

Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ciencias



**El uso de los Materiales Topológicos en la Reacción de
Evolución de Hidrógeno**

Tesis

Que para obtener el título de

FÍSICO

Presenta

Adrian Oswaldo Bañaga Rubio

Director de Tesis:

Dr. Armando Reyes Serrano

Ensenada, B. C., México, abril de 2024



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS
CAMPUS ENSENADA.



“El uso de los Materiales Topológicos en la Reacción de Evolución de Hidrógeno”

TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE
FÍSICO

PRESENTA

Adrian Oswaldo Bañaga Rubio
360884

A quien el Comité de Tesis autoriza el trabajo terminal y de acuerdo con el
Art. 19 del R.G.E.P.E.P, emite los siguientes votos aprobatorios mediante rubrica:

Dr. Armando Reyes Serrato
DIRECTOR

Dr. Roberto Romo Martínez
SINODAL

Dr. Jorge Alberto Villavicencio Aguilar
SINODAL

Dr. Juan Crisóstomo Tapia Mercado
SINODAL

Dr. Jesús Ramón Lerma Aragón
SINODAL

“Por la Realización Plena del Ser”

RESUMEN de la tesis de **Adrian Oswaldo Bañaga Rubio**, presentada como requisito parcial para la obtención del **Título de Físico**. Ensenada, Baja California, México. Abril del 2024.

EL USO DE LOS MATERIALES TOPOLÓGICOS EN LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO

Resumen aprobado por


Dr. Armando Reyes Serrato
Director de tesis

La topología es la rama de las matemáticas que estudia las deformaciones continuas. La introducción de este concepto a la ciencia de materiales permitió explicar fenómenos tales como el efecto Hall cuantizado y dio origen a la clasificación de una familia de materiales denominados materiales topológicos, caracterizados por sus peculiares propiedades electrónicas derivadas y protegidas por la topología de sus estructuras de bandas. Existen varios tipos de aislantes topológicos. Los aislantes topológicos actúan como aislantes en su interior, pero son conductores en los bordes. Los semimetales son materiales cuyas bandas de valencia y de conducción se cruzan en puntos específicos, y se clasifican en semimetales de Weyl, de Dirac (diferenciados por la presencia o ausencia de ciertas simetrías en su estructura cristalina) y de línea nodal (cuyas bandas se cruzan no en un punto, sino en una línea).

La catálisis es el proceso mediante el cual un agente, denominado catalizador, se añade a una reacción química y este la acelera sin consumirse. Esto juega un papel muy importante en la reacción de evolución de hidrógeno, la cual es indispensable para las baterías de hidrógeno, un método limpio de almacenamiento de energía eléctrica. El problema es que el catalizador más eficiente que se conoce para esta reacción es el platino, el cual es muy costoso.

Los materiales topológicos tienen el potencial de ser excelentes catalizadores, debido a que suelen presentar alta movilidad electrónica, lo cual es importante para el ritmo de las reacciones químicas. Además, esta alta conductividad se presenta en estados superficiales (siendo este un aspecto importante, ya que las reacciones catalizadas se dan en las superficies de los catalizadores) que están protegidos por la topología del material.

Un importante indicador de la capacidad catalítica para la reacción de evolución de hidrógeno de un material es la energía libre de Gibbs para la adsorción de hidrógeno ($\Delta G H^*$). No debe ser muy alta ni muy baja para que a los átomos de hidrógeno no les cueste adherirse al catalizador ni desprenderse y así dar paso a los siguientes. El platino tiene una $\Delta G H^*$ de 0.09eV. Se han estudiado diversos materiales topológicos en el contexto de catálisis y se ha calculado su $\Delta G H^*$. Algunos de los ejemplos más destacables son el $Cu_2C_2N_4$ con $\Delta G H^* = 0.10\text{eV}$ Pt_3Sn con $\Delta G H^* = 0.66\text{eV}$, 1ML $ZnSe/Bi_2Se_3$ con $\Delta G H^* = 0.21\text{eV}$, $PtAl$ con $\Delta G H^* = -0.098\text{eV}$, la monocapa de Nb_2S_2C

con $\Delta GH^* = 1.01\text{eV}$ y NaAlGe con $\Delta GH^* = 0.02\text{eV}$. Todos estos materiales tienen el potencial de ser catalizadores para la reacción de evolución de hidrógeno que proporcionen una eficiencia muy cercana a la del platino, la mayoría de ellos sin contener metales preciosos.

