIKEN		TOTAL	BETA	ALPHA
Fe	1-> S	.249558	.094028	.155530
Fe	1-> P(X)	.023940	.009440	.014501
Fe	1-> P(Y)	.023940	.009439	.014500
Fe	1-> P(Z)	.060037	.017072	.042964
Fe	1-> D(ZZ)	1.970694	.985014	.985680
Fe	1->D(X2-Y2)	1.028600	.031005	.997595
Fe	1-> D(XY)	1.028601	.031006	.997595
Fe	1-> D(XZ)	1.031584	.037602	.993983
Fe	1-> D(YZ)	1.031583	.037601	.993983
<hr/>				
Ti	2-> S	.207203	.098354	.108849
Ti	2-> P(X)	.121145	.054688	.066457
Ti	2-> P(Y)	.121143	.054687	.066456
Ti	2-> P(Z)	.132609	.057607	.075003
Ti	2-> D(ZZ)	.946092	.033118	.912975
Ti	2->D(X2-Y2)	.294261	.135949	.158312
Ti	2-> D(XY)	.294263	.135950	.158313
Ti	2-> D(XZ)	.373942	.178999	.194944
Ti	2-> D(YZ)	.373942	.178998	.194944
<hr/>				
S	4-> S	2.027911	1.014681	1.013230
S	4-> P(X)	1.430604	.720245	.710358
S	4-> P(Y)	1.789851	.897645	.892206
S	4-> P(Z)	1.474847	.743388	.731458
<hr/>				
VdW	S 8-> S	2.000415	.995013	1.005402
VdW	S 8-> P(X)	1.463361	.738219	.725142
VdW	S 8-> P(Y)	1.803008	.903374	.899634
VdW	S 8-> P(Z)	1.445867	.729797	.716070
<hr/>				
H	16-> S	.965528	.477275	.488253
<hr/>				
VdW	H 19-> S	.902321	.428880	.473440

TABLA 6.5(c)

obtenidas por el método **INDO**, generando una descripción adecuada. La **BC(3dTi)**, juega un papel más bien de aceptora de los electrones, con un desplazamiento de su banda a una región de estabilización energética. Esto se manifiesta en la baja magnitud de los ordenes de enlace **M-Ti** (Tabla 6.4).

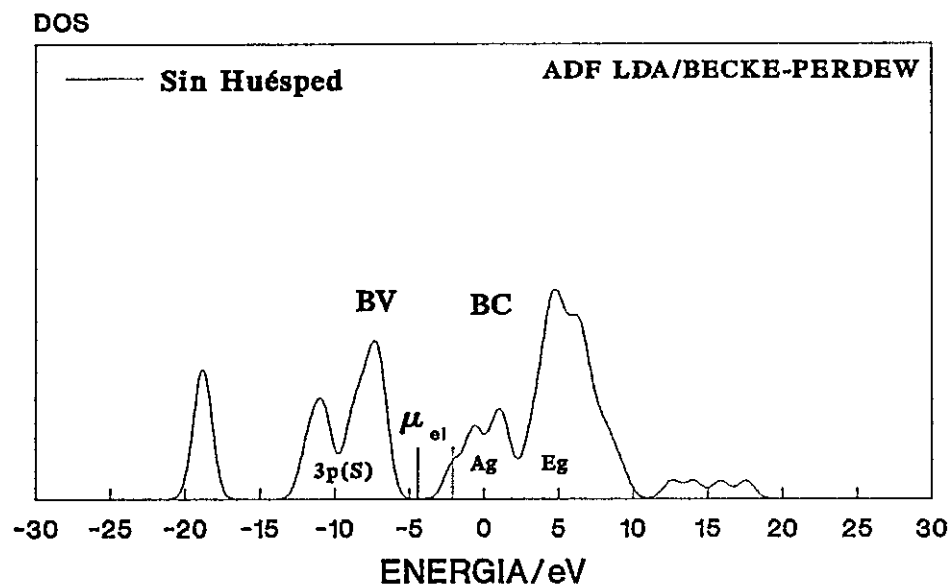
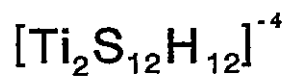


FIGURA 6.8(a) : Densidad de Estados Total Modelo de Trabajo en ADF.

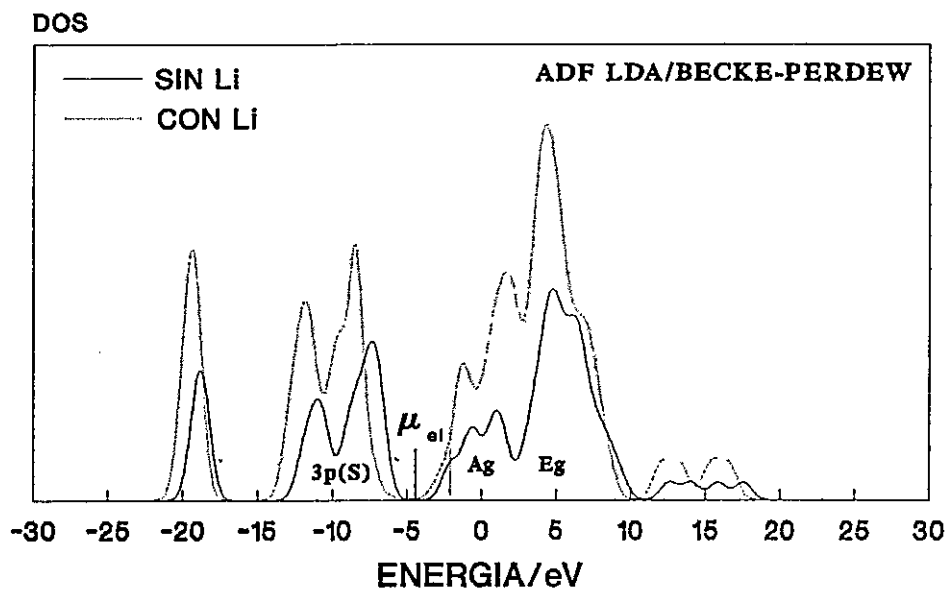
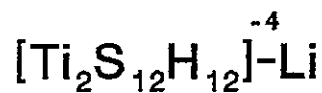


FIGURA 6.8(b) : Densidad de Estados Con y Sin Li Modelo Trabajo en ADF.

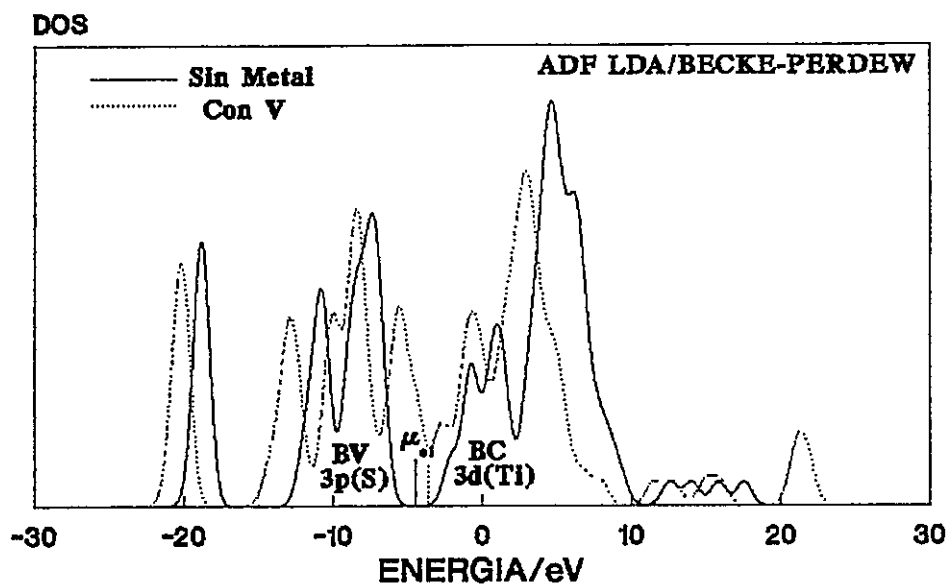
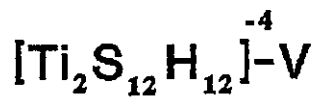


Figura 6.8(c) : Densidad de Estados Con y Sin V Modelo de Trabajo en ADF.

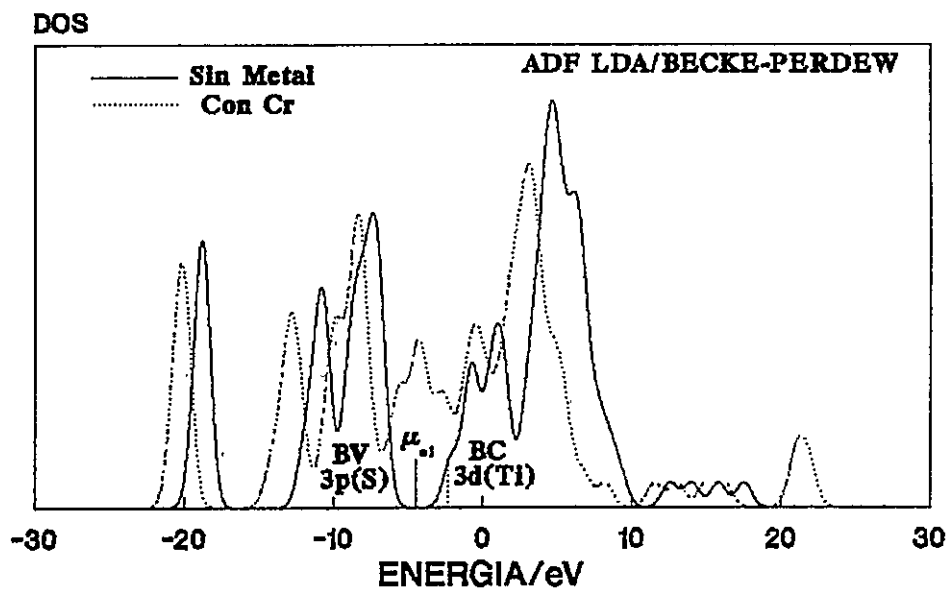
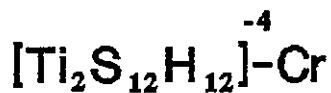


Figura 6.8(d) : Densidad de Estados Con y Sin Cr de Modelo Trabajo en ADF.



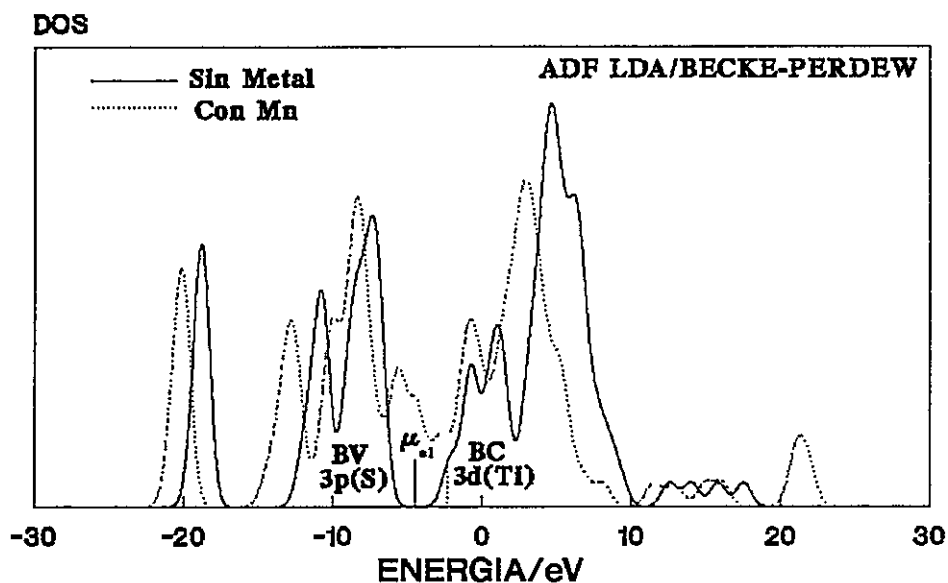
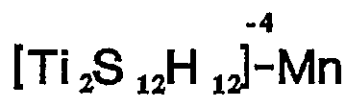


Figura 6.8(e) : Densidad de Estados Con y Sin Mn Modelo de Trabajo en ADF.

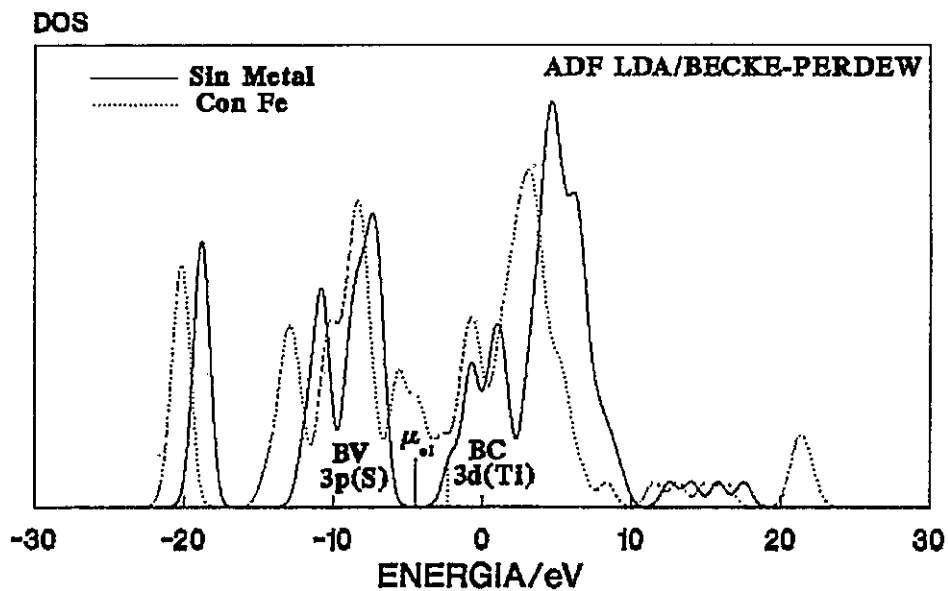
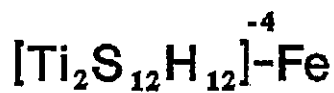


Figura 6.8(f) : Densidad de Estados Con y Sin Fe Modelo de Trabajo en ADF.

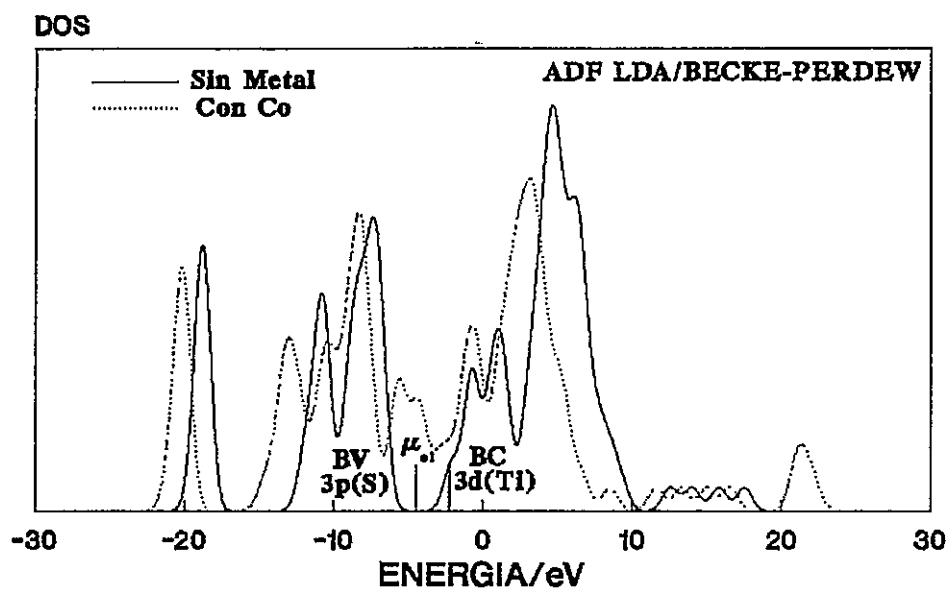
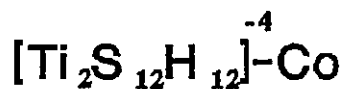


Figura 6.8(g) : Densidad de Estados Con y Sin Modelo de Trabajo en ADF.

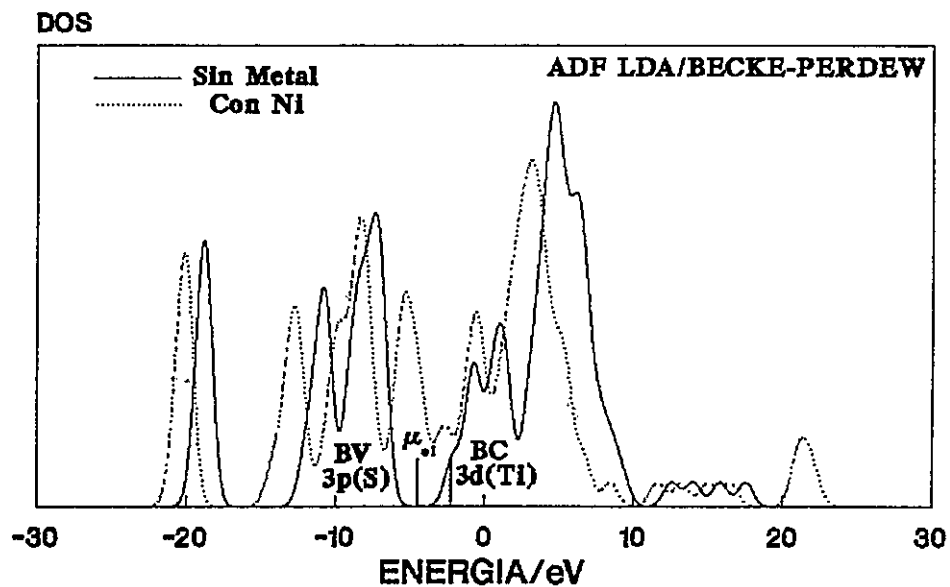
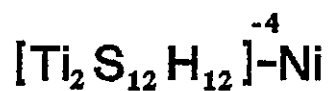


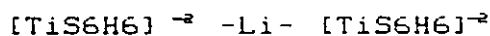
Figura 6.8(h) : Densidad de Estados Con y Sin Ni Modelo de Trabajo en ADF.

$$[\text{TiS6H6}]^{-2} - [\text{TiS6H6}]^{-2}$$

MULLIKEN POPULATION ANALYSIS BY ATOMIC ORBITALS  
LDA BECKER-PERDEW

	TOTAL	SPIN 1	SPIN2
Ti L			
0	.1999	.09995	.09995
1	.4203	.21015	.21015
2	2.2708	1.13540	1.13540
S L			
0	1.7916	.8958	.8958
1	4.6782	2.3391	2.3391
2	.0677	.0339	.0339
VdW S L			
0	1.7896	.8948	.8948
1	4.6854	2.3427	2.3427
2	.0712	.0356	.0356
H L			
0	.9413	.4707	.4707
1	.0056	.0028	.0028
VdW H L			
0	.9797	.4899	.4899
1	.0256	.0128	.0128

TABLA 6.6(a)