Palabras clave: Aislantes Topológicos, Catálisis, Reacción de Evolución de Hidrógeno.

Dedicatoria

Quiero dedicar este trabajo de tesis a mi familia, pues el apoyo y orgullo de cada miembro me ha acompañado y motivado durante toda mi vida. Pero, especialmente, les dedico este trabajo a mis padres; esta tesis, y esta carrera en general, son el resultado de cada consejo, de cada regaño, de cada elogio, de cada obsequio, de cada mañana madrugada y de cada noche en vela, de cada ocasión que tuvieron que cancelar sus planes, que tuvieron que hacer múltiples viajes en automóvil en un día, que tuvieron que hacer horas de fila, que tuvieron que enseñarme todo lo que sabían y, lo que no sabían, aprenderlo, de cada centavo invertido en mi educación y en mi bienestar, de cada gota de sudor, de sangre y lágrima que ellos derramaron. Nunca habría llegado tan lejos ni mi futuro sería tan brillante como siento que será sin el camino que estas dos personas han dedicado más de dos décadas en pavimentar con sus propias manos. Por eso, la culminación de mis estudios hasta la fecha, merecidamente y con mucho agradecimiento, se la dedico a ustedes, mamá y papá.

Agradecimientos

Al CONAHCYT por la beca recibida por medio del proyecto de ciencia básica A1-S-33492.

Al proyecto DGAPA-PAPIIT-UNAM IG101623.

Al Dr. Armando Reyes Serrato por su arduo trabajo, tutela y cordialidad como director de este trabajo de tesis.

A la Universidad Autónoma de Baja California por la educación de calidad que recibí durante mis años de estudios de licenciatura.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México por recibirme y permitirme trabajar y aprender en sus instalaciones.

Tabla de contenido

Lista de figuras	7
Introducción	9
Capítulo 1. Materiales topológicos.....	10
1.1. ¿Qué es la topología?	10
1.2. Breve historia de los materiales topológicos.....	12
1.3. El efecto Hall	15
1.3.1. Efecto Hall cuantizado	16
1.4. Tipos de materiales topológicos.....	18
1.4.1. Aislantes topológicos.....	20
1.4.2. Semimetales de Dirac.....	21
1.4.3. Semimetales de Weyl	21
1.4.4. Semimetales de línea nodal	22
1.5. ¿Cómo se identifican los materiales topológicos?.....	23
1.5.1. Fase de Berry	23
1.5.2. Invariantes topológicas	25
Capítulo 2. Catálisis	28
2.1. ¿Qué es la catálisis?	28
2.2. La reacción de evolución de hidrógeno.....	30
2.3. Cómo predecir el efecto catalítico	31
2.4. La problemática.....	32
Capítulo 3. Materiales topológicos en catálisis	34
3.1. ¿Por qué usar materiales topológicos?	34
3.1.1. Estados superficiales topológicos.....	35
3.1.2. Electrones sin masa	35
3.1.3 Fase de Berry proyectada.....	39
3.2. Aislantes topológicos	41
3.2.1. MoTe_2	41
3.2.2. 1ML $\text{ZnSe}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ y heteroestructuras de materiales topológicos y de topología trivial	42
3.2.3. Li_2Pt y Li_2Pd	44
3.3. Semimetales de Dirac.....	46
3.3.1. $\text{Nb}_2\text{S}_2\text{C}$	46
3.4. Semimetales de Weyl	49

3.4.1. PtAl	49
3.4.2. Semimetales topológicos A_3B	51
3.4.3. Monopnictidas de metales de transición	54
3.5. Semimetales de línea nodal	55
3.5.1. $Cu_2C_2N_4$	55
3.5.2. Cu_2Si	58
3.5.3. NaAlGe	60
Capítulo 4. Conclusiones	64
Referencias	66