MULLIKEN POPULATION ANALYSIS BY ATOMIC ORBITALS  
LDA / BECKER-PERDEW

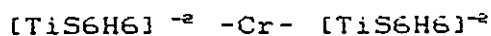
		TOTAL	SPIN 1	SPIN 2
Li	L			
	0	.2570	.1425	.1145
	1	.03	.0165	.0135
<hr/>				
Ti	L			
	0	.2111	.1111	.1080
	1	.2571	.1392	.1179
	2	2.7558	1.6850	1.0708
<hr/>				
S	L			
	0	1.8952	.9563	.938
	1	4.6821	2.4485	2.233
	2	.0148	.0085	.006
<hr/>				
VdW S	L			
	0	1.8903	.9517	.938
	1	4.6204	2.4280	2.192
	2	.0111	.0073	.003
<hr/>				
H	L			
	0	.9645	.4927	.4718
VdW H	L			
	0	.9658	.4929	.4729

TABLA 6.6(b)

[TiS6H6]<sup>-2</sup> -V- [TiS6H6]<sup>-2</sup>MULLIKEN POPULATION ANALYSIS BY ATOMIC ORBITALS  
LDA / BECKER-PERDEW

	TOTAL	SPIN1	SPIN2
V L			
0	.1556	.1151	.0405
1	.0130	.0068	.0062
2	3.3064	3.0866	.2198
Ti L			
0	.2037	.1025	.1012
1	.3173	.1723	.1450
2	2.6710	1.6724	.9986
S L			
0	1.9823	.8991	.8948
1	4.5561	2.3016	2.2545
2	.0796	.0468	.0328
VdW S L			
0	1.9246	.9678	.9568
1	4.5342	2.2775	2.2567
2	.1164	.0779	.0385
H L			
0	.9657	.4925	.4732
1	.0274	.0175	.0099
VdW H L			
0	.8723	.4581	.4142
1	.0342	.0213	.0129

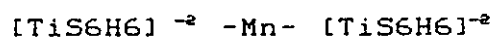
TABLA 6.6(c)



MULLIKEN POPULATION ANALYSIS BY ATOMIC ORBITALS  
LDA / BECKER-PERDEW

		TOTAL	SPIN 1	SPIN 2	
Cr	L				
	0	.2145	.1427	.0718	
	1	.0428	.0265	.0163	
	2	4.2244	4.0024	.2220	
Ti	L				
	0	.2052	.1037	.1015	
	1	.3276	.1725	.1551	
	2	2.6482	1.7263	.9219	
S	L				
	0	2.0283	1.0162	1.0121	
	1	4.7153	2.3803	2.3350	
	2	.0228	.0121	.0107	
VdW	S	L			
		0	1.9452	.9848	.8604
		1	4.6049	2.3218	2.2831
		2	.0251	.0132	.0119
H	L				
	0	.8100	.4092	.4008	
	1	.1180	.0608	.0572	
VdW	H	L			
		0	.8077	.4130	.3947
		1	.1154	.0595	.0559

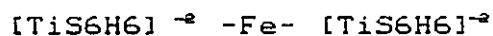
TABLA 6.6(d)



MULLIKEN POPULATION ANALYSIS BY ATOMIC ORBITALS  
LDA / BECKER-PERDEW

		TOTAL	SPIN1	SPIN2
Mn	L			
	0	.2725	.1737	.0988
	1	.2393	.1328	.1065
	2	5.0084	4.9715	.0293
Ti	L			
	0	.1823	.0947	.0876
	1	.3215	.1848	.1367
	2	2.6612	2.1234	.5378
S	L			
	0	2.0365	1.0204	1.0161
	1	4.7163	2.3688	2.3475
	2	.0265	.0160	.0105
VdW S	L			
	0	1.9428	.9785	.9643
	1	4.6047	2.3122	2.2925
	2	.0257	.0153	.0104
H	L			
	0	.8074	.4068	.4006
	1	.1135	.0590	.0545
VdW H	L			
	0	.8078	.4128	.3950
	1	.1104	.0588	.0516

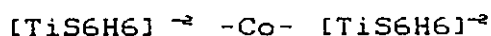
TABLA 6.6(e)

MULLIKEN POPULATION ANALYSIS BY ATOMIC ORBITALS  
LDA / BECKER-PERDEW

		TOTAL	SPIN1	SPIN2
Fe	L			
	0	.2254	.1627	.0627
	1	.1034	.0826	.0208
	3	5.9178	4.9945	.9233
<hr/>				
Ti	L			
	0	.2146	.1136	.1010
	1	.3462	.1816	.1646
	2	2.6762	1.7968	.8794
<hr/>				
S	L			
	0	2.1289	1.0873	1.0416
	1	4.3880	2.2039	2.1841
	2	.0813	.0491	.0322
<hr/>				
VdW S	L			
	0	2.1156	1.0675	1.0481
	1	4.3579	2.1890	2.1689
	2	.1247	.0756	.0491
<hr/>				
H	L			
	0	.8068	.4064	.4004
	1	.1111	.0589	.0522
VdW H	L			
	0	.8076	.4132	.3944
	1	.1106	.0586	.0520

TABLA 6.6(f)

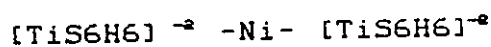




MULLIKEN POPULATION ANALYSIS BY ATOMIC ORBITALS  
LDA / BECKER-PERDEW

		TOTAL	SPIN 1	SPIN 2
Co	L			
	0	.1846	.1005	.0841
	1	.0922	.0502	.0420
	2	6.8714	4.2754	2.5960
<hr/>				
Ti	L			
	0	.2355	.1276	.1079
	1	.3472	.1882	.1590
	2	2.6813	1.6163	1.0650
<hr/>				
S	L			
	0	2.0178	1.0180	.9998
	1	4.6911	2.3628	2.3283
	2	.0734	.0404	.0330
<hr/>				
VdW S	L			
	0	2.0034	1.0172	.9862
	1	4.4852	2.2706	2.2146
	2	.1166	.0654	.0512
<hr/>				
VdW H	L			
	0	.8034	.4033	.4001
	1	.1148	.0583	.0565
H	L			
	0	.8039	.4084	.3955
	1	.1110	.0577	.0533

TABLA 6.6(g)



MULLIKEN POPULATION ANALYSIS BY ATOMIC ORBITALS  
LDA / BECKER-PERDEW

		TOTAL	SPIN1	SPIN2
Ni	L			
	0	.2544	.1588	.0956
	1	.1478	.0782	.0696
	2	7.9458	4.9670	2.9788
<hr/>				
Ti	L			
	0	.2156	.1157	.0999
	1	.3722	.1940	.1782
	2	2.6422	1.6211	1.0211
<hr/>				
S	L			
	0	2.0364	1.0282	1.0082
	1	4.4618	2.3968	2.3450
	2	.1020	.0585	.0435
<hr/>				
VdW S	L			
	0	2.0835	1.0820	1.0015
	1	4.4828	2.2867	2.1961
	2	.1635	.0925	.0710
<hr/>				
H	L			
	0	.8117	.4072	.4045
	1	.1186	.0602	.0584
<hr/>				
VdW H	L			
	0	.8221	.4132	.4089
	1	.1161	.0590	.0571

TABLA 6.6(h)

## CONCLUSIONES

El uso del modelo molecular mínimo (**Figura 6.1**) insertado con Metales "3d" en diferentes metodologías químico cuánticas, ha permitido apreciar las debilidades y fortalezas para cada una de estas aproximaciones, y conocer la naturaleza real de las interacciones entre el huésped y el anfitrión (TiS<sub>2</sub>).

Los métodos **EHT** e **INDO** producen resultados alejados de los resultados experimentales en estos sistemas. Por un lado, las cargas formales se describen erróneamente para el **EHT**, y lo mismo ocurre para el **DOS** respecto al **INDO**. Estos hechos dejan traslucir que el Modelo de Banda Rígida no es el apropiado para describir las propiedades electrónicas del sistema.

En particular, el esquema **ADF** en su aproximación de Densidad electrónica no Local (**LDA-NL**), con correcciones para el intercambio (**Beck**) y la correlación (**Perdew**), permiten describir una tendencia adecuada para el efecto de transferencia de carga desde el huésped al anfitrión. Así mismo, las **DOS** muestran una hibridación entre **M(3d)-3p(S)** y **M(3d)-3d(Ti)**, reflejando una nueva estructura electrónica. Estos resultados refuerzan la hipótesis de **Fujimori et al [14]**, en cuanto a que la correlación electrónica intra-atómica es un término importante de ser considerado. En la misma dirección, se obtiene una descripción adecuada de la hibridación orbital a través de los cálculos de bandas, que da validez al modelo molecular usado, e importancia a la localización de las interacciones. Del mismo modo, la tendencia descrita en los modelos basados en **ADF** presenta una buena correlación con la espectroscopia Fotoelectrónica.

## REFERENCIA

1. R.Friend and A.Yoffe, *Adv.Phys.*, **36**(1987), 1-94.
2. M.Inou , H.Hughes and A.Yoffe, *Adv. Phys.*, **38**,565.
3. T.Miyadai, K.Kikuchi,M.Arai, *J. Phys. Soc. Japan*,  
**52** (1983) 1394.
4. M.Inoue and H.Negishi, *J.Phys.Soc.Japan*, **54**(1985), 380.
5. M.Inoue and H.Negishi, *J.Phys.Chem.*, **91**(1987), 235.
6. B.Yacobi, F.Boswell, J.Corbett, *J. Phys. C*,  
**12** (1979) 2189.
7. M.Inou, M.Matsumoto, H.Sakai, *J.Magn.magn.Mater.*,  
**53** (1985)131.
8. M. Inoue and H.Negishi, *J.Phys.Chem.*, **90**(1986), 235.
9. T.Satoh, Y.Tazuke , K.Hoshi, *J.Phys.Soc.Japan*, **57**(1988) 1743.
10. H.Negishi, H.Takahashi , M.Inoue, *J.Magn. magn. mater.*,  
**68**(1987) 271.
11. M.Balkanshi, *Physica Scripta*, Vol. **T39** (1991), 9-20.
12. N.Suzuki, T.Yamasaki, K.Motizuki, *J.Phys.C*,  
**21** (1988) 6133.
13. N.Suzuki, T.Yamasaki, K.Motizuki, *J.Phys. C*,  
**20**(1987) 395.
14. A.Fujimori and S.Suga, *Phys.Rev.B*, **38**(1988) 3676.
15. Y.Veda, K.Fukushima, H.Negishi, *57*(1986) 839.
16. W.Liang, *Intercalation in Layered Materials*, Ed.  
M.S. Dresselhaas (N.Y. Plenum) 1989.

## CAPITULO SÉPTIMO

### CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE LA TESIS

El problema central planteado en esta tesis se orientó al desarrollo de un modelo químico para el tratamiento de las interacciones locales que gobiernan la química de los compuestos de intercalación. Se propuso como hipótesis básica, que un modelo microscópico tratado en el ámbito de la química cuántica era capaz de producir respuestas satisfactorias respecto de las propiedades observables conocidas en los dicalcogenuros de metales de transición intercalados con átomos y moléculas. Uno de los propósitos centrales del trabajo era además, proveer información útil, más allá de los conocidos modelos físicos de Banda Rígida, acerca de la estructura electrónica de estos materiales. Los resultados obtenidos son ampliamente satisfactorios en cuanto permitieron probar la hipótesis trazadas al principio de la investigación y quedan resumidos de la siguiente manera :

[1] Se demostró que un modelo molecular, convenientemente definido a partir de índices electrónicos definidos en el contexto de la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD), es capaz de reproducir en gran medida resultados experimentales relacionados con la estructura electrónica, propiedades de enlace y propiedades macroscópicas de estos materiales. El potencial químico electrónico, definido operacionalmente en el contexto de una teoría orbital resultó ser una herramienta útil para definir el tamaño y forma de los modelos moleculares de trabajo, que fueron utilizados para modelar propiedades químicas del material anfitrión y de las especies intercaladas en

él. Además, fue posible derivar expresiones sencillas que permiten cuantificar propiedades macroscópicas observables, como la capacidad de carga relativa, así como propiedades microscópicas relacionadas con la difusión iónica y propiedades de enlace de estos sistemas. Algunas propiedades moleculares electrónicas y conformacionales de las especies huéspedes también fueron analizadas con éxito mediante esta metodología.

En particular, la intercalación de Litio en los diversos modelos de  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{NbS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  y  $\text{TiSe}_2$ , usando diferentes funciones de onda moleculares aproximadas demostró que el modelo de Banda Rígida puede ser reemplazado por la aproximación de Friedel, que introduce efectos de polarización electrónica asociada a la intercalación de átomos y moléculas en estas redes. El Litio intercalado en estos materiales produce en primer lugar una transferencia de carga a la banda de conducción del material, dominada principalmente por contribución del metal de transición, para posteriormente recuperar una fracción de carga a través de los azufres vecinos. Este efecto que se traduce en una ionicidad fraccionaria, observada en experimentos RMN, puede ser explicada en términos de las curvas de potencial químico electrónico respecto de la fracción de Li intercalado, y a través del análisis de la distribución de densidades de estado. Estos resultados se correlacionan además con las mediciones experimentales del corrimiento Knight  $^7\text{Li}$  y la función de trabajo.

[2] Los modelos moleculares basados en la inserción del complejo Amoníaco/ion Amonio sobre el anfitrión  $\text{TiS}_2$ , permiten poner en evidencia las interacciones huésped-huésped y huésped-anfitrión. La primera interacción es

del tipo electrostático (ion-dipolo), y juega un rol fundamental en la estabilización del Amoníaco en su entorno Prismático Trigonal (PT); mientras que la segunda interacción se establece entre el orbital **HOMO** del Amoníaco con la Banda de Valencia **3p(S)** del material.

Se verifica que el proceso de transferencia de carga se realiza externamente, ya que sólo bajo la presencia de los iones Amonios, la Banda de Conducción **BC 3d(Ti)** actúa como receptora de tal carga. Este resultado ratifica la evidencia experimental conocida en este sistema.

En cuanto a la geometría del Amoníaco en los modelos se consideraron dos tipos, aquella experimental (plana) y una hipotética de referencia (tetraédrica). Usando el concepto de dureza relativa, se demuestra que el entorno local de la red anfitriona facilita la estabilidad de un Amoníaco plana en comparación a una fase gaseosa.

**[3]** El complejo Litio/Amoníaco intercalado en un modelo molecular de  $\text{TiS}_2$  permitió establecer la importancia de las interacción  $\text{Li-NH}_3$  en el espacio de VdW. Tal interacción es del tipo ion-dipolo. El Amoníaco insertado sólo es estabilizado por la presencia del Litio, ya que los puentes de Hidrógeno que se establecen entre el Amoníaco y Azufres laminares en el espacio de VdW son débiles. Este sistema es valioso, debido a que sugiere que donde el Litio se encuentre insertado; ya sea sólo o coordinado con Amoníaco, produce una transferencia de carga a la red anfitriona y polarización sobre su entorno local próximo.

[4] Por último, el estudio del modelo molecular mínimo de  $\text{TiS}_2$  insertado con metales de transición " $3d(M)$ ", permitió establecer una transferencia de carga de  $\sim +2$  a la BC  $3d(\text{Ti})$ , con una fuerte hibridación orbital  $3d(M)-3p(S)$  y  $3d(M)-3d(\text{Ti})$ . Este resultado es también consistente con los datos Espectroscopia Fotoelectrónica y está de acuerdo con los resultados de la Teoría de Bandas en la aproximación APW.

Las perspectivas futuras de la tesis están encaminadas dentro de las propiedades electrónicas y ópticas de los materiales, en el marco conceptual de los modelos moleculares como enfoque químico al problema del estado sólido, en el marco de la Teoría de las Funcionales de la Densidad. Esta teoría presenta un esquema conceptual que nos permite acercarnos a la termodinámica electrónica de semi-conductores sin perder el sentido químico de los fenómenos estudiados en ese estado de la materia. De allí que términos como potencial químico electrónico, dureza, electronegatividad, capacidad de carga relativa, y otros permitan la comprensión de los fenómenos y relacionar los con resultados experimentales.

La ventaja de acuñar tal terminología química al estado sólido es recuperar la descripción del comportamiento de dicho estado al espacio real, el cual se pierde en el enfoque físico.

Los resultados encontrados en el desarrollo de este trabajo pueden también aplicarse al estudio de la química de otros materiales relacionados, como polímeros orgánicos, cristales líquidos con impurezas metálicas y superconductores inorgánicos moleculares. Todo estos sistemas admiten una modelación química y los criterios desarrollados en esta tesis deberían ser



aplicables en ellos.

Finalmente, es también pertinente delinear los posibles desarrollos teóricos que se derivan directamente de los resultados encontrados en este trabajo : por ejemplo, el material intercalado con impurezas metálicas o moleculares es un sistema electrónico no homogéneo. Como tal, resulta imposible en principio diseñar modelos de medio efectivo, de continuo, que consideren a la impureza rodeada por un medio no estructurado, caracterizado por una densidad electrónica efectiva. Sin embargo, los modelos moleculares derivados en esta tesis pueden ser un excelente punto de partida para obtener los mapas de densidad electrónica de los sistemas intercalados en su entorno no homogéneo. Con estos mapas de densidad disponibles, es posible diseñar una teoría de continuo, similar a la de la teoría de campo de reacción, que considere una polarización electrónica definida en torno a la densidad no homogénea (conocida a partir de los modelos químicos), y derivar entonces la variación de la estructura electrónica del intercalado como una función de la densidad electrónica inducida (que se obtiene punto a punto por comparación con la densidad electrónica del material no intercalado). El tratamiento teórico basado en el modelo de medio efectivo (que utiliza a la densidad electrónica y sus gradientes como modelos de polarización en vez de la constante dieléctrica) es una alternativa viable, como se demuestra en la formulación del modelo del estado de transición nuclear. Este trabajo previo al desarrollo de los modelos moleculares descritos en esta tesis son un complemento promisorio para el tratamiento teórico de estos materiales mediante modelos mixtos (R.Contreras, **F.Mendizabal**, A.Aizman, PHYSICAL REVIEW **A49**,5, 3439(1994))

## APÉNDICE A

### TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES EN LA APROXIMACIÓN SELF-CONSISTENT FIELD (SCF).

#### INTRODUCCIÓN

El método Self-Consistent Field (**SCF**), o Campo auto-consistente, es el modelo más común empleado para el cálculo de la función de onda electrónica. Su importancia en química teórica se debe a tres rasgos fundamentales:

- 1° El modelo produce las mejores energías propias desde una función de onda electrónica representada con un determinante.
- 2° Los valores propios de los operadores mono-electrónicos son predichos por la función de onda SCF.
- 3° El modelo sirve como punto de partida para algunos de los modelos usados en química teórica como, **Ab initio**, **EHT**, **CNDO**, **INDO**, **PM3**, **AM1**, etc.

El modelo SCF es básicamente un método iterativo para solucionar la ecuación de onda, y por consiguiente, da varios grados de auto-consistencia. Los resultados obtenidos son dependientes de las aproximaciones realizadas sobre el hamiltoniano y el procedimiento iterativo involucrado en cada método.