Lista de figuras

Figura 1: Ilustración de la característica de Euler	11
Figura 2: Relación entre la característica de Euler y la topología.....	12
Figura 3: Medición de resistencia longitudinal y resistencia de Hall.....	15
Figura 4: f2 Dispositivo MOSFET.	16
Figura 5: Resistencia de Hall en función del campo magnético	17
Figura 6: Inversión de bandas.	20
Figura 7: Estructura de bandas de materiales según su topología	23
Figura 8: Gráfica volcán	33
Figura 9: Estructura cristalina hexagonal del grafeno.....	36
Figura 10: Red recíproca del grafeno.	37
Figura 11: Gráfica de energía del grafeno.....	38
Figura 12: Relación entre fase de Berry proyectada y catálisis.....	41
Figura 13: 1ML ZnSe/Bi ₂ Se ₃ en la gráfica volcán	43
Figura 14: Estructuras de bandas del Bi ₂ Se ₃ y el 1ML ZnSe/Bi ₂ Se ₃	44
Figura 15: Estructura molecular y zona de Brillouin de del Li ₂ Pt.....	45
Figura 16: Actividad catalítica del Li ₂ Pt y el Li ₂ Pd.....	46
Figura 17: Estructura molecular y zona de Brillouin del Nb ₂ S ₂ C.	47
Figura 18: Estructura de bandas del Nb ₂ S ₂ C.	48
Figura 19: PtAl en la gráfica volcán	50
Figura 20: Estructura electrónica y zona de Brillouin del Pt ₃ Sn.....	52
Figura 21: Estructura cristalina y zona de Brillouin de la familia A ₃ B.	53
Figura 22: Interacción entre el átomo de H y la familia A ₃ B.....	54
Figura 23: Actividad catalítica de distintos materiales.	55
Figura 24: Estructura de bandas y Zona de Brillouin del Cu ₂ C ₂ N ₄	56
Figura 25: Cu ₂ C ₂ N ₄ en la gráfica volcán.....	57
Figura 26: Estructura cristalina y electrónica del Cu ₂ Si.	59
Figura 27: Cu ₂ Si en la gráfica volcán.	59
Figura 28: Relación entre las líneas nodales y la catálisis.....	60
Figura 29: Estructura cristalina y electrónica del NaAlGe	61
Figura 30: NaAlGe en la gráfica volcán.....	62
Figura 31: Relación entre la densidad de estados y la catálisis	63

Introducción

La aplicación de conceptos de topología en la física de estado sólido es algo relativamente reciente, pero ha sido la clave para entender una familia de materiales descubierta hace no mucho, los cuales pueden describirse como materiales que tienen topología no trivial o materiales topológicos. Estos se han vuelto de gran interés para la disciplina debido a sus peculiares propiedades electrónicas que no solo son únicas, sino también robustas ante perturbaciones e impurezas, lo que les da a los materiales topológicos el potencial de ser extremadamente útiles para resolver problemas en una amplia variedad de ámbitos como computación y almacenamiento cuántico, electrónica de alta eficiencia, detectores y sensores, transporte de información, entre otros. Un área que es muy importante y en la que se centrará esta tesis es la catálisis, la aceleración de reacciones químicas, cosa que es indispensable para incontables procesos industriales y cotidianos. Las propiedades electrónicas de los materiales topológicos han probado ser muy prometedoras para permitir catálisis más eficiente y económica para muchas reacciones químicas. Un ejemplo particular que es muy destacable es la reacción de evolución de hidrógeno (HER por sus siglas en inglés), la cual es una parte vital para las baterías de hidrógeno, un método limpio para almacenar energía eléctrica que, lamentablemente, es muy costoso debido a la falta de catalizadores eficientes de bajo costo. Es por eso que se han dedicado muchos esfuerzos en encontrar un material alternativo que pueda desempeñar dicha función, y es posible que sean los que provean esa tan buscada pieza que permita dar este paso importante para combatir la crisis ambiental derivada de la industria energética. El propósito de este trabajo de tesis es realizar una recopilación del estado del arte en el tema de materiales topológicos y su rol y potencial en la catálisis, particularmente en la reacción de evolución de hidrógeno.

Capítulo 1. Materiales topológicos

Los materiales topológicos son el tema central de esta tesis y, por lo tanto, el primer capítulo se enfocará en explicar ese concepto: qué son, qué los distingue, cuáles son sus propiedades físicas y cómo identificarlos.