El modelo SCF tiene sus raíces en el método Hartree, el cual fue modificado para producir el método de Hartree-Fock (HF) en su forma general. Las ecuaciones de Hartree-Fock son solucionadas por las técnicas específicas

de expansión del conjunto base en términos del método analítico de Roothaan (también llamado SCF analítico), que se basa Teoría de Orbitales Moleculares (TOM).

## EL MÉTODO HARTREE-FOCK

Uno de los objetivos que ha centrado la atención de la química cuántica durante los últimos cuarenta años es la solución de la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo,

$$H(\mathbf{x},\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{x},\mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{x},\mathbf{R}) \quad (1.A)$$

donde H es el operador hamiltoniano y  $\Psi$  es la función de onda del sistema. Tanto H como  $\Psi$ , dependen de las coordenadas de todos los núcleos (R) y electrones (x) en la molécula. La función de onda de n-partículas  $\Psi(\mathbf{x},\mathbf{R})$  describe el movimiento de los electrones en un campo fijo debido a los núcleos, usando la aproximación de Born-Oppenheimer.

Despreciando los términos relativistas, el hamiltoniano se puede expresar como :

$$H(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \sum_A \nabla_A^2 + \sum_{A<B} Z_A Z_B / R_{AB} + \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i<j} 1/r_{ij} - \sum_{iA} Z_A / r \quad (2.A)$$

que contiene respectivamente, las contribuciones de energía cinética de los núcleos, la repulsión electrostática entre los núcleos, la energía cinética de los electrones, la repulsión electrón-electrón, y la atracción núcleo electrón, respectivamente.

Debido a que las interacciones repulsivas electrón-electrón están incluidas en el hamiltoniano, esta ecuación no puede ser solucionada sin aproximaciones. El objetivo de la química cuántica computacional es proponer métodos aproximados de solución, manteniendo la filosofía del procedimiento de Hartree-Fock o aproximación **SCF**.

En una primera aproximación al problema, se expresa la función de onda total  $\Psi(\mathbf{x},\mathbf{R})$  como un producto de dos funciones,

$$\Psi(\mathbf{x},\mathbf{R}) = \Psi_{el}(\mathbf{x},\mathbf{R}) \Xi(\mathbf{R}) \quad (3.A)$$

donde la función  $\Psi_{el}(\mathbf{x},\mathbf{R})$  es la función de onda electrónica, mientras que la función  $\Xi(\mathbf{R})$  es la función de onda nuclear. Estas funciones son determinadas por las ecuaciones de valores propios,

$$H_{el} \Psi_{el}(\mathbf{x},\mathbf{R}) = E_{el} \Psi_{el}(\mathbf{x},\mathbf{R}) \quad (4.A)$$

$$H_n \Xi(\mathbf{R}) = E \Xi(\mathbf{R}) \quad (5.A)$$

que corresponde a las ecuaciones de Schrodinger electrónica y nuclear respectivamente. La energía de un estado electrónico es dependiente de  $\mathbf{R}$  y esta dependencia produce la energía potencial que gobierna los movimientos vibracionales en una molécula. Hay una geometría nuclear para la cual existe un mínimo en la superficie de energía potencial  $E_{el}$ .

El movimiento electrónico está restringido por el principio de Pauli, por lo cual la función de onda electrónica  $\Psi_{el}(\mathbf{x}, \mathbf{R})$  (de aquí en adelante  $\Psi$ ) debe ser antisimétrica con respecto a un intercambio de electrones. La función de onda que satisface este requisito es un determinante de Slater, construido desde un conjunto de spin-orbitales mono-electrónicos,  $\{\psi(x_1, \dots, x_N)\}$ , con  $x_j = r_j \Phi_j$ , un producto de coordenadas espaciales y de spin. La integración (o suma) sobre las coordenadas de spin produce una función puramente espacial escrita en términos de orbitales  $\psi_i(r_i)$ :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = 1/(n!)^{1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(r_n) & \psi_2(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (6.A)$$

La elección del "mejor" determinante de Slater se obtiene mediante un procedimiento variacional. Este procedimiento genera las llamadas ecuaciones

de Hartree-Fock,

$$F(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) = E_i \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (7.A)$$

Los orbitales  $\psi_i(\mathbf{r}_1)$  son llamados orbitales moleculares, y  $F(\mathbf{r}_1)$  es el operador de Fock, definido como,

$$F(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (8.A)$$

donde la parte mono-electrónica  $h(\mathbf{r}_1)$  se compone de un operador diferencial de la energía cinética y el potencial núcleo-electrón. Mientras que los términos de repulsión electrón-electrón se encuentran contenidos en el operador  $g(\mathbf{r}_1)$ . Este operador presenta la forma de un operador mono-electrónico y describe el potencial medio creado por los electrones del sistema. Consiste de dos contribuciones, una coulombica (análogo clásico) y otra de intercambio (termino cuántico puro, sin análogo clásico),

$$g(\mathbf{r}_1) = j(\mathbf{r}_1) - k(\mathbf{r}_1) \quad (9.A)$$

con

$$j(\mathbf{r}_1) = \sum_{k=1}^n \int \frac{\psi_k(\mathbf{r}_2)^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 \quad (10.A)$$

y

$$k(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_1) = \delta_{sks} \sum_{k=1}^n \psi_k(\mathbf{r}_1) \int \frac{\psi_k(\mathbf{r}_2) \psi(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 \quad (11.A)$$

El término de intercambio  $k(\mathbf{r}_1)$  es cero cuando la función de spin en los orbitales, dentro de la integral, son diferentes, y es igual a uno cuando las funciones de spin son iguales. Los operadores  $j(\mathbf{r}_1)$  y  $k(\mathbf{r}_1)$  dependen de las soluciones de la ecuación 7.A. De allí que las ecuaciones de Hartree-Fock son ecuaciones integro-diferenciales que deben ser solucionadas iterativamente hasta que potencial  $g(\mathbf{r}_1)$  halla convergido.

Cuando los cálculos son trasladados a moléculas, es necesario el uso de la aproximación algebraica, por expansión de orbitales moleculares  $\psi_i$  en una serie finita de funciones bases  $\{\chi_i(\mathbf{r}_1)\}$ , denominados orbitales atómicos (aproximación LCAO):

$$\psi_i(\mathbf{r}_1) = \sum_i^m \chi_i(\mathbf{r}_1) C_i \quad (12.A)$$

Las ecuaciones integro-diferencial 7.A son transformadas en ecuaciones matriciales (ecuaciones de Roothaan),

$$F C = S C F , \quad (13.A)$$

con las matrices de Fock (**F**) y Solapamiento (**S**), respectivamente :

$$F = \langle \chi | F | \chi \rangle \quad ; \quad S = \langle \chi | \chi \rangle \quad (14.A)$$

Las soluciones a las ecuaciones de HF son descritas como **m** vectores columna de los coeficientes **C** de la ecuación (12.A) :

$$C = (C_1, C_2, \dots, C_m) \quad ; \quad E_{ij} = E_i \delta_{ij} \quad (15.A)$$

La función densidad mono-electrónica, es representable por el conjunto base a través de la matriz,

$$R = \sum_k^n C_k C_k^+ , \quad (16.A)$$



cuya suma se proyecta sobre todos los orbitales  $k$  ocupados en el estado electrónico considerado. De este modo la matriz de Fock queda expresada como,

$$F_{uv} = \langle u|h|v\rangle + G(R)_{uv} \quad (17.A)$$

donde la parte bielectrónica es,

$$G(R)_{uv} = \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} R_{\lambda\sigma} [ \langle uv|\lambda\sigma\rangle - \langle u\lambda|\sigma v\rangle ] \quad (18.A)$$

Es evidente que la calidad de los cálculos dependerán del tipo de base atómica usada. Es posible distinguir dos tipos de bases más usadas en cálculos mecano-cuánticos :

1° Orbitales Atómicos del tipo **Slater (STO)**. Donde cada orbital es representado por una función radial y angular del tipo ,

$$\chi_{n,l,m,\zeta} = A(n,\zeta) r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\phi,\theta) \quad (19.A)$$

con  $Y_l^m$  como un armónico esférico normalizado.  $A(n,\zeta)$  es una constante, que depende del número cuántico  $n$  y una carga efectiva  $\zeta$ . Históricamente los orbitales **STO** han sido usados para el cálculo de moléculas en los diversos métodos.

2º Otro conjunto de orbitales base son los del tipo **Gaussianas (GTF)**, éstos presentan una forma similar a los **STO**, pero su parte radial difiere de una función **STO** en que es una forma cuadrática, lo que permite reducir el tiempo de cálculo para métodos exactos del tipo **Ab initio**.

$$\chi_{n,l,m,\zeta} = A(n,\zeta) r^{n+1} e^{-\zeta r^2} Y_l^m(\phi,\theta) \quad (20.A)$$

Sin embargo, para mantener la exactitud con respecto a los orbitales **STO**, se hace necesario representar cada **STO** a su vez por una combinación lineal de **GTF**.

## REFERENCIAS

1. W.Hehre, L.Radom, P.Schleyer, J.Pople, in *Ab initio Molecular Orbital Theory*, J.WWiley (1988).
2. T.Albright, J.Burdett and M-N. Whangbo, in *Orbital Interactions in Chemistry*, J.Wiley (1985).
3. A.Szabo and N.Ostlund, in *Modern Quantum Chemistry*, J.Wiley (1982).

## APÉNDICE B

### ORBITALES CRISTALINOS UNA APROXIMACIÓN FÍSICA

El estudio teórico del estado sólido cristalino presenta la dificultad de la solución de la ecuación de Roothaan, ya que su dimensión a escala molecular es infinita. La expansión de los orbitales moleculares no es sólo sobre las funciones centrada en una celda elemental ( $\mu$ ), sino que sobre todas las celdas respecto a una de referencia, marcada con el vector  $I=(I_1, I_2, I_3)$ . Así cada orbital mono-electrónico cristalino es del tipo,

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_I \sum_{\mu}^{3N} C_{\mu i I} \chi_{i\mu I}(\mathbf{r}) \quad (1.B)$$

el cual es solucionado directamente mediante la ecuación secular,

$$\sum_m \sum_v^{3N} (F_{uv}^{lm} - E_i S_{uv}^{lm}) C_{vi}^m = 0 \quad (2.B)$$

de dimensiones  $3N \times m$ , imposibles de ser resuelto.

Por otro lado, **Bloch** usando simetría de traslación demostró que para un sólido periódico ideal, en cada punto  $r$  de cada unidad de celda elemental, los orbitales difieren sólo por un factor de fase compleja,

$$\Phi_j(\mathbf{r}+\mathbf{l}) = e^{i\mathbf{l}\mathbf{k}} \Phi_j(\mathbf{r}) \quad (3.B)$$

tal que,

$$\mathbf{l} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (4.B)$$

es un vector de red que describe la traslación en el espacio real. Esto permite definir un vector de onda en el espacio recíproco de la forma,

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3 \quad (5.B)$$

La ventaja de la simetría de traslación se refleja sobre las funciones usadas en el conjunto base. Ellas son adaptadas por simetría, es decir, son

funciones de representaciones irreducibles del grupo de simetría traslacional. De este modo, tal combinación se expresa para los cristales como,

$$\chi_u^{\mathbf{k}} = \sum_l e^{i\mathbf{k}l} \chi_u^l \quad (6.B)$$

tal que,

$$\chi_u^l = \chi_u(\mathbf{r}-l) \quad (7.B)$$

el vector de onda  $\mathbf{k}$  es un indicativo de las diferentes representaciones irreducibles. Ellas son las llamadas **funciones de Bloch** (orbitales cristalinos), expandidas en funciones de Bloch dependiente de  $\mathbf{k}$  desde los orbitales atómicos en el espacio real.

A través del uso de las funciones de Bloch, se ha podido reformular los elementos de matriz del determinante secular para un sólido (ecuación 2.B),

$$F_{uv}^{kk'} = \int \chi_u^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}) \chi_v^{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} F_{uv}^{kk} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} F_{uv}(\mathbf{k}) \quad (8.B)$$

De este modo, las matrices de Bloch de dimensión infinita y el determinante secular son reducidos a uno del tipo molecular,

$$\sum_v^m (F_{uv}(k) - E_i(k) S_{uv}(k)) C_{vi}(k) = 0 \quad (9.B)$$

con dimensión  $m$ . En general, hay mezcla entre funciones de Bloch diferentes con el mismo vector de onda  $k$ ,

$$\psi_i^k(r) = \sum_{\mu} C_{\mu i}^k \chi_{i\mu}^k(r) \quad (10.B)$$

Los coeficientes  $C_{\mu i}^k$ , que determinan los orbitales cristalinos  $\chi_{i\mu}^k(r)$ , son obtenidos cuando se soluciona 9.B para un vector de onda  $k$  particular.

Este método es denominado Combinación Lineal de Orbitales Atómicos-Orbitales Cristalinos (LCAO-CO). En el área de la química de materiales, el método **Tight-Binding** en Huckel extendido (TB-EH) usa el concepto de orbitales cristalinos para describir la estructura electrónica de sólidos moleculares y extendidos, método que ha probado ser muy eficaz para resolver problemas en este campo.

**REFERENCIA**

1. N.Ashcroft and N.Mermin, Solid State Physics, Ed. HRW
2. R. Hoffmann, in Solid and Surfaces, Ed. VCH. (1988).

## APÉNDICE C

### TEORÍA DE LA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD EN QUÍMICA.

#### INTRODUCCIÓN

El uso de la ecuación de Schrodinger, solucionada por el método de Hartree-Fock, presenta una serie de inconvenientes, tales como :

- (1) En muchos casos no se incluyen los términos de correlación electrónica, para aquellos problemas con un número considerable de electrones.
- (2) La función de onda del sistema, que depende de la posición y del spin electrónico, presenta un carácter multidimensional, careciendo de sentido físico ya que, no es posible abordar su visualización directa.

Por otro lado, la mayoría de los observables de interés físico-químico corresponden a operadores mono- y bi-electrónicos, en particular la densidad electrónica. La información contenida en ella permite la construcción de modelos de estudio a fenómenos químicos debido a :

- (1) La función es tridimensional, así es posible su visualización.
- (2) Esta es medible experimentalmente desde difracción de Rayos X. Es un observable.
- (3) Esta relacionada con conceptos clásicos.



Por estas, y otras razones, la densidad electrónica se convierte en una propiedad interesante de calcular, permitiendo hablar de una química tridimensional. De los diferentes posibles modelos teóricos que usan y calculan esta propiedad, la Teoría de las Funcionales de la Densidad ha sido usada con éxito en el último tiempo, en diferentes problemas de la química y física de sólidos.

## FORMULACION

### [A] Teoría de Funcionales de la densidad.

Uno de los primeros métodos que utilizo a la densidad electrónica ( $\rho(1)$ ) como cantidad fundamental fue el método de Thomas-Fermi-Dirac. Debido al grado de aproximación, esta no puede dar cuenta de algunas propiedades químicas de interés, tal como el enlace químico.

Posteriormente, se relacionó la función de onda electrónica, con la matriz de densidad electrónica de primer orden,

$$\rho(1) = N \int |\Psi|^2 d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_N ds_1 \quad (1.C)$$

La densidad electrónica  $\rho(1)$  debe satisfacer la condición de borde :

el número de electrones del sistema ( $N$ ) es constante, por ello al integrar  $\rho(1)$  sobre todo el espacio debe dar el valor de  $N$ ,

$$N = N[\rho] = \int \rho(1) dv_1 = \int \rho(1) d\tau \quad (2.C)$$

Hohenberg-Kohn (HK) formularon su teorema (1964), estableciendo una ruta del cálculo de la densidad  $\rho(1)$ , sin tener que pasar por la función de onda del sistema. Hohenberg-Kohn propusieron un sistema de electrones bajo la influencia de un potencial externo  $v(r)$  (núcleos fijos en la molécula) y repulsión coulombica mutua. Se estableció que la densidad  $\rho(1)$  del sistema es determinada por el potencial externo  $v(r)$  y el número de electrones  $N$  del sistema. Una vez definida la densidad electrónica, se comporta como una variable para el resto de las propiedades del sistema. Por ejemplo, la energía total del sistema.

El Hamiltoniano electrónico del sistema expresado como una funcional de la densidad presenta la siguiente forma,

$$H[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + U[\rho] \quad (3.C)$$

donde el primer término corresponde a la energía cinética electrónica, el

segundo al potencial externo núcleo-electrón, y el tercero incluye las diferentes interacciones bielectrónicas en sistema.

Usando el principio variacional, se estableció la ecuación,

$$\delta\{E[\rho] - \mu[N(\rho) - N]\} = 0 \quad (4.C)$$

donde  $\mu$  es un múltiple de Lagrange.

Con estos antecedentes, se derivó la ecuación Euler-Lagrange,

$$\mu = \frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho} = v + \frac{\partial F}{\partial \rho} \quad (5.C)$$

donde la funcional  $F[\rho]$  es una ecuación universal, dada por

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (6.C)$$

La cantidad  $\mu$  se denomina potencial químico electrónico, esta propiedad varía, a menos que  $\rho(1)$  sea la verdadera densidad del sistema, a

lo cual  $\mu$  será constante.

El cambio de energía desde el estado fundamental a otro, viene dado por la expresión

$$dE = \mu dN + \int \rho(1) dv(1) dv_1 \quad (7.C)$$

De aquí se derivan dos ecuaciones importantes dentro de la teoría,

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N|_v} \quad (8.C)$$

y

$$\rho(1) = \frac{\partial E}{\partial v(1)|_N} \quad (9.C)$$

La expresión 8.C, define el potencial químico electrónico como una variación de la energía total (E) respecto al número de electrones (N) a potencial externo (v) fijo. Mientras que la expresión 9.C, define la densidad electrónica como la variación de la energía (E) respecto a un potencial externo

a número de electrones constantes ( $N$ ).

La ecuación del potencial químico electrónico se relaciona de manera aproximada al concepto de la electronegatividad absoluta de Mulliken ( $X_M$ ), en el esquema de la Teoría de Orbitales Moleculares. Se deriva la ecuación operacional del potencial químico electrónico,

$$\mu \approx - \frac{(I + A)}{2} \equiv -X_M \quad (10.C)$$

donde  $I$  es el potencial de ionización y  $A$  la electroafinidad de un especie neutra.

## [B] ECUACIONES DE KOHN-SHAM

Kohn-Sham (KS) introdujeron un método de cálculo de  $E[\rho]$ , tal de obtener ecuaciones mono-electrónicas semejantes a la de Hartree-Fock, pero donde se toma en cuenta la correlación e intercambio ( $XC$ ), dentro de la aproximación local. La aproximación local implica una variación de la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  lentamente en el sistema punto a punto.

La energía del sistema en el contexto de la funcional de la densidad se expresa como,

$$E = \int v(r) \rho(r) dr + (1/2) \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + G[\rho] \quad (11.C)$$

$$G[\rho] = Ts[\rho] + Exc[\rho] \quad (12.C)$$

El término  $Ts$  es la energía cinética de los electrones en un sistema no interaccionante de densidad  $\rho(\mathbf{r})$ , mientras que el término  $Exc[\rho]$  se refiere a la energía de intercambio y correlación, la cual bajo la aproximación local tiene la forma,

$$Exc[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho] dr \quad (13.C)$$

donde  $\epsilon_{xc}[\rho]$  corresponde a la energía de intercambio y correlación de cada electrón en un gas electrónico (Local Density Approximation **LDA**).