1.1. ¿Qué es la topología?

Para entender qué son los materiales topológicos, primero es necesario, naturalmente, entender qué es la topología. La topología es una rama de las matemáticas que estudia las deformaciones continuas de los cuerpos, como estirar y torcer, y no cortar ni perforar. El ejemplo más clásico que se utiliza para ilustrarlo es que de una taza y una dona las cuales, desde el punto de vista de la topología, son idénticas, pues tienen solamente un agujero. Si estuvieran hechas de un material maleable, sería posible deformar una y darle la forma de la otra sin necesidad de cortar pedazos, de abrir agujeros ni de cerrarlos.

Existen características que dependen de la topología de la forma de los cuerpos, las cuales es posible calcular. Por ejemplo, hay ciertas magnitudes que se mantienen constante en los cuerpos sin importar cuántos los deformemos, siempre y cuando las deformaciones sean continuas. A estas magnitudes se les llama invariantes topológicas. Un ejemplo de una invariante topológica es la característica de Euler: número de vértices + número de caras – número de aristas de un polígono, o incluso de una esfera o cualquier forma irregular si dibujamos una red en su superficie, sin importar cuántas divisiones tenga la red y qué forma tengan. Es representado por la letra χ . Una esfera, por ejemplo, tiene $\chi=2$, pero si la deformamos hasta volverla un cubo, un cilindro o

cualquier otra forma que no requiera de separar trozos o hacerle agujeros, seguirá teniendo $\chi=2$. Por su parte, tanto la dona como la taza tienen $\chi=0$.

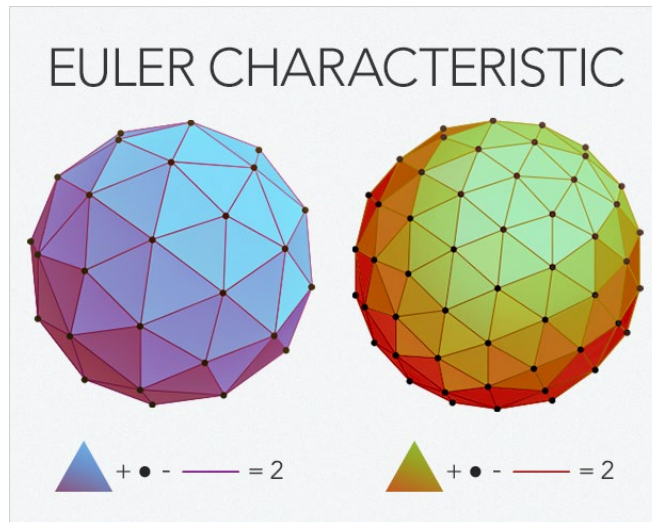


Figura 1: Dos ejemplos para ilustrar que, sin importar el poliedro, el número de caras más el número de vértices menos el número de aristas siempre será igual a 2, lo cual se cumple con cualquier cuerpo que sea topológicamente igual (si es curvo, como en el caso de una esfera, dibujar cualquier red sobre la superficie dará el mismo resultado) [1].

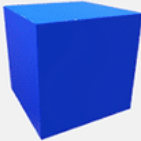
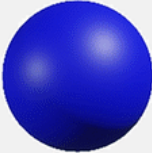
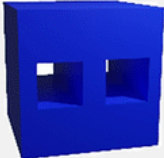
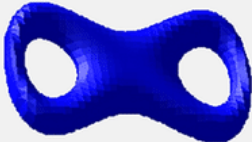
<i>Cube</i>	<i>Sphere</i>	<i>Euler Characteristic</i>
		2
<i>Cube with 1 cavity</i>	<i>Torus</i>	
		0
<i>Cube with 2 cavities</i>	<i>Bitorus</i>	
		-2

Figura 2: La característica de Euler solo cambia cuando se altera la topología de un cuerpo, es decir, cuando hay rupturas o cuando se crean o cierran cavidades. Una esfera tiene la misma característica de Euler que un cubo, un toro tiene la misma característica de Euler que un cubo con una cavidad, y un bitoro tiene la misma característica de Euler que un cubo con dos cavidades [2].