Al reemplazar los términos en la ecuación (12.C), se obtiene la ecuación,

$$\int dp(r) \left( \phi(r) + \frac{dT_s[\rho]}{d\rho(r)} + \mu_{xc}[\rho(r)] \right) = 0 \quad (14.C)$$

donde  $\phi(\mathbf{r})$  es el potencial electrostático,

$$\phi(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\int \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (15.C)$$

y  $\mu_{xc}$  es el potencial químico de intercambio-correlación,

$$\mu_{xc}[\rho] = \frac{d(\text{exc}(\rho))}{d\rho} \quad (16.C)$$

De este modo las ecuaciones de KS mono-electrónicas presentan la forma,

$$(-1/2 \nabla^2 + \{\phi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}[\rho]\}) \chi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{r}) \quad (17.C)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\chi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (18.C)$$

donde  $\chi_j(r)$  son los orbitales de Kohn-Sham. El método propuesto es auto-consistente, y en principio exacto, aunque en la práctica depende de la exactitud del término de intercambio y correlación. El nivel más alto ocupado es el único que tiene sentido físico.

#### REFERENCIA

1. R.Parr and W.Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Ed. Oxford University Press (1989).
2. A.Bamzai and B.Deb, Rev. Mod. Phys. **53**(1981) 95.
3. P.Hohenberg and W.Kohn, Phys. RevB, **136**(1964) 864.
4. W.Kohn and L.Sham, Phys. Rev.A, **140**(1965) 1133.



## APÉNDICE D

### MÉTODOS CUÁNTICOS EMPLEADOS PARA EL ESTUDIO DE LOS MODELOS MOLECULARES.

#### I) MÉTODO HUCKEL EXTENDIDO (EHT)

El método Huckel Extendido(EHT) [1-8] es el más simple de los métodos semiempíricos desarrollados en la química cuántica basado en la aproximación **OM-CLOA** (APÉNDICE A), con aplicaciones tanto a moléculas como a materiales químicos de diversas estructuras y clases. Este es un procedimiento de cálculo no iterativo o auto-consistente. La solución del determinante secular se halla mediante un reemplazo explícito de cada una de los elementos matriciales por

$$F_{UV} = -1/2 K_{UV} (I_U + I_V) S_{UV} \quad (1.D)$$

donde u y v son índices de orbitales atómicos de valencia del tipo Slater. Mientras que  $I_U$  es el potencial de ionización para el orbital atómico u.  $S_{UV}$  es la integral de solapamiento (overlap) entre los orbitales atómicos u y v centrados sobre diferentes átomos.

El valor de la constante  $K_{UV}$  es determinada por las condiciones :

$$K_{UV} = \begin{cases} \text{para } u \neq v, 1 < K < 2 \\ 1 \text{ para } u = v \end{cases}$$

La energía total del sistema está dada por la suma de las energías de todos los orbitales moleculares mono-electrónicos ocupados, ponderadas por su mínimo de ocupación  $n_i$

$$E_{\text{tot}} \approx \sum_i n_i e_i \quad (0 < n_i < 1) \quad (2.D)$$

La expresión de la energía total del sistema dada por la ecuación (3.D), no es exacta. Esta debe ser corregida por sustracción de los términos bielectrónicos y la adición de los términos de repulsión núcleo-núcleo. El método Huckel Extendido no toma en cuenta las repulsiones electrón-electrón y núcleo-núcleo.

En general, el método Huckel Extendido aplicado a modelos moleculares, ha demostrado dar buenos resultados cualitativos para la representación de la estructura electrónica de sólidos covalentes semi-conductores. Sin embargo, para sólidos cristalinos iónicos, no se han obtenido resultados adecuados, requiriéndose métodos más sofisticados dentro de la aproximación SCF.

## II) MÉTODO INDO [Intermediate Neglec Differential Overlap].

El método INDO fue creado por Pople, Beveridge y Dobosh en 1967 [9-12]. Este trata en forma explícita a todos los electrones de valencia, vía un Hamiltoniano del tipo descrito en el APÉNDICE A, ecuación 1.A. Mientras que los electrones internos son tratados por la aproximación de core

congelado. Las ecuaciones mono-electrónicas de Fock son resueltas auto-consistentemente mediante el método analítico de Roothaan.

En esta tesis se usará los códigos **INDO/1** e **INDO/s** desarrollados por Bacon y Zerner. Estos métodos han probado ser útiles en el estudio de propiedades moleculares de interés químico en sistemas orgánicos e inorgánicos. El mayor atractivo del método **INDO** es que ha sido parametrizado para algunos metales de transición del primer período, lo que posibilita el estudio adecuado de tales complejos. Esto, en conjunto con un requerimiento computacional razonable, hace del **INDO** un método atractivo para la aplicación a problemas de sólidos y Superficies, en la cual se requiere de modelos moleculares o clusters de tamaño considerable.

Como todo método cuántico semi-empírico, el **INDO** presenta una serie de aproximaciones y parametrizaciones que deben ser consideradas antes de realizar cualquier cálculo. En particular, las versiones **INDO/1** e **INDO/s** difieren en el tratamiento de las integrales de repulsión bielectrónicas:

- **INDO/1**. Las integrales mono-electrónicas de core son evaluadas a partir del potencial de ionización, mientras que la integrales bielectrónicas son calculadas teóricamente usando sólo las integrales  $(uu|vv)$  bicéntricas vecinas, y despreciando el resto de las interacciones a varios centros.

- **INDO/s**. Las integrales mono-electrónicas de core son evaluadas a partir del potencial de ionización, mientras que las integrales bielectrónicas de repulsión son evaluadas usando la formula empírica de Weiss-Mataga-Nishimoto.

Usando los conceptos del modelo de orbitales moleculares (APÉNDICE A) Hartree-Fock no restringido, el determinante secular matricial para los electrones de spin alfa es,

$$F\alpha C\alpha = C\alpha E\alpha \quad (4.D)$$

para un conjunto base de funciones atómicas ortogonales  $\{\chi_u\}$ , que por combinación lineal forma los orbitales moleculares de spin alfa,

$$\psi_I^\alpha = \sum C_{iU}^\alpha \chi_U \quad (5.D)$$

La matriz de Fock es,

$$F\alpha = h + J - K\alpha \quad (6.D)$$

Expresiones similares se pueden derivar para los electrones de spin beta. El término  $h$  es la matriz mono-electrónica, y  $G^\alpha = J - K^\alpha$  es la matriz bielectrónica considerando los términos de coulomb e intercambio, respectivamente.

J.Pople, realizó a este nivel sus primeras aproximaciones para derivar el método semi-empírico **INDO**. El término  $h$  mono-electrónico se reduce a,

$$h^{AA}_{uu} = (\chi_u | -\nabla^2/2 - Z_A/R_A | \chi_u) - \sum_{B \neq A} Z_B \gamma_{AB} \quad (7.D)$$

tal que el primer término corresponde a la integral mono-céntrica  $U^{AA}_{uu}$ . Además,

$$h^{AA}_{uv} = 0, \quad u \neq v \quad (8.D)$$

y

$$h^{AB}_{uv} = (\beta^0_{A,u} + \beta^0_{B,v}) \Delta_{uv}/2 \quad (9.D)$$

La integral,

$$\gamma_{AB} = (\chi_u \chi_u | \chi_v \chi_v) = \int d\tau(1) d\tau(2) \chi_u(2) \chi_u(1) r_{12}^{-1} \chi_v(2) \chi_v(1) \quad (10.D)$$

es la integral coulombica bielectrónica de centros adyacentes. Los parámetros  $\{\beta^0_{k,p}\}$  son parámetros atómicos de enlace, elegidos a partir de valores experimentales. La integral mono-céntrica  $U_{uu}$  es tomada como el potencial de ionización atómico promedio del átomo en diferentes enlaces. Hasta el momento ambos métodos, **INDO/1** e **INDO/s** usan la misma aproximación.

Dentro del formalismo de Hartree-Fock no restringido, los elementos matriciales de **G** son,

$$G^{\alpha}_{uv} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\sigma\lambda} (uv|\sigma\lambda) - P^{\alpha}_{\lambda\sigma} (u\sigma|v\lambda) \quad (11.D)$$

con similar expresión para los electrones beta en la matriz  $G^{\beta}$ . Usando los criterios de Pople, el método **INDO** asume las siguientes restricciones sobre el termino **G**,

$$G^{\alpha}_{uu} = \sum_{\lambda\sigma} [P_{\sigma\lambda} (u\mu|\lambda\sigma) - P^{\alpha}_{\lambda\sigma} (u\sigma|\mu\lambda)] + \sum_{\sigma \neq A} P_{\sigma\sigma} \gamma_{\sigma u}, \quad u \in A \quad (12.D)$$

y

$$G^{\alpha}_{uv} = \sum P^{\alpha}_{uv} \gamma_{uv}; \quad u \in A, v \in B, A \neq B \quad (13.D)$$

con similares expresiones para  $G^{\beta}$ .

Para el procedimiento **INDO/1**, las integrales Coulómbicas bicéntricas bielectrónicas  $\gamma_{uv}$  (ecuación 13.D) son evaluadas teóricamente; mientras que para el método **INDO/s** tal integral es reemplazada por la fórmula empírica:

$$\gamma_{AB} = \frac{f_{\gamma}}{(2f_{\gamma}/(\gamma_{AA} + \gamma_{BB})) + R_{AB}} \quad (14.D)$$

donde  $R_{AB}$  es la distancia entre los dos centros en cuestión,  $f_{\gamma}$  es un parámetro empírico introducido por Weiss cuyo valor es 1.2, y  $\gamma_{AA}$  es obtenida a partir de la fórmula de Pariser:

$$\gamma_{AA} = F^0(AA) = I_A - A_A \quad (15.D)$$

que corresponde a la diferencia entre el potencial de ionización ( $I_A$ ) y electroafinidad ( $A_A$ ) de los electrones s,p,ó d.

El valor práctico del método **INDO/s** se debe a que sus resultados son comparables con las mediciones en espectroscopia electrónica, de allí su valor como técnica teórica para problemas que involucren transiciones electrónicas o excitaciones.

### III) MÉTODO AMSTERDAM DENSITY FUNCTIONAL (ADF).

El punto central de este programa es resolver la ecuación mono-partícula de la **DFT [13-18]** a través de un procedimiento iterativo de Campo Auto-consistente (**SCF**), semejante al usado en la teoría de Hartree-Fock descrito en el **APÉNDICE A**.

El procedimiento comienza con una densidad de partida correspondiente a un cierto arreglo de geometría de los núcleos ( $\rho_{in}(r)$ ). Usualmente, la densidad de partida es construida desde una superposición de densidades atómicas. El operador de Coulomb en ADF resuelve la ecuación de Poisson mediante el uso del conjunto de bases Slater a través de un procedimiento de aproximación analítico,



$$-1/2 \nabla^2 V_c(r) = 4\pi \rho(r) \quad (16.D)$$

El cálculo del potencial de intercambio-correlación es efectuado sobre una grilla numérica en el espacio real y los resultados son entonces expresados en una forma analítica,

$$\mu_{xc}(r) = f[\rho(r)] \quad (17.D)$$

De este modo se resuelve el operado mono electrónico de las ecuaciones del tipo Kohn-Sham (KS),

$$[-1/2 \nabla^2 + V_c(r) + \mu_{xc}(r)] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (18.D)$$

El término  $\psi_i$  corresponde a la  $i$ -ésima función de onda mono electrónica, también llamado orbital molecular, expandido en un conjunto de

bases atómicas ( $\phi$ ) del tipo Slater,

$$\psi_i = \sum_p C_{ip} \phi_p \quad (18.D)$$

La energía es minimizada respecto a la densidad total  $\rho(r)$ . Esto produce una ecuación secular análoga a Hartree-Fock, la cual contiene los elementos de matriz Hamiltonianos ( $\mathbf{H}$ ) y Solapamiento ( $\mathbf{S}$ ) a ser calculados,

$$(H_{pq} - e_i S_{pq}) C_{iq} = 0 \quad (19.D)$$

con

$$H_{pq} = \int \phi_p^*(r) [-1/2 \nabla^2 + V_c(r) + \mu x_c(r)] \phi_q(r) dr \quad (20.D)$$

y

$$S_{pq} = \int \phi_p^*(r) \phi_q(r) dr \quad (21.D)$$

Una vez calculados los elementos matriciales Hamiltonianos y de Solapamiento, los valores y vectores propios son encontrados desde la

diagonalización de la matriz  $\mathbf{H-eS}$ . Siguiendo el principio de Aufbau (estadística de Fermi-Dirac), los orbitales son ocupados y una nueva densidad es construida,

$$\rho^{\text{out}}(r) = \sum_{\text{occ}} \psi_i(r)^2 \quad (22.D)$$

En este punto, la nueva densidad electrónica es usada para volver a incrementar en el ciclo descrito, generando el esquema de campo auto-consistente (**SCF**). Después que la convergencia es alcanzada, la energía total para la geometría definida se asocia a las propiedades moleculares calculadas. Si el objetivo es una optimización de la geometría, las gradientes de energía son evaluadas y usadas en la elección de una nueva geometría. Un nuevo ciclo **SCF** es generado con una nueva geometría.

El código **ADF** usa un conjunto de bases atómica de Slater, presenta un tratamiento de los electrones internos con la aproximación "Core congelado", y las aproximaciones locales de Vosko-Wilk-Nusair (VWN) y las correcciones no locales de Becke-Perdew en los término de intercambio-correlación.

## REFERENCIAS

1. R. Hoffman, in Solids and Surfaces, Ed. 1988 VCH
2. E. Canadell and M-H. Whangbo, Chem.Rev., **91**(1991), 965.
3. I.N. Levine, "Quantum Chemistry", Ed. John Wiley & Son.
4. A.Szabo and N.Ostlund, in Modern Quantum Chemistry, Ed J.Wiley (1988).
5. R. Hoffman, Chem.Phys., **39**, 1397(1967).
6. M-H. Whanbo, J.Am.Chem.Soc., **100**, 6093(1978).
7. M.Kertesz and R.Hoffmann, J.Am.Chem.Soc., **106**, 3453.
8. M. Whangbo and E. Canadell, J.Am.Chem.Soc., **114**, 9587.
9. J. Pople, D. Santry, D. Segal, J.Chem.Phys., **43**, S129.
10. J.Pople, D.Beveridge, D.Dobosh, J.Chem.Phys., **47**, 2679.
11. A. Bacon and M. Zerner, Theor.Chim.Acta , **53**(1979), 21.
12. M.Zerner, G.Loew , and R.Kirchner, J.Am.Chem.Soc., 589.
13. (a) P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev B., **136**, 864.  
(b) W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. A., **140**, 1133.
14. S. Bamzai and B. Deb, Rev. Mod. Phys., **53**(1981), 95.
15. J.Callaway, N. March, Solid State Phys.,  
**38**(1984), 135.
16. E. Baerends, D. Ellis and P. Ros, Chem. Phys. , **2**, 41.
17. E. Baerends and P. Ros, Int. J. Quantum Chem.  
Symp., **12**(1978) 169.
18. G. te Velde and E. Baerends, Chem. Phys.,  
**177**(1993), 399.

## APÉNDICE E

### PERSPECTIVAS DE ORBITALES FRONTERAS E INTERACCIONES ORBITALES CON SÓLIDOS.

Usaremos el modelo de interacciones orbitales, para analizar vía teoría de perturbaciones, como ocurren las interacciones entre las bandas de un sólido con un orbital molecular. Para ello, describiremos de manera resumida el concepto de orbitales fronteras, para luego usar este lenguaje en las interacciones de interés.

#### 1) ORBITALES FRONTERAS

La interacción química entre dos fragmentos de una molécula o una reacción entre dos moléculas puede ser analizada desde los niveles de energía de las especies interaccionantes. La herramienta teórica usada es la teórica de perturbación.

Las interacciones entre dos sistemas pueden ser expresadas de forma aditiva sobre los Orbitales Moleculares (OM), y cada par de interacciones es gobernada por la expresión 1.E, y descrita en la **Figura E.1**,

$$E = \frac{|H_{ij}|^2}{E_i^0 - E_j^0} \quad (1.E)$$

Las interacciones individuales pueden ser clasificadas de acuerdo al total de electrones entre dos orbitales individuales. Esto puede ser descrito en la **Figura E.2(a)**. De ella se pueden desprender las siguientes relaciones en el esquema mono-electrónico:

Iº Para los casos **1-2**, son claramente estabilizantes, denominadas del tipo dos orbitales-dos electrones. Producto del cual se genera un verdadero enlace covalente o dativo.

IIº La interacción **4** no presenta consecuencias energéticas, ya que las combinaciones resultantes están desocupadas. Son denominadas del tipo dos orbitales-cero electrones.

IIIº La interacción **3** es repulsiva, ya que tanto el nivel enlazante como antienlazante se encuentran ocupados. Son denominadas del tipo dos orbitales-cuatro electrones. La energía total es más grande que los niveles aislados por separado. Ver **Figura E.2(b)**.

Los niveles de energía molecular están separados por varios electron-Volt, así el sistema es cuántico por excelencia y permite que ciertos niveles controlen la preferencia geométrica o reactividad. En particular, son los orbitales más alto ocupados (**HOMO**) y más bajo desocupado (**LUMO**), los que dirigen y controlan la dirección de los procesos químicos. Esto se debe a que son dichos orbitales los más fáciles de perturbar.

## II) INTERACCIONES ORBITALES MOLÉCULA-SÓLIDO

Cuando el sistema bajo estudio representa a un sólido, su estructura electrónica puede ser estudiada vía Densidad de Estados total y local, restaurando el diagrama de orbitales moleculares frontera descrito en el punto anterior. De esta manera se puede racionalizar la forma en que las moléculas son enlazadas a superficies o a estructuras extendidas tridimensionales. Es decir, se pretende recuperar las interacciones locales que acontecen en los sólidos.

En general, las interacciones orbitales en el sólido frecuentemente no involucran simples orbitales localizados en energía o espacio, sino que involucra a bandas. Las interacciones posibles que se originan entre una molécula y un sólido, en el esquema del modelo mono-electrónico, se describen en la **Figura E.3(a)**. A partir de esta Figura es posible separar las siguientes interacciones,

Iº Las interacciones estabilizantes 1-2 son del tipo dos orbitales-dos electrones. Son las que controlan el proceso en un principio. Dependen de la energía relativa de los orbitales y del grado de solapamiento entre los niveles involucrados. Existen una transferencia de carga entre las especies involucradas.

IIº La interacción 3 es del tipo dos orbitales-cuatro electrones. Este tipo de interacción es siempre repulsiva para las moléculas, pero no así cuando están involucrados sólidos. La **Figura E.3(b)** muestra el caso que resulta ser estabilizante cuando el nivel antienlazante supera al nivel de Fermi (o potencial

químico electrónico), tal de transferir los electrones a la banda de conducción. Sí ocurre esta situación, el efecto neto será un enlace entre la molécula y el sólido en la región local involucrada.

III<sup>o</sup> La interacción 4 involucra orbitales o niveles vacíos. No tiene una consecuencia energética neta para el caso molecular. Sin embargo, los niveles enlazantes de la interacción podrían ser poblados por bandas ocupadas del material mismo sí tal nivel llegara a ubicarse a una energía mas baja respecto del nivel de Fermi (o potencial químico electrónico). Esto produce un enlace formal entre la molécula y el sólido.

En general, las interacciones descritas acá son de primer orden en teoría de perturbación, generando movimientos relevantes de los niveles implicados, y produciendo las interacciones entre la molécula y el sólido.

## REFERENCIAS

1. H.Hoffmann, in *Solid and Surfaces*, Ed. VCH (1988)
2. T.Albright, J.Burdett, and M.Whangbo, in *Orbital Interactions in Chemistry*, J.Wiley (1985).
3. W.Banholzer, W.Park, *Surf.Sci.*, **128**(1983) 176.



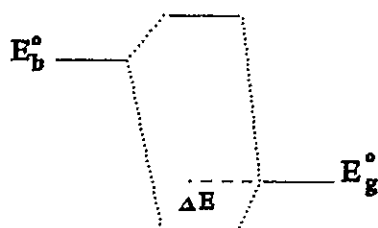
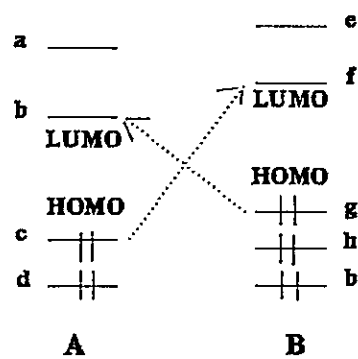
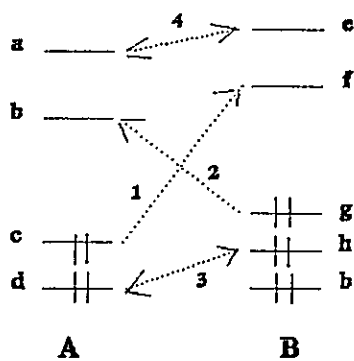


Figura E.1

(A)



(B)

Interacción 3 : Dos Orbitales - Cuatro electrones

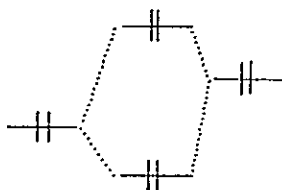


Figura E.2

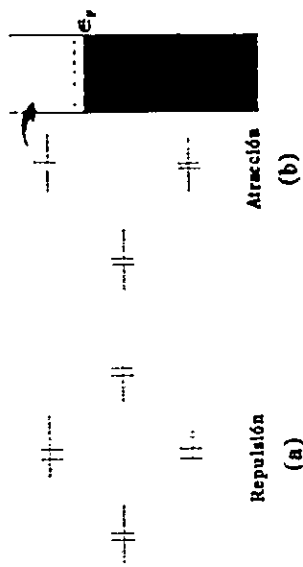


Figura E.3(b)

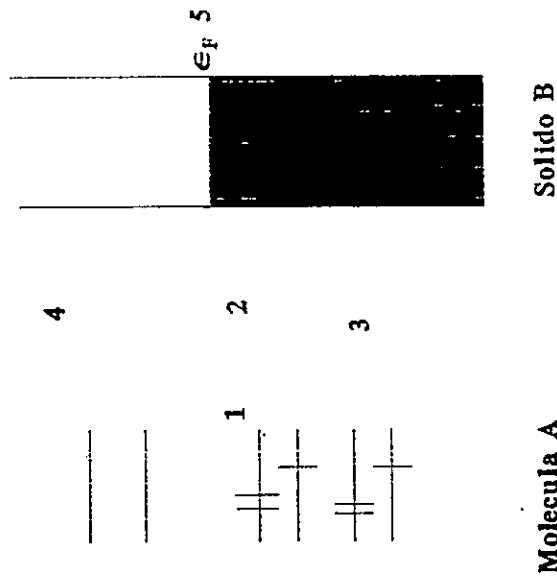


Figura E.3(a)

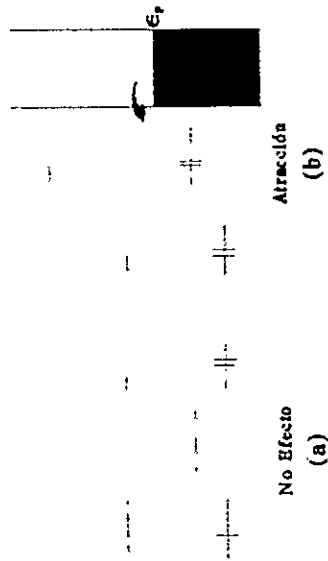


Figura E.3(c)

## APÉNDICE F

### ARTÍCULOS CIENTÍFICOS GENERADOS EN LA TESIS

Los artículos generados son :

(a) F. Mendizabál, R. Contreras , y A. Aizman : "The Electronic Chemical Potential as a Basis For a Cluster Model Approximation For Intercalation of Li in 1T-TiS<sub>2</sub>". *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 335 (1995) 161-166.

(b) F. Mendizabál, R. Contreras, y A. Aizman : " A Model For The Charge Capacity of 1T-TiS<sub>2</sub> Intercalated With Li". *Internation Journal of Quantum Chemistry*, acaptado para su publicación en 1995.

(c) R.Contreras, F.Mendizábal, y A. Aizman : " Energy-density relationships for the treatment of ion solvation within density-functional theory ." *Physical Review A*, Vol.49, N°5 , 3439 (1994).

Se incluyen dichos artículos a continuación.



# The electronic chemical potential as a basis for a cluster model approximation for intercalation of Li in $1T - \text{TiS}_2$ <sup>☆</sup>

F. Mendizabal<sup>a,\*</sup>, R. Contreras<sup>a</sup>, A. Aizman<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, Centro de Mecánica Cuántica Aplicada, Fac. de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653-Santiago, Chile  
<sup>b</sup>Fac. de Ciencia, Universidad Técnica F. Santa María, Casilla 110-Y, Valparaíso, Chile

Received 17 December 1993; accepted 13 June 1994

## Abstract

The representation of the electronic structure of intercalated  $1T - \text{TiS}_2$  with lithium by a *cluster* approximation is discussed. The electronic chemical potential, defined in the context of density functional theory, is used as a criterion to determine the minimal units that retain the major electronic properties of the actual solid. The results indicate that a structure containing 3–4 *hexagonal unit cells* of  $\text{TiS}_2$ , with an octahedral coordination around the transition metal, is good enough to reproduce the major features of the electronic structure of the infinite layered solid. Analysis of the valence and conducting bands shows good qualitative agreement with band theory calculations. A partial electron transfer from Li to the lattice is predicted, in good agreement with experimental NMR data for this system.

## Introduction

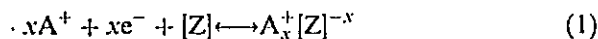
Intercalation chemistry has received a great deal of attention from experimental and theoretical points of view. These compounds display electronic and optical properties with potential application in material sciences, especially in the field of superconductors and batteries. Attention is at present focused on the chemistry of metal transition dichalcogenides, which present a layered structure, separated by interlaminar spaces called van der Waals (VDW) gap, where atoms and molecules may be intercalated [1,2]. This property is very interesting since it allows the study of chemical reactivity in an environment quite different from that observed in the liquid state.

The intercalation process is generally associated with an electron transfer from the guest (usually alkali and transition metal atoms or Lewis base like molecules) to the host lattice (in general, transition metal dichalcogenides). A secondary structural effect usually observed is the expansion of the VDW gap.

The presence of the impurity in the lattice is essentially responsible for the change of the optical and electronic properties of the material. The electrons transferred from the guest are incorporated into the conduction band of the solid. At the same time, the electronic structure of the impurity is influenced by the rigid environment, changing its potential reactivity pattern. A large amount of experimental data has been accumulated and the development of microscopic models to rationalize the available information will be crucial in predicting properties of new materials [3,4].

\*Contribution No. 16 from CMCA.  
Corresponding author.

From a chemical point of view, the intercalation process is a reversible topotactic redox reaction by electron-ion transfer [1,2]. A particular class of reaction is the electron-cation transfer:



where [Z] represents the lattice with available sites and A represents the guest.

The theoretical models that explain the intercalation processes in these materials are mainly based on band theory calculations [5], in the rigid band approximation. This approach assumes that the conduction band is mainly composed of the d orbitals of the transition metal of the host, whereas the valence band is formed by the p orbitals of the chalcogenide (sulfide or selenide) [6]. Within this model, a complete electron transfer (one electron per guest) is assumed. There is some experimental evidence, however, that fractional electron transfer may be involved in this process. Furthermore, specific guest-host interaction, bonding and ionic diffusion cannot be discussed within the rigid band approach. The fact that fractional electron transfer could be present in intercalation reactions should be reflected in the actual oxidation number of the transition metal (TM) of the lattice [7]. However, the method of quantum chemistry (molecular orbital (MO) and density functional theories) may be helpful to discuss this problem beyond the RB approximation. In spite of the success of the band theory to describe the long-range periodic interactions of the solids, the major part of the electronic structure of the lattice is determined by a local environment formed by a reduced arrangement of atoms [8]. This specific interaction is best described within the MO theory [9]. The major problem here is the determination of a *minimal* molecular structure (*cluster* model) that describes the local interactions correctly, while retaining the major features of the electronic structure of the solid coming from its periodical properties [10].

In this work we propose a *cluster* like model, based on the electronic chemical potential concept of density functional theory (DFT), to discuss the change of the electronic structure of  $1T - \text{TiS}_2$  upon intercalation with Li.

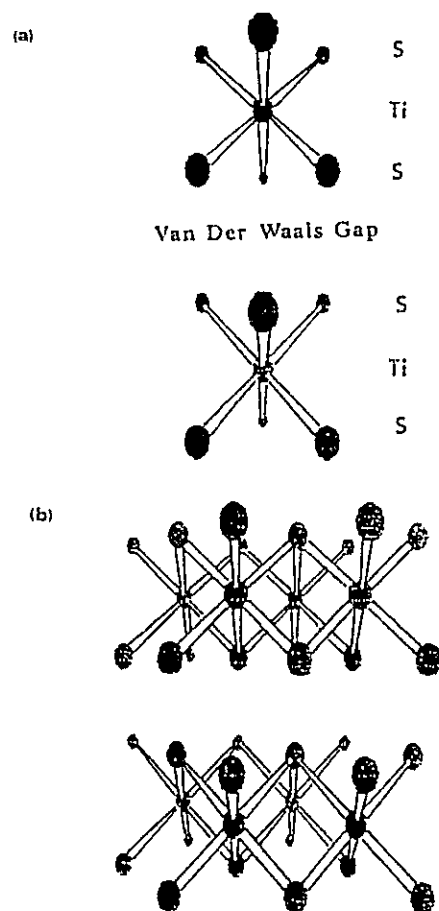


Fig. 1. Cluster model for  $1T - \text{TiS}_2$ : (a) basic unit composed of two hexagonal unit cells and (b) cluster model composed of four basic units ( $\text{Ti}_8\text{S}_{32}$ ).

## 2. Model and calculations

The Fermi level is a reference state separating the occupied and unoccupied electronic levels in a solid. Within a microscopic model of the system, the Fermi level may be represented as the electronic chemical potential  $\mu$  [11]. This basic quantity is defined, in the context of DFT as [12]

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \approx - \frac{I + A}{2} \quad (2)$$

where  $E$  is the electronic energy,  $N$  the number of electrons,  $v$  the external potential,  $I$  the ionization potential and  $A$  the electron affinity. Working definitions of the quantities  $I$  and  $A$  are possible within

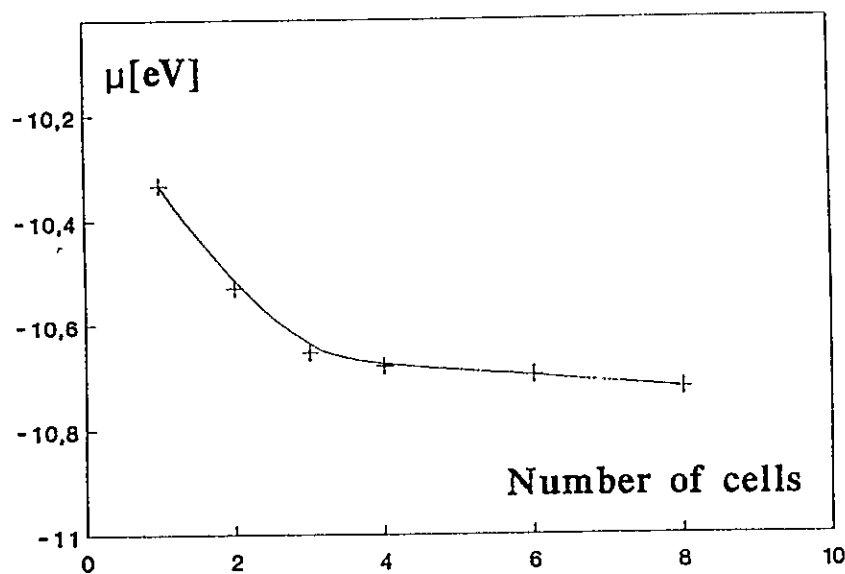


Fig. 2. Variation of the electronic chemical potential with increasing cluster size.

MO theory [13]. For instance, by using Koopmans theorem [14], the ionization potential and electron affinity may be approximated as  $I = -\epsilon_{\text{HOMO}}$  and  $A = -\epsilon_{\text{LUMO}}$ , respectively. With these approximations, the electronic chemical potential becomes

$$\mu = \frac{\epsilon_{\text{HOMO}} + \epsilon_{\text{LUMO}}}{2} \quad (3)$$

The use of standard quantum chemical methods to simulate a solid by means of a finite-size cluster has the problem that the electronic properties present an oscillating behavior with increasing cluster size [10]. This feature greatly diminishes the reliability and confidence of the results obtained by this procedure. For this reason, it is desirable to have a physical criterion to establish a *minimal* cluster size for which the relevant electronic properties reach a stable regime upon increasing the number of unit cells. Being the intercalation, an electron transfer reaction, a natural property to describe this process, a natural property to describe this process, is the electronic chemical potential. Then we make the ansatz that the minimal cluster structure corresponds to the one where the electronic chemical potential remains approximately unchanged upon increasing the cluster size. In this way the  $\mu$  value associated with the minimal structure will describe reasonably well the electronic chemical potential of the solid.

Calculations for different clusters were performed using the extended Hückel MO code. The basic unit composed of two hexagonal unit cells shown in Fig. 1(a) was considered. This unit considers a VDW gap to mimic the interlaminar spacing and keeps the right octahedral symmetry around the Ti atoms. Bigger clusters are built by adding successive units, maintaining the octahedral symmetry. Intercalated Li atoms are placed in octahedral sites formed by the sulfur bilayers in line with the Ti atoms. For each cluster the electronic chemical potential was obtained through Eq. (3).

### 3. Results and discussion

Fig. 2 displays the results obtained for the electronic chemical potential variation with increasing cluster size. It may be seen that for a four-unit structure,  $\mu$  reaches a critical value that remains almost constant upon addition of new basic units. Then, the representative cluster corresponds to  $\text{Ti}_8\text{S}_{32}$ , displayed in Fig. 1(b). The Ti atom is taken in its  $d^0$  configuration.

In Fig. 3 the electronic structure of the hexagonal unit cell and the cluster model are compared with the band structure obtained from a semiempirical

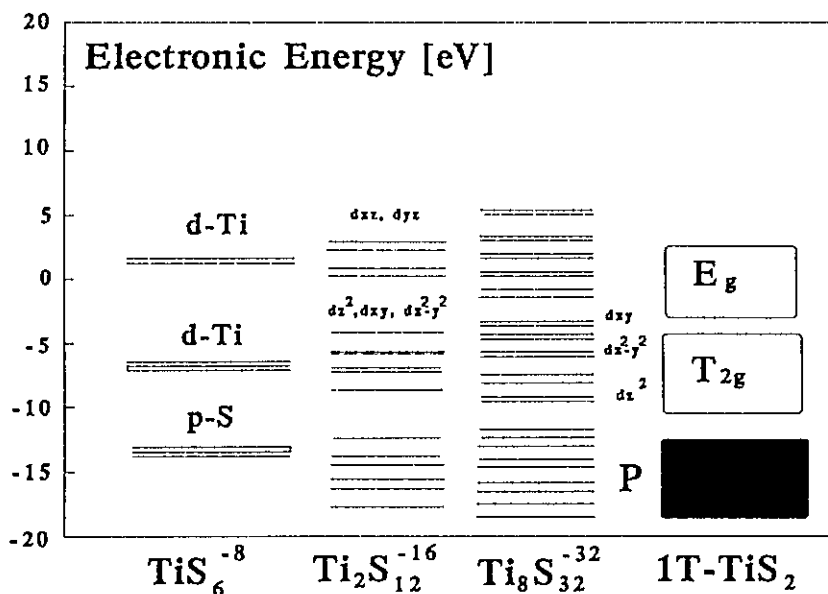


Fig. 3. Comparison between the electronic structure of different cluster models and the density of state distribution for 1T – TiS<sub>2</sub> from Ref. [15].

tight-binding method reported by McCanny [15]. The band analysis shows that the valence band is mostly formed by the p orbitals of the sulfur atoms. The conducting band is mostly formed by the  $d_{xz}d_{yz}$  and  $d_{yx}$  orbitals of  $T_{2g}$  symmetry, of the TM atom. A third band of  $E_g$  symmetry and formed by  $d_{yz}$  and  $d_{xz}$  orbitals is also reported in Ref. [15]. The  $T_{2g}$  band is proposed to have non-bonding character, whereas the  $E_g$  band displays an antibonding character. Furthermore, due to symmetry factors, the distortion of the octahedral hexagonal cell entails the  $d_{z^2}$  orbitals to be observed at the bottom of the  $T_{2g}$  band [15].

Our  $Ti_8S_{32}$  cluster model presents the same pattern in the components of the all three bands reported by McCanny. Furthermore, orbitals showing a strong  $d_{z^2}$  character lie at the bottom of the d-band structure of our model cluster, resembling the results obtained in the tight binding calculation.