1.2. Breve historia de los materiales topológicos

Los materiales topológicos son una clase especial de materiales que han ganado mucha atención en la comunidad científica en las últimas décadas debido a sus propiedades electrónicas únicas y prometedoras aplicaciones en la electrónica y la computación cuántica. Su historia se remonta a la década de 1980, cuando se descubrió un fenómeno conocido como el efecto Hall cuántico entero.

En 1980, Klaus von Klitzing realizó experimentos en los que estudió la conductividad de un gas bidimensional de electrones confinados en un campo magnético intenso y a bajas temperaturas. Sorprendentemente, descubrió que la conductividad del sistema solo tomaba valores discretos en lugar de formar una curva continua. Esto llevó a la formulación de la ley de von Klitzing, que establece que la conductividad cuántica está dada por una constante fundamental de la física, ahora conocida como la constante de von Klitzing ($25\,812.807\,\Omega$).

El descubrimiento del efecto Hall cuántico entero llevó a un mayor interés en los sistemas bidimensionales y las fases cuánticas de la materia. En 1988, el físico Duncan Haldane teorizó sobre la existencia de materiales unidimensionales topológicos, conocidos como cadenas de espín, que podrían tener propiedades electrónicas interesantes. Posteriormente, en 1985, Klaus von Klitzing recibió el Premio Nobel de Física por el descubrimiento de la cuantización del efecto Hall.

En 2005, Charles Kane y Eugene Mele teorizaron sobre una nueva clase de materiales topológicos, conocidos como aislantes topológicos, que son materiales que se comportan como aislantes en su interior, pero tienen conductividad en su superficie. Estos aislantes topológicos están protegidos por simetrías fundamentales y presentan una propiedad llamada robustez topológica, lo que significa que su comportamiento electrónico es resistente a perturbaciones externas.

El primer aislante topológico bidimensional experimentalmente confirmado fue el telurio de mercurio (HgTe), anunciado en 2007 por un equipo de científicos alemanes encabezado por Laurens Molenkamp. Desde entonces, se han descubierto y estudiado numerosos materiales topológicos en diferentes dimensiones, como los aislantes topológicos tridimensionales, los semimetales de Weyl y los semimetales de Dirac

Los materiales topológicos han demostrado una serie de propiedades electrónicas fascinantes, como la conducción de corriente unidireccional en la superficie, la supresión de la dispersión electrónica por impurezas y defectos, y la aparición de partículas exóticas como los fermiones de Majorana y los fermiones de Weyl. Estas propiedades únicas han llevado a una amplia exploración de sus aplicaciones potenciales en la electrónica de alta velocidad, la computación cuántica, la tecnología de sensores y la spintrónica, entre otros campos.

Los aislantes topológicos tridimensionales, los semimetales de Weyl y los semimetales de Dirac fueron descubiertos en años más recientes

Aislantes Topológicos Tridimensionales: El primer aislante topológico tridimensional experimentalmente confirmado fue anunciado en 2007 por un equipo de científicos alemanes encabezado por Laurens Molenkamp. Utilizando telurio de mercurio (HgTe), demostraron que este material exhibía propiedades de aislante en su interior y conductividad en su superficie, lo que lo convirtió en el primer ejemplo de aislante topológico tridimensional.

Semimetales de Weyl: Los fermiones de Weyl fueron teorizados en 1929 por el físico alemán Hermann Weyl. Sin embargo, no fue hasta 2015 cuando se logró la observación experimental de los fermiones de Weyl en un cristal sintético de tantalio arseniuro (TaAs) por un equipo de científicos liderado por Zhongkai Liu y M. Zahid Hasan. A los materiales que contienen estos fermiones se les llama semimetales de Weyl.

Semimetales de Dirac: Los semimetales de Dirac también se conocen como fermiones de Dirac. Estos fermiones fueron propuestos originalmente por el físico británico Paul Dirac en la década de 1920 en su famosa ecuación de Dirac, que describe partículas relativistas de espín-1/2. Sin embargo, la observación experimental de los

semimetales de Dirac en materiales cristalinos se logró en 2014 utilizando arseniuro de cadmio (Cd_3As_2) por un equipo de científicos liderado