Our derived cluster model was used to study the intercalation of Li in the 1T – TiS<sub>2</sub> lattice. Firstly we became interested in the analysis of the variation of the electronic chemical potential upon successive intercalations of Li in the available octahedral site. A correction for the VDW gap

expansion was included by increasing it to 0.5 Å which corresponds to the experimentally observed expansion [16]. Fig. 4 summarizes the result obtained. It may be observed that after the intercalation of one Li atom, the chemical potential reaches a value that remains approximately constant upon intercalation of more Li atoms. This result may be interpreted in terms of the absolute electronegativity changes of the lattice upon successive additions of Li. This is a valid approach since within the scheme of DFT the absolute electronegativity  $\chi$  corresponds to the negative of the chemical potential. A useful model to discuss the electronegativity changes was proposed by Politzer [17]. In this model, the electronegativity of any system is considered as a function of the charge  $Q$  acquired by the system, from a neutral reference state. Up to first order, the function  $\chi(Q)$  is given by

$$\chi(Q) = \chi^0(Q=0) + Q \left( \frac{\partial \chi}{\partial Q} \right)_{Q=0} \quad (4)$$

where the first term of Eq. (4) represents in this case the electronegativity of the lattice in the absence of Li (intrinsic electronegativity). In other words, after addition of the first Li atom, the variation

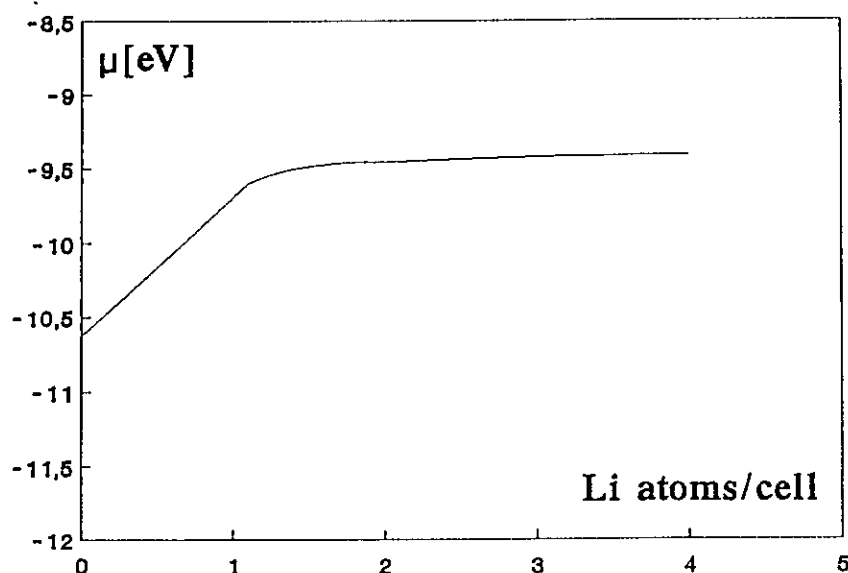


Fig. 4. Variation of the electronic chemical potential of the cluster model with successive intercalation of Li.

of the electronegativity given by the second term of eq. (4) causes the electronegativity of the doped system to diminish dramatically to a constant equilibrium value, causing a decrease in the tendency of acquiring more charge. This result is consistent with NMR experimental results showing that as the intercalation proceeds, the electron donation becomes progressively less complete [16]. In fact our model predicts an average Li ionicity of about 75%. However, the electron density around sulfur atoms decreases upon successive intercalation of Li: it seems possible then that in a first step, Li donates charge to the Ti atoms and a fraction of electronic charge is recovered via polarization of the sulfur atoms around it. This explanation is consistent with band structure calculations on these systems [18].

#### Concluding remarks

A cluster like approach for the study of intercalation of Li in the  $1T - \text{TiS}_2$  system has been presented. The choice of the minimal molecular entity to represent the layered dichalcogenide was performed on the basis of the variation of the electronic chemical potential upon addition of

hexagonal unit cells into the system. Our calculations show that for a cluster composed of four units, the electronic chemical potential is stabilized around an almost constant value. The electronic structure of the model system reproduces qualitatively well the relevant aspects of the band structure of the solid obtained from a tight-binding calculation. The model cluster was used to study intercalation of Li in this system. The following relevant results were obtained.

(i) The intercalation of Li into the  $1T - \text{TiS}_2$  lattice may be analyzed as an electron transfer reaction. Within this model, the process may be discussed in terms of the variation of the electronegativity of the system upon successive intercalations with Li. The results obtained show that after intercalation of the first Li atom, the electronic chemical potential (i.e. the negative of the electronegativity) increases rapidly as the lattice gains negative charge, and correspondingly diminishes its tendency to acquire more. This result is completely consistent with experimental observation obtained from NMR studies which show that as the intercalation proceeds, the electron donation becomes progressively less complete [16].

(ii) Our calculations of Li ionicity are consistent with the above explanation: our model predicts an



average Li ionicity of about 75%, in good agreement with previous calculations on this system [18]. Also, the presence of ionized Li in the lattice induces polarization in the adjacent sulfur atoms, producing a *backdonation*-like effect towards the intercalated Li.

#### Acknowledgments

This work was supported by FONDECYT under contract numbers: 1940348 and 2940003. Fernando Mendizabal is a *Foundation Andes* fellow.

#### References

- [1] R. Scholhorn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 983.
- [2] R.H. Friend and A.D. Yoffe, *Adv. Phys.*, 36 (1987) 1.
- [3] A.D. Yoffe, *Solid State Ionics*, 9/10 (1983) 59.
- [4] P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, 40/41 (1990) 3.
- [5] W.Y. Liang, in M.S. Dresselhaus (Ed.), *Intercalation in Layered Materials*, NATO ASI Ser. B, Vol. 148, Plenum, New York, 1990, p. 31.
- [6] W.Y. Liang, *Mater. Sci. Eng. B*, 3 (1989) 139.
- [7] B.G. Silbernagel, *Solid State Commun.*, 17 (1975) 361.
- [8] W.R. McKinnon, in A.P. Legrand and S. Flandrois (Eds.), *Chemical Physics of Intercalation*, NATO ASI, Ser. B, Vol. 172, Plenum, New York, 1992, p. 181.
- [9] R. Huisman, R. de Jonge, C. Haas and F. Jellinet, *J. Solid State Chem.*, 3 (1971) 56.
- [10] G. Pacchioni, P.S. Bagus, M.R. Philpott and C.J. Nelin, *Int. J. Quantum Chem.*, 38 (1990) 675.
- [11] C. Kittel, *Thermal Physics*, Wiley, New York, 1969, p. 135.
- [12] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy and W.E. Palke, *J. Chem. Phys.*, 68 (1978) 3801.
- [13] R.G. Pearson, *Acc. Chem. Res.*, 26 (1993) 250.
- [14] T.A. Koopman, *Physica*, 1 (1933) 104.
- [15] J.V. McCanny, *J. Phys. C*, 12 (1979) 3263.
- [16] B.G. Silbernagel and M.S. Whittingham, *J. Chem. Phys.*, 64 (1976) 3670.
- [17] P. Politzer, *J. Chem. Phys.*, 86 (1987) 1072.
- [18] C. Umrigar, D.E. Ellis, D.S. Wang, H. Krakauer and M. Posternak, *Phys. Rev. B*, 26 (1982) 4935.

ORIGINAL  
TO BE RETURNED  
WITH CORRESPONDENCE

# A Model for the Charge Capacity of 1T-TiS<sub>2</sub> Intercalated with Li

FERNANDO MENDIZABAL AND RENATO CONTRERAS

*Departamento de Quimica, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile,  
Casilla 653, Santiago, Chile*

ARIE AIZMAN

*Departamento de Quimica, Universidad Tecnica Federico Santa Maria,  
Casilla 110-V, Valparaiso, Chile*

*Received August 5, 1994; accepted October 14, 1994*

## ABSTRACT

The variation of the charge capacity of a double-layer 1T-TiS<sub>2</sub> model system upon increasing intercalation with lithium is examined at a molecular level. The charge capacity is modeled through the global hardness index of density functional theory. The results obtained qualitatively reproduce the experimental trend observed in the voltage-composition variation curve in this system. Comparison with previous theoretical models show that the present approach may give a more complete information about the double-layer capacitance, since it takes into account the lithium ionicity and the host-guest specific interactions. © 1995 John Wiley & Sons, Inc.

## Introduction

The layered compounds 1T-TiX<sub>2</sub> (X = S, Se, Te), intercalated with Li, are used as cathodes in intercalation batteries [1, 2]. In particular, the TiS<sub>2</sub> system is a good electronic and ionic conductor which may be used as a reversible battery when intercalated with an electron donor such as Li [3]. Most of the theoretical and experimental work in this field has been devoted to the study of the voltage (*V*)-composition (*x*) curves for Li

intercalation at the cathode [4-6]. The voltage-composition variation may be used to represent the charge capacity of the system upon the increasing concentration of the impurity.

Theoretical models for the charge capacity variation upon increasing intercalation may be obtained by combining the derivatives  $-dx/dV$  with suitable models of surface charge densities [7] or by application of the lattice gas (LG) model which directly relates the composition *x* with the thermodynamic chemical potential  $\mu$  [8]. However, both theoretical models only partially reproduce the potential-composition variation experimental

curves. For instance, Wang [7] proposed a simplified model in which the  $\text{Li}^+$  ions in the van der Waals gap and the induced electronic charges in the two neighboring  $\text{TiS}_2$  layers are replaced by a double-layer capacitor. The double-layer capacitance is then obtained from the ratio of a surface charge to the potential calculated from the image potential model. Several factors are neglected in this model: For example, the filling of the conduction bands as the electrons are supplied to the S—Ti—S layers during the intercalation [9] and the ionicity [10] and ordering of the  $\text{Li}^+$  ions in the van der Waals gap [11].

On the other hand, within the LG model, the derivative of the composition with respect to the thermodynamic chemical potential ( $\mu$ ) is used to represent the charge capacity variation as a function of the amount of Li intercalated. In this model, the changes in the chemical potential due to the electronic contributions  $\mu_{el}$  are neglected, so that the charge transfer characteristic of the intercalation process is not taken into account [8, 12].

In this work, we present a molecular model to discuss the double-layer capacitance data observed in the  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  system, which explicitly includes the electronic contribution of the chemical potential.

## Model and Calculations

### THE CLUSTER MODEL

When Li is intercalated in  $\text{Li}^+\text{TiS}_2$ , a charge transfer occurs from the guest to the conducting band of the host, leaving a  $\text{Li}^+$  species in the van der Waals gap [13]. Within a rigid band (RB) approach, it is assumed that a complete charge transfer (one electron/lithium atom) occurs upon intercalation [14]. However, some experimental evidence from NMR studies indicates that a partial electron transfer may be involved in this process [15].

The methods of quantum chemistry (molecular orbital [MO] and density functional theory [DFT]) may be helpful to discuss this problem beyond the RB approximation, since the major features of the electronic structure of the lattice are determined by a local environment formed by a reduced arrangement of atoms [16]. These specific interactions are best described by quantum chemistry methods. The major problem here is, however, the determination of a minimal molecular structure

(cluster model) that describes the local interactions correctly, while retaining the major features of the electronic structure of the solid coming from its periodical properties [17].

Within a microscopic model of the system, the Fermi level may be represented as the electronic chemical potential  $\mu_{el}$ . This basic quantity is defined, in the context of density functional theory, as [18]

$$\mu_{el} = \left[ \frac{\partial E}{\partial N} \right]_v = - \frac{I + A}{2}, \quad (1)$$

where  $E$  is the electronic energy;  $N$ , number of electrons;  $v$ , the external potential;  $I$ , the ionization potential; and  $A$ , the electron affinity. Working definitions of the quantities  $I$  and  $A$  are possible within MO theory [19].

With the intercalation being an electron transfer reaction, a natural property to describe this process is the electronic chemical potential. Then, we make the ansatz that the minimal cluster structure corresponds to the one where the electronic chemical potential remains approximately unchanged upon increasing the cluster size. In this way, the  $\mu_{el}$  value associated to the minimal structure will describe reasonably well the electronic chemical potential of the solid.

Calculations for different clusters were performed using the extended Hückel code. The basic unit composed of two hexagonal unit cells shown in Figure 1(a) was considered. This unit considers a van der Waals (VDW) gap to mimic the interlamellar spacing and keeps the right octahedral symmetry around the Ti atoms. Bigger clusters are built by adding successive units, maintaining the octahedral symmetry.

Figure 2 displays the results obtained for the electronic chemical potential variation with increasing cluster size. It may be seen that for a four-unit structure  $\mu_{el}$  reaches a critical value that remains almost constant upon addition of new basic unities. Then, the representative cluster corresponds to a  $\text{Ti}_8\text{S}_{32}$  displayed in Figure 1(b). The Ti atom was taken in its  $d^0$  configuration.

### THE CHARGE CAPACITY MODEL

At a molecular level, the charge capacity concept introduced by Huheey,  $\kappa = 1/I - A$  [20], measures the ability of an atom or group of atoms to absorb additional electronic charge. Recently, Politzer proposed a simple relationship between

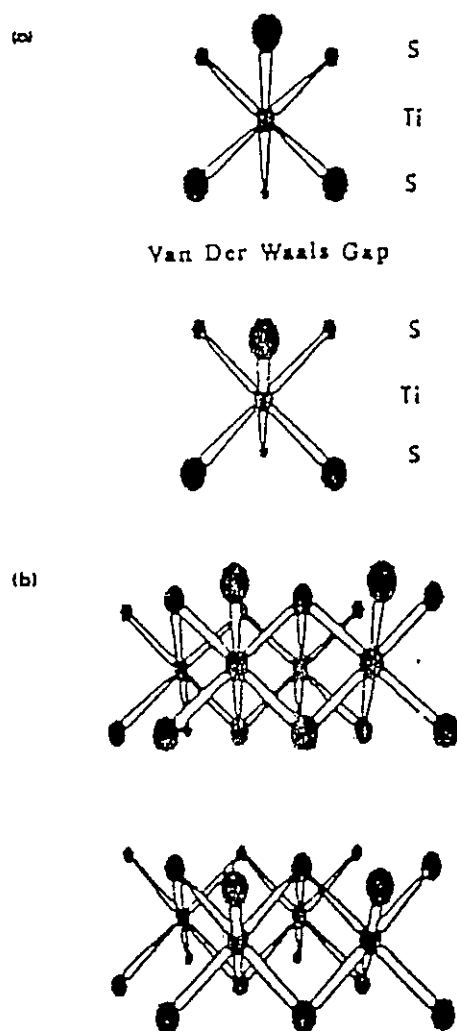


FIGURE 1. Cluster model for 1T-TiS<sub>2</sub>: (a) basic unit composed of two hexagonal unit cells; (b) cluster model composed of four basic units (Ti<sub>4</sub>S<sub>12</sub>).

the charge capacity and the hardness concept of density functional theory [21]. Within this model, the electronegativity of a system in the presence of electron transfer,  $\chi(Q)$ , is a function of the acquired charge  $Q$ , which up to first order is given by

$$\chi(Q) = \chi^0 + Q \left[ \frac{\partial \chi}{\partial Q} \right]_{Q=0}, \quad (2)$$

where the first term of Eq. (2) represents, in the present case, the electronegativity of the lattice in the absence of lithium (intrinsic electronegativity).

Since the absolute electronegativity is the negative of the electronic chemical potential in the DFT

scheme [18], it is possible to rewrite the Politzer expression as

$$\mu_{el}(Q) = \mu_{el}^0 - \frac{Q}{\kappa}, \quad (3)$$

with

$$\kappa = - \left[ \frac{\partial Q}{\partial \mu_{el}} \right] = \frac{1}{2\eta}, \quad (4)$$

where the finite variation expression for the global hardness  $\eta = 0.5 (I - A)$ , given by Parr and Pearson [22], was used. Combination of Eqs. (3) and (4) gives the desired expression for the charge capacity, in terms of the electronic chemical potential, namely,

$$\kappa = \frac{1}{2\eta} = \frac{Q}{[\mu_{el}^0 - \mu_{el}(Q)]}. \quad (5)$$

### CALCULATIONS AND DISCUSSION

First of all, we focused our attention on the successive intercalation of Li in the available octahedral sites, formed by the sulfur bilayers in line with the Ti atoms. A correction for the vdw gap expansion was included by increasing it in 0.5 Å, which corresponds to the experimentally observed expansion [15].

Figure 3 summarizes the result obtained. It may be observed that after the intercalation of the first Li atom in our model cluster, having four vacant octahedral (Oh) sites, the charge capacity reaches a maximum value for  $x = 0.25$ , which is equivalent to the maximum peak observed in the experimental voltage-composition variation curve reported by Thompson [4]. Beyond this point, a decrease of the charge capacity is observed, until a stationary regime is attained.

Within our model, this result may be explained as follows: In the region  $0 < x < 0.25$ , the increase in the charge capacity may be exclusively accounted for by the first term of Eq. (2) (i.e., the intrinsic electronegativity of the undoped lattice). After addition of the first lithium atom, the variation of  $\chi(Q)$  given by the second term of Eq. (2), causes the electronegativity of the doped system to dramatically diminish (with respect to the undoped lattice) to a constant equilibrium value, generating a decrease in the tendency of acquiring more charge. The successive intercalation of additional lithium is exclusively governed by the second term of Eq. (2), which allows a change in  $\chi$

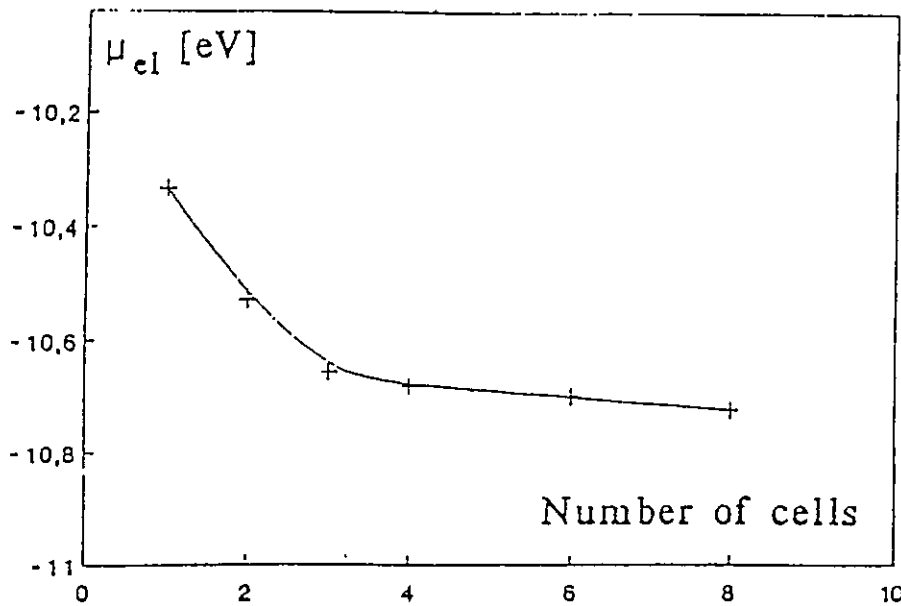


FIGURE 2. Variation of the electronic chemical potential with increasing cluster size.

that probably permits the equalization of the electronegativity of the system, in the region  $0.3 < x < 0.80$ . The discrepancy with the experimental curve near  $x = 1$  is naturally associated to the cluster model adopted to represent the solid.

Comparison of the results obtained from our molecular model with those reported by Wang [7] are especially significant because our model explicitly introduces the charge-transfer effect from

Li to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the model cluster, which corresponds to the  $T_{2g}$  level of the Ti atoms. On the other hand, as recognized in [7], this effect of (the filling of the conduction bands as electrons that are supplied to the S—Ti—S layers during intercalation is neglected. Furthermore, while the double-layer capacitor model assumes a *complete* electron transfer from Li to the lattice, our molecular model

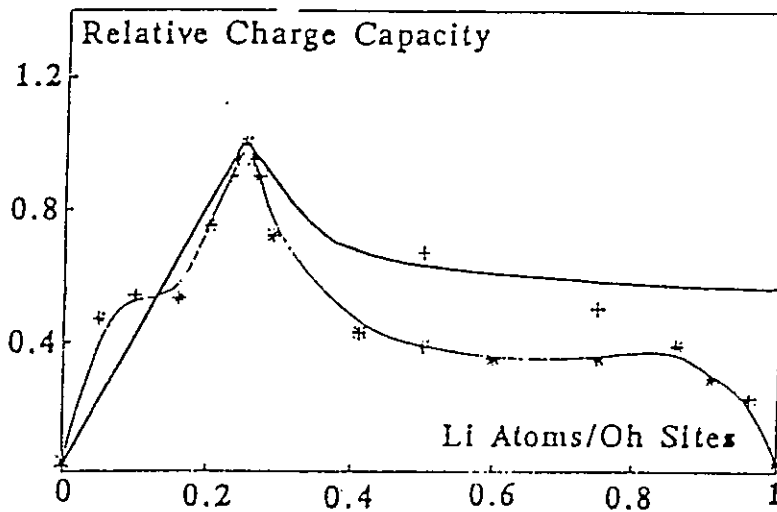


FIGURE 3. Comparison between (x) experimental charge capacity taken from [4] and solid line + predicted charge capacity from our molecular model. A relative scale was used for comparison.

predicts a Li ionicity of about 75%. This result is consistent with NMR experimental data, showing that as the intercalation proceeds the electron donation becomes progressively less complete [15].

Additionally, our results show that the electron density around the sulfur atoms decreases upon successive intercalation of Li: It seems then possible that in a first step lithium donates charge to the titanium atoms and a fraction of electronic charge is recovered by Li via a polarization of the sulfur atoms around it. This explanation is consistent with band structure calculations on these systems [23].

### Concluding Remarks

A cluster-like approach was used to represent the extended bidimensional lattice 1T-TiS<sub>2</sub>. The choice of the minimal molecular unity to represent the layered dichalcogenide was performed on the basis of the variation of the electronic chemical potential upon addition of *hexagonal unit cells* into the system. Our calculations showed that for a cluster composed of four units the electronic chemical potential reaches an almost constant value. The electronic structure of the resulting model system reproduced qualitatively well the relevant aspects of the band structure of the solid obtained from a tight-binding calculation. The model cluster was used to study the charge-capacity variation of the lattice upon intercalation with Li in this system. The following results were obtained:

- (i) The intercalation of Li into the 1T-TiS<sub>2</sub> lattice may be analyzed as an electron-transfer reaction. Within this model, the process may be discussed in terms of the variation of the electronegativity of the system upon successive intercalation with lithium. In particular, the charge-capacity variation may be qualitatively explained in terms of a simple model introducing the concept of *intrinsic* electronegativity of the undoped lattice and the principle of electronegativity equalization.
- (ii) Our model also permits the analysis of specific host/guest interactions. For instance, it permits the introduction of lithium ionicity, which has been always neglected in previous theoretical studies in this system. The presence of partially ionized Li in the lattice

induces polarization in the adjacent sulfur atoms, producing a *backdonation*-like effect toward the intercalated lithium.

Finally, it is worth mentioning that the present approach allows the intercalation process to be discussed in molecular terms, avoiding the use of empirical parameters and eliminating fitting procedures to experimental data.

### ACKNOWLEDGMENTS

Fernando Mendizabal is a *Fundacion Andes* fellow.

### References

1. R. H. Friend and A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* 36, 1, (1987).
2. C. Julien, I. Samaras, O. Gorochoy, and A. M. Choraieb, *Phys. Rev. B* 45, 13390 (1992).
3. M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.* 123, 315 (1976).
4. A. H. Thompson, *J. Electrochem. Soc.* 126, 608 (1979).
5. M. S. Whittingham, *J. Solid State Chem.* 29, 303 (1979).
6. J. R. Dahn, M. A. Py, and R. R. Hearing, *Can. J. Phys.* 60, 307 (1982).
7. J. C. Wang, *Solid State Ion.* 40-41, 548 (1990).
8. A. J. Berlinsky, W. C. Unruh, W. R. McKinnon, and R. R. Hearing, *Solid State Commun.* 31, 135 (1979).
9. W. Y. Liang, *Mater. Sci. Eng. B* 3, 139 (1989).
10. B. G. Silbernagel, *Solid State Commun.* 17, 361 (1975).
11. A. H. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* 40, 1511 (1978).
12. I. Samaras, S. I. Saikh, C. Julien, and M. Balkanski, *Mater. Sci. Eng. B* 3, 209 (1989).
13. A. D. Yoffe, *Solid State Ion.* 9-10, 59 (1983).
14. W. Y. Liang, In *Intercalation in Layered Materials*, (NATO ASI Series, 1990), Vol. B148, p. 31.
15. B. G. Silbernagel and M. S. Whittingham, *J. Chem. Phys.* 64, 3670 (1976).
16. W. R. McKinnon In *Chemical Physics of Intercalation*, (NATO ASI Series, 1992), Vol. B172, p. 181.
17. (a) G. Pacchioni, P. S. Bagus, M. R. Philpott, and C. J. Nelin, *Int. J. Quantum Chem.* 38, 675 (1990); (b) <sup>†</sup>Huisman, R. deJonge, C. Haas and F. Jellinet, *J. Solid State Chem.* 3, 56 (1971).
18. R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, and W. E. Palke, *J. Chem. Phys.* 68, 3801 (1978).
19. R. G. Pearson, *Acc. Chem. Res.* 26, 250 (1993).
20. (a) J. E. Huheey, *J. Org. Chem.* 36, 204 (1971); (b) J. E. Huheey, *J. Phys. Chem.* 69, 3284 (1965).
21. P. Politzer, *J. Chem. Phys.* 86, 1072 (1987).
22. R. G. Parr and R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 7512 (1983).
23. C. Unrigar, D. E. Ellis, D. S. Wang, H. Krakauer, and M. Posternak, *Phys. Rev. B* 26, 4935 (1982).

See  
Please  
and  
initial.

*Received July 1993*  
*Accepted July 1993*

# Energy-density relationships for the treatment of ion solvation within density-functional theory

Renato R. Contreras and Fernando Mendizabal

*Departamento de Química, Centro de Mecánica Cuántica Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653 Santiago, Chile*

Arie J. Aizman

*Departamento de Química, Universidad Técnica Federico Santa María, Casilla 110-V, Valparaíso, Chile*  
(Received 7 October 1993)

Useful energy-density relationships, connected with the embedding of singly charged positive or negative atomic ions in polar solvents, are developed. The insertion of the atomic charged system into the polarizable host is modeled through successive isoelectronic processes at the nucleus, involving a varying nuclear charge. In this way, the controversial procedure of selecting appropriate ionic radii, involved in the calculation of solvation energies through the Born formula, is avoided and replaced by integration in  $[0, \infty]$ . The approximate expressions, derived from a variational procedure proposed by Levy [J. Chem. Phys. 68, 5298 (1978); 70, 1573 (1979)], are reformulated within the nuclear-transition-state model. The classical reaction field expression for the insertion energy is recovered. The quality of the approximations made are discussed within the frame of the Kohn-Sham formulation of density-functional theory.

PACS number(s): 31.30.-i, 31.20.-d, 31.70.Dk, 31.20.Sy

## INTRODUCTION

The electronic properties of charged atoms and molecules embedded in polar liquids have usually been described in terms of the electrostatic potential of the privileged subsystem, in the field of a polarizable effective medium. Under the assumption that we may have accurate electron densities at hand, the description of electrostatic potentials becomes highly sensitive to the choice of ionic radii. For instance, within the Born formulation [1], despite the apparent simplicity of the mathematical expression giving the electrostatic solvation energy, there exists no physically meaningful model to justify the empirical adjustments of ionic radii [2-4].

A more consistent examination of atomic electrostatic potentials revealed that it is impossible to have a uniform criterion to select appropriate ionic radii, to be used within a Born-like calculation of solvation energies [5,6]. This conclusion is obtained by using some exact relationships between electron density and electrostatic potentials derived in the context of density-functional theory [7,8]. Starting from Poisson equation, it is quite simple to show that the electrostatic potentials for anions and cations display different functional behavior, with respect to the radial variable  $r$ . In the case of singly charged negative atomic ions, the electrostatic potential  $V(r)$  displays a minimum at a critical finite value  $r^*$ ,  $0 < r^* < \infty$ . Moreover, the  $r^*$  values were in close agreement with the crystallographic ionic radii for a series of anions [8].

Estimates of ionic radii for cations may be obtained from a simple Thomas-Fermi-Dirac model [8,9]. The use of this simplified representation of an atomic system indicates that there may be a radial distance  $r_\mu$  at which the chemical potential  $\mu$  is equal to the negative of the electrostatic potential  $V(r)$ , which is produced at  $r_\mu$  by a nucleus of charge  $Z$  and electrons of the ion. Here, again, the ionic radii obtained by this procedure were in

close agreement with the Pauling ionic radii for a series of cations [8].

In summary, the Poisson equation and density-functional theory provide a firm physicochemical ground to define ionic radii for anions and cations, respectively, which can be used in the context of Born formulation of electrostatic solvation free energy. There remains, however, the problem of being forced to use different mathematical criteria for the selection of ionic radii in both cases.

In this work we propose an approximate theory of ion solvation that uses the electrostatic potential at the nucleus as the basic variable. In this way, anions and cations may be treated within a unified formalism. This procedure avoids the problem of selecting ionic radii since all integrations are performed over  $[0, \infty]$ .

The paper is organized as follows: In Sec. (I) we present the charging model based on a Noyes-like cycle and the variational formulation of the insertion energy. In Sec. II the resulting expression of the electrostatic solvation energy is reformulated within the framework of the nuclear-transition-state (ZTS) model. In Sec. III the quality of the approximations made is tested and discussed in the context of the Kohn-Sham version of density-functional theory. Our conclusions are presented in Sec. IV.

## I. THE CHARGING MODEL AND THE VARIATIONAL FORMULATION OF SOLVATION ENERGY

Our working hypothesis states that it is possible to develop a unified model of solvation for anions and cations, if the classical Born charging process [1] is replaced by a Noyes-like charging process [10]. This last model represents the immersion of a charged atom into a liquid solution through a three-step hypothetical cycle: (a) In

the gas phase, an ion is converted into a neutral isoelectronic species by removing or adding a nuclear charge unity, (b) the resulting neutral system is added to the liquid solution, and (c) the original charged atomic system is restored by the process opposite to that described in (a). If the nonelectrostatic (cavitation) energy contribution [step (b)] is neglected, the electrostatic solvation energy reduces to the sum of contributions (a) and (c). These successive isoelectronic processes may be represented, for the immersion of a charged monoatomic ion say,  $A^+$ , by the cycle described in Fig. 1, where  $X$  is an auxiliary isoelectronic neutral system.

According to the cycle shown in Fig. 1, we may write the insertion energy variation as follows:

$$\Delta E_{\text{ins}}(Z+1, Z+1) = \Delta E_a^0(Z+1, Z) + \Delta E_b(Z, Z) + \Delta E_c(Z, Z+1), \quad (1)$$

where  $\Delta E_a^0(Z+1, Z)$  represents the total-energy variation for the isoelectronic charge in *vacuum*,  $\Delta E_b(Z, Z)$  represents the total-energy variation associated with the insertion of the neutral isoelectronic species into the polar liquid, and  $\Delta E_c(Z, Z+1)$  denotes the total-energy variation for the isoelectronic process opposite to step (a), in the presence of the polarizable medium. This last quantity not only differs by an opposite sign from  $\Delta E_a^0(Z+1, Z)$  but also contains the polarization effect due to the electrostatic interaction with the medium. Moreover, if we are interested only in the electrostatic contributions to  $\Delta E_{\text{ins}}(Z+1, Z+1)$ , the quantity  $\Delta E_b(Z, Z)$ , representing the work required to form the hole in the polarizable host where the ion will be embedded, may be neglected to give

$$\Delta E_{\text{ins}}(Z+1, Z+1) = \Delta E_a^0(Z+1, Z) + \Delta E_c(Z, Z+1) \quad (2)$$

in the sense that, hereafter,  $\Delta E_{\text{ins}}$  will be considered as an electrostatic energy variation.

From the above charging model, we may derive an expression for  $\Delta E_{\text{ins}}$  applying the variational theorem. Consider the isoelectronic pair ( $A^+, X$ ) in *vacuum*, with Hamiltonians  $\hat{H}_A^0$  and  $\hat{H}_X^0$ , which differ in external potentials  $\hat{v}^0(r)$ . In this particular case [step (a) of Noyes cycle in Fig. 1],  $\hat{H}_A^0$  and  $\hat{H}_X^0$  have different nuclear charges.

For such isoelectronic changes in atoms, Levy [11,12] has proposed the approximate relationship

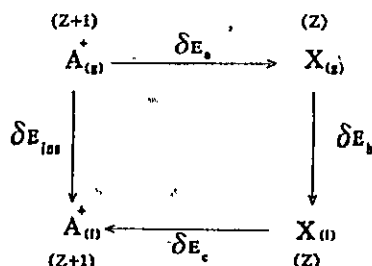


FIG. 1. Hypothetical thermodynamic cycle modeling the Noyes charging process, to achieve the insertion of an arbitrary singly positive charged atom from gas to solution phase.

$$\Delta E_a^0 = E_X^0 - E_A^0 = \int d\tau \delta \hat{v}^0(r) \rho_{\text{av}}^0(r), \quad (3)$$

where

$$\rho_{\text{av}}^0(r) = \frac{1}{2} [\rho_X^0(r) + \rho_A^0(r)] \quad (4)$$

is Levy's average electron density [12], defined in terms of the one-electron densities  $\rho_X^0(r)$  and  $\rho_A^0(r)$ , and  $\delta \hat{v}^0(r)$  represents the difference between the electron-nuclear attraction operators of the isoelectronic pair ( $A^+, X$ ) in *vacuum*. Since Levy's expression (3) was derived for an isolated atomic system, we can immediately identify it with the first term of Eq. (2).

Consider now the systems  $A^+$  and  $X$  in the field of a polarizable medium, with Hamiltonians

$$\hat{H}_X = \hat{H}_X^0 + \hat{H}_X^{\text{int}} \quad (5)$$

and

$$\hat{H}_A = \hat{H}_A^0 + \hat{H}_A^{\text{int}}, \quad (6)$$

where  $\hat{H}_A^0$  and  $\hat{H}_X^0$  are the Hamiltonians of the isoelectronic pair ( $A^+, X$ ) in *vacuum* and  $\hat{H}_A^{\text{int}}, \hat{H}_X^{\text{int}}$  the corresponding interaction Hamiltonians representing the electrostatic interaction with the polarizable environment. Using the fact that  $\hat{H}_A^0$  and  $\hat{H}_X^0$  differ in external potentials [i.e.,  $\Delta \hat{H}^0 = \delta \hat{v}^0(r)$ ], subtraction of Eqs. (5) and (6) yields

$$\hat{H}_X = \hat{H}_A + \delta \hat{v}^0(r) + \Delta \hat{H}^{\text{int}} \quad (7)$$

and

$$\hat{H}_A = \hat{H}_X - \delta \hat{v}^0(r) - \Delta \hat{H}^{\text{int}}, \quad (8)$$

with

$$\Delta \hat{H}^{\text{int}} = \hat{H}_X^{\text{int}} - \hat{H}_A^{\text{int}}. \quad (9)$$

If  $\Psi_X$  and  $\Psi_A$  are eigenstates of  $\hat{H}_X$  and  $\hat{H}_A$ , respectively, then by the variational theorem, we obtain from Eqs. (7) and (8)

$$E_X < \langle \Psi_A | \hat{H}_A + \delta \hat{v}^0(r) + \Delta \hat{H}^{\text{int}} | \Psi_A \rangle \quad (10)$$

and

$$E_A < \langle \Psi_X | \hat{H}_X - \delta \hat{v}^0(r) - \Delta \hat{H}^{\text{int}} | \Psi_X \rangle. \quad (11)$$

If we neglect, in accordance with Eq. (2), the interaction of the neutral species  $X$  with the polarizable environment (i.e.,  $\langle \Psi_X | \Delta \hat{H}^{\text{int}} | \Psi_X \rangle = 0$ ), we obtain the following approximate relationships:

$$E_A \approx E_X - \int d\tau \delta \hat{v}^0(r) \rho_A(r) - \langle \Psi_A | \Delta \hat{H}^{\text{int}} | \Psi_A \rangle \quad (12)$$

and

$$E_X \approx E_A + \int d\tau \delta \hat{v}^0(r) \rho_X(r). \quad (13)$$

An additional comment with regard to Eqs. (12) and (13) is worth making. Equations (12) and (13) are not exact because, in addition to the neglect of the interaction contribution of the neutral  $X$  system with the polarizable environment, there are the variational errors  $\delta_A$  and  $\delta_X$  associated with the expectation values  $E_A$  and  $E_X$ , respectively. Since we are interested in the energy difference  $\Delta E = E_A - E_X$  and because the errors  $\delta_A$  and  $\delta_X$  are always positive, it follows that the errors in the en-



ergy difference will in general compensate.

Addition of Eqs. (12) and (13) yields

$$\langle \Psi_A | \Delta \hat{H}^{\text{int}} | \Psi_A \rangle = - \int d\mathbf{r} \delta \hat{v}^0(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}), \quad (14)$$

where

$$\delta \rho(\mathbf{r}) = [\rho_A(\mathbf{r}) - \rho_X(\mathbf{r})]. \quad (15)$$

According to the Hohenberg-Kohn theorem,  $\delta \rho(\mathbf{r})$  given in Eq. (15) never vanishes because  $\rho_A(\mathbf{r})$  and  $\rho_X(\mathbf{r})$  are determined by different external potentials [13]. Moreover,  $\delta \rho(\mathbf{r})$  represents the electronic polarization contribution due to the isoelectronic change under the influence of the external electrostatic field.

On the other hand, subtraction of Eqs. (12) and (13) yields

$$[E_A - E_X] = - \int d\mathbf{r} \delta \hat{v}^0(\mathbf{r}) \rho_{\text{av}}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \langle \Psi_A | \Delta \hat{H}^{\text{int}} | \Psi_A \rangle, \quad (16)$$

where  $\rho_{\text{av}}(\mathbf{r})$  is an average electron density equivalent to that introduced in Eq. (4), but this time defined in terms of the one-electron densities of the isoelectronic pair ( $A^+, X$ ), in the presence of an external electrostatic field.

Substitution of Eq. (14) into Eq. (16) yields

$$\begin{aligned} [E_A - E_X] &= \Delta E_c(Z, Z+1) \\ &= - \int d\mathbf{r} \delta \hat{v}^0(\mathbf{r}) \rho_{\text{av}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \delta \hat{v}^0(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (17)$$

Finally, combination of Eqs. (2), (3), and (17) yields the desired general expression. Namely,

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{ins}}(Z+1, Z+1) &= \int d\mathbf{r} \delta \hat{v}^0(\mathbf{r}) [\rho_{\text{av}}^0(\mathbf{r}) - \rho_{\text{av}}(\mathbf{r})] \\ &\quad + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \delta \hat{v}^0(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (18)$$

## II. REACTION FIELD FORMULATION OF $\Delta E_{\text{ins}}$ WITHIN THE NUCLEAR-TRANSITION-STATE MODEL

It is interesting to note that Eq. (18) may be easily interpreted within the framework of reaction field theory [14]. For instance, the second term of Eq. (18) represents the electronic polarization contribution that accounts for the solute screening cloud induced by the external (reaction) field: It may be interpreted as the response of electrons moving under the influence of an effective potential including the reaction field effect. A completely equivalent interpretation has been established by Norskov and Lang [15] with regard to the second term of Eq. (18), from a second-order perturbation-theory approach, in the study of atomic impurities in solids. To reinforce the above argument, we must show that the first term of Eq. (18) corresponds to the ion-solvent electrostatic interaction energy.

We shall develop here a simple methodology for the computation of  $\Delta E_{\text{ins}}$ , in terms of the electrostatic potential at nucleus  $V_0$ . Within this framework, we will show that the first term of Eq. (18) represents, in the context of reaction field theory, the ion-solvent interaction energy.

We start by reiterating that the insertion of an atomic ion into a polar liquid is being described in terms of successive isoelectronic processes that take place *in vacuum* and in the presence of a polarizable environment. Within this model, the energy changes are written as a function of a varying nuclear charge. It seems then natural to express the energy associated with the isoelectronic changes using the Hellmann-Feynman (HF) theorem. Consider, for instance, the energy change from  $Z_A$  to  $Z_X$ . Using the integrated form of the HF theorem, we obtain [16]

$$\Delta E(Z_A, Z_X) = \int_{Z_A}^{Z_X} dZ \int d\mathbf{r}' d\mathbf{Z} \frac{\rho(\mathbf{r}', Z)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|_{r=0}}. \quad (19)$$

Application of the mean value theorem yields

$$\begin{aligned} \int_{Z_A}^{Z_X} dZ \int d\mathbf{r}' d\mathbf{Z} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|_{r=0}} &= [Z_X - Z_A] \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}', Z^*)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|_{r=0}} \\ &= [Z_A - Z_X] V_0^*, \end{aligned} \quad (20)$$

where  $\rho(\mathbf{r}, Z^*)$  is the electron density for some nuclear charge  $Z^*$  such that  $Z_X < Z^* < Z_A$  and

$$V_0^* = - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}', Z^*)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|_{r=0}} \quad (21)$$

is the electrostatic potential at a nucleus with an intermediate charge between  $Z_A$  and  $Z_X$ . This method for calculating  $\Delta E(Z_A, Z_X)$  is called the ZTS model [17]. Within this model, the energy variation associated with the work of removing a nuclear charge unity in an isoelectronic process may be directly obtained for atoms, from a self-consistent-field (SCF) wave function computed for the atomic charge  $Z^* = \frac{1}{2}(Z_A + Z_X)$  [18].

Within this framework, it is possible to show that the first term of Eq. (18) represents the electrostatic ion-solvent interaction energy, in terms of the ZTS potential at nucleus  $V_0^*$ . Under the approximation

$$\rho(\mathbf{r}, Z^*) \approx \rho_{\text{av}}(\mathbf{r}), \quad (22)$$

the use of the definition given in Eq. (4) together with Eqs. (18), (20), and (21) allows us to write the first term of Eq. (18) in terms of  $V_0^*$  as follows:

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} \delta \hat{v}^0(\mathbf{r}) [\rho_{\text{av}}^0(\mathbf{r}) - \rho_{\text{av}}(\mathbf{r})] &= [Z_X - Z_A] [V_0^* - \bar{V}_0^*] \\ &= \Delta E_{\text{int}}[\delta \rho(\mathbf{r})], \end{aligned} \quad (23)$$

which is the reaction field expression of the ion-solvent electrostatic interaction energy [14], expressed in terms of  $V_0^*$  and  $\bar{V}_0^*$ , the electrostatic potential at the nucleus of a pseudoatom having a fractional nuclear charge, *in vacuum* and in the presence of the external electrostatic field induced in the solvent. As expected, the interaction energy is a functional of the induced electron density  $\delta \rho(\mathbf{r})$ .

We shall now show that the insertion energy may be cast into a form completely equivalent to the Born formula. This may be easily done by using the well-known relationship between the electrostatic ion-solvent interaction energy and the electronic polarization energy [14, 19]. Namely,

$$\Delta E^{\text{pol}}[\delta \rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \Delta E_{\text{int}}[\delta \rho(\mathbf{r})]. \quad (24)$$

From Eqs. (23) and (24) we get

$$\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \delta\hat{v}^0(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} [Z_X - Z_A] [V_0^* - \hat{V}_0^*]. \quad (25)$$

Finally, combination of Eqs. (18), (23), (24), and (25) yields the desired final result. Namely,

$$\Delta E_{\text{ins}}(Z+1, Z+1) = \frac{1}{2} [Z_X - Z_A] [V_0^* - \bar{V}_0^*]. \quad (26)$$

If we define the ZTS reaction field potential

$$\Phi_R^*[\delta\rho(\mathbf{r})] \equiv [V_0^* - \bar{V}_0^*], \quad (27)$$

then the agreement of  $\Delta E_{\text{ins}}$  with the classical reaction field (RF) expression of Born solvation energy is complete. Namely,

$$\Delta E_{\text{ins}}(Z+1, Z+1) = \frac{1}{2} \Delta Z \Phi_R^*[\delta\rho(\mathbf{r})]. \quad (28)$$

In summary, a general expression giving the solvation energy of singly positive or negative charged atomic ions has been presented. The formulation introduces the electrostatic potential at the nucleus of a nuclear-transition-state system having a fractional nuclear charge  $Z^*$ . Expression (28), which gives the solvation energy, is completely equivalent to the reaction field version of the Born formula. However, in the present approach,  $\Delta E_{\text{ins}}$  appears completely independent of the ionic radii. This aspect of the model is really important and very promising, since it permits the calculation of the insertion energy without making any reference to the partition of the space into a quantum region containing the solute, and a classical region representing the solvent. The absence of boundaries in the representation of the solute-solvent system leads directly to integration over  $[0, \infty]$ , thereby avoiding the introduction of empirical ionic radii in the calculation of solvation energies. In other words, the polarization of the environment appears naturally into the formalism, as a response to the coupling between the solute electron density and the external electrostatic perturbation.

### III. ZTS ELECTRON DENSITY IN THE PRESENCE OF AN EXTERNAL FIELD

The basic assumption leading to Eq. (28) is represented by approximation (22), which relates Levy's average electron density with the corresponding ZTS electron density. It is important to emphasize that the average electron density approximates the transition density in the integral HF theorem, which is an exact expression for isoelectronic changes *in vacuum* [12]. However, it is not obvious that such an approximation still holds for ions in the presence of a perturbing external electrostatic field. In order to test the quality of approximation (22) for isoelectronic changes in atomic ions coupled to an external field, it is necessary to determine the corresponding electron density. The Kohn-Sham (KS) formulation of density-functional theory [20] appears to be a suitable procedure to achieve this objective.

When an atomic ion is under the influence of an additional external spin-independent potential  $\hat{v}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , produced, for instance, by a polarizable environment, the effective energy of the atomic ion becomes

$$E[\rho(\mathbf{r})] = E[\rho^0(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}). \quad (29)$$

The  $E[\rho^0(\mathbf{r})]$  functional is minimized by the ground-state density of the isolated system  $\rho^0(\mathbf{r})$ . The  $E[\rho(\mathbf{r})]$  functional is minimized by a new density  $\rho(\mathbf{r})$  which differs from  $\rho^0(\mathbf{r})$  by an amount  $\delta\rho(\mathbf{r})$ :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}). \quad (30)$$

Following the KS prescription, the density  $\rho(\mathbf{r})$  may be obtained from a set of electronic orbitals  $\phi_i(\mathbf{r})$  as

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\epsilon_i < \mu} |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (31)$$

where the summation is done over all the bound states having mono-electronic energies  $\epsilon_i$  lower than the chemical potential  $\mu$ .

The  $\phi_i(\mathbf{r})$  orbitals are solutions of the eigenvalue equation (in atomic units):

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (32)$$

where the effective potential  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  is also a functional of the density and is given by

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta\epsilon_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}. \quad (33)$$

The third term of Eq. (33) is the electronic Hartree potential, whereas the fourth one represents the exchange-correlation potential. This last term is usually obtained from a model exchange-correlation energy functional  $\epsilon_{xc}[\rho]$ . To a first-order approximation, the effective KS potential compatible with the electron density  $\rho(\mathbf{r})$  given in Eq. (30) may be written as

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{eff}}^0(\mathbf{r}) + \delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}), \quad (34)$$

where  $v_{\text{eff}}^0(\mathbf{r})$  is the sum of the external potential  $v(\mathbf{r})$ , the electronic Hartree potential, and the exchange-correlation potential. The quantity  $\delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  may be obtained from a RF model, and it will depend, to a first-order approximation, on the induced electron density  $\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho^0(\mathbf{r})$ . If a linear-response model [21] is assumed for simplicity, the reaction-field-induced electron density becomes

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = [\epsilon^{-1} - 1] \rho^0(\mathbf{r}). \quad (35)$$

This simplified model of electronic polarization may be used within a KS-like formalism to determine the electron density  $\rho(\mathbf{r})$ . For instance, if we place the model within the Hartree-Fock-Slater  $X_\alpha$  approximation [22], the exchange-correlation potential reduces to

$$\frac{\delta\epsilon_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = v_{X_\alpha}^0(\mathbf{r}), \quad (36)$$

with

$$v_{X_\alpha}^0(\mathbf{r}) = -\frac{3}{2}\alpha \left[ \frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{1/3} = C(\alpha) [\rho(\mathbf{r})]^{1/3}. \quad (37)$$

Combination of Eqs. (21) and (33)–(37) yields

$$\delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \Phi_R^*(\mathbf{r}) + \delta v_{X_\alpha}^0(\mathbf{r}), \quad (38)$$

with

$$\Phi_R^*(r) = [1 - \epsilon^{-1}] V_0^* \quad (39)$$

and

$$\delta v_{X\alpha}(r) = [1 - \epsilon^{-1/3}] v_{X\alpha}^0(r) \quad (40)$$

and the effective KS-like potential, within the  $X_x$  approximation, becomes

$$v_{\text{eff}}(r) = v(r) + [1 - \epsilon^{-1}] V_0^* + [1 - \epsilon^{-1/3}] v_{X\alpha}^0(r). \quad (41)$$

Substitution of Eq. (41) into Eq. (32) yields the set of KS orbitals  $\phi_i(r)$ , which are then used to build up the electron density via Eq. (31).

The procedure to obtain the ZTS electron density in the presence of an external electrostatic field, implemented within the  $X-\alpha$  approximation, was used to test the quality of approximation (22). The comparison of the

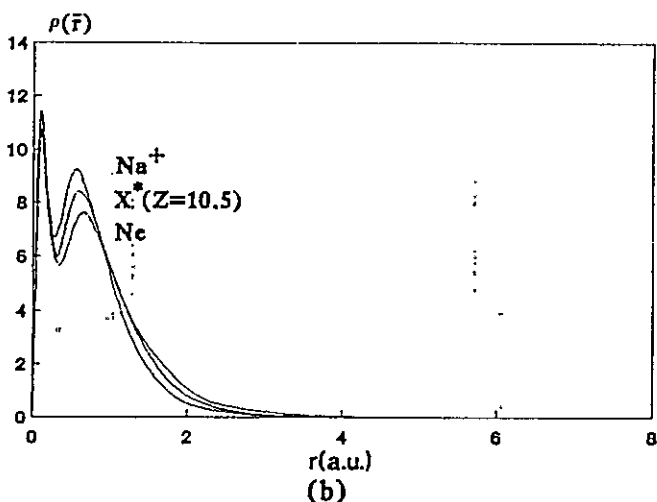
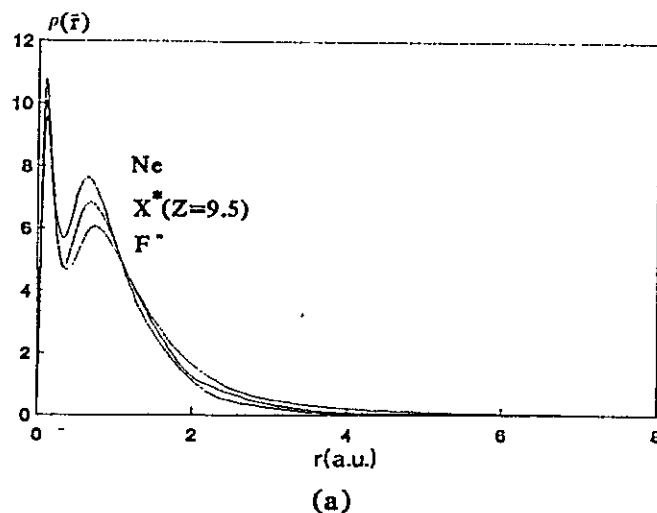


FIG. 3. Variation of the electron density with distance from the nucleus in atomic units. The ZTS electron density in solution for (a)  $Z^* = 9.5$  is compared with those of Ne and  $F^-$  and that for (b)  $Z^* = 10.5$  is compared with those of Ne and  $Na^+$ . A high-frequency dielectric constant  $\epsilon = 2.0$  was used (see the text).

ZTS and Levy's average electron density was done for the following systems (using a low dielectric constant value  $\epsilon = 2.0$ , consistent with an electronic polarization model): the  $(H^-, Li^+)_{He}$  isoelectronic pair which involves He as the neutral reference system (Fig. 2) and the  $(F^-, Na^+)_{Ne}$  isoelectronic pair, involving Ne as the neutral reference system (Fig. 3). It may be seen that in all the systems studied, the ZTS electron density is located at the midpoint between the corresponding reference densities  $\rho_A(r)$  and  $\rho_X(r)$ .

#### IV. CONCLUDING REMARKS

An approximate theory for the treatment of ion solvation for singly positive and negative charged atomic ions has been presented. The polarizable host has been modeled through an effective medium, and the ion-solvent interactions treated within the reaction field

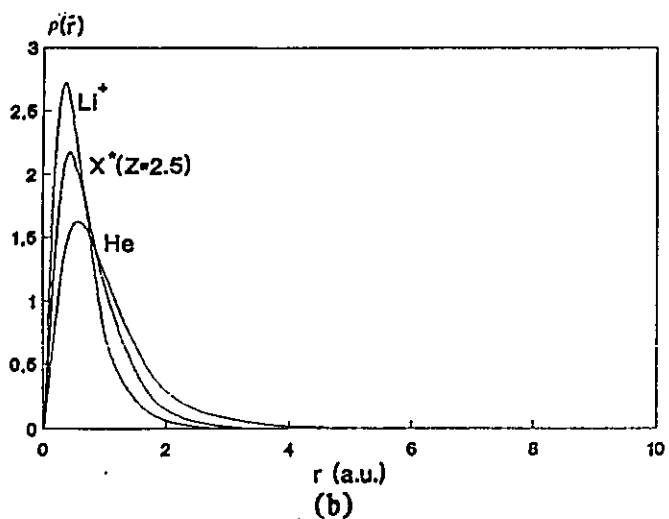
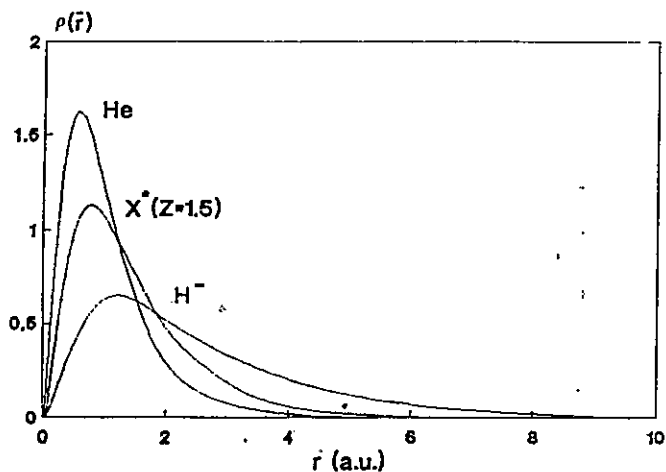


FIG. 2. Variation of the electron density with distance from the nucleus in atomic units. The ZTS electron density in solution for (a)  $Z^* = 1.5$  is compared with those of He and  $H^-$  and that for (b)  $Z^* = 2.5$  is compared with those of He and  $Li^+$ . A high-frequency dielectric constant  $\epsilon = 2.0$  was used (see the text).

theory. The most relevant aspects of the proposed model are the following.

(i) The formalism uses the electrostatic potential at the nucleus as the basic property for the description of the ion-solvent interactions. This quantity is in general described more accurately than total energies for atoms. As a result, anions and cations may be treated within a unified formalism and the problem of introducing arbitrary empirical ionic radii is avoided and replaced by integration in  $[0, \infty]$ .

(ii) The present model may be easily implemented within a density-functional theory formulation for the self-consistent treatment of the ion-solvent interactions. Although our model was developed within a simplified scheme, where correlation effects are not included, the method is not dependent upon this approximation and may be extended to include correlation effects upon solvation.

On the other hand, some limitations are present in the proposed formalism. For instance, all the solute polarization is assumed to be electronic in nature. Orientational (temperature-dependent) effects are not introduced in the present formulation of solvation effects. However, this limitation allowed us to adopt a simple linear-response model for the representation of the induced electronic polarization through the polarization of an electron gas under the effect of an electrostatic external field. This induced electron density is to be interpreted as the response of electrons moving independently under the influence of an effective potential, including the reaction field effect.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by FONDECYT under Contract No. 1146-92. We also thank Dr. P. Fuentealba for helpful remarks. F. M. would like to thank Fundacion Andes for financial support.

- 
- [1] M. Born, *Phys. Z.* **1**, 45 (1920).  
[2] W. Latimer, K. S. Pitzer, and C. M. Slansky, *J. Phys. Chem.* **7**, 108 (1939).  
[3] J. Lizzi, L. Meszaros, and J. Ruff, *J. Chem. Phys.* **70**, 2491 (1979).  
[4] A. A. Rashin and B. Hoing, *J. Phys. Chem.* **89**, 5588 (1985).  
[5] R. Contreras and A. Aizman, *Int. J. Quantum Chem. S* **25**, 281 (1991).  
[6] R. Contreras and A. Aizman, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **282**, 143 (1993).  
[7] K. D. Sen and P. Politzer, *J. Chem. Phys.* **71**, 4218 (1979).  
[8] P. Politzer, R. G. Parr, and D. R. Murphy, *J. Chem. Phys.* **79**, 3859 (1983).  
[9] P. Politzer, *J. Chem. Phys.* **72**, 3027 (1980).  
[10] R. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 971 (1964).  
[11] M. Levy, *J. Chem. Phys.* **68**, 5298 (1978).  
[12] M. Levy, *J. Chem. Phys.* **70**, 1573 (1979).  
[13] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).  
[14] C. J. F. Botcher, *Theory of Electric Polarization* (Elsevier, Amsterdam, 1973), p. 129.  
[15] J. K. Norskov and N. D. Lang, *Phys. Rev. B* **21**, 2131 (1980).  
[16] R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).  
[17] V. K. Kumar and K. D. Sen, *Theor. Chim. Acta* **72**, 229 (1975).  
[18] K. D. Sen, J. Seminario, and P. Politzer, *J. Chem. Phys.* **90**, 4374 (1989).  
[19] Rl. Constanciel and R. Contreras, *Theor. Chim. Acta*, **65**, 1 (1984).  
[20] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A 1133 (1965).  
[21] L. Hedin and S. Lundqvist, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich (Academic, New York, 1969), Vol. 23, p. 1.  
[22] J. C. Slater, *The Self Consistent Field For Molecules and Solids* (McGraw-Hill, New York, 1974), Vol. 4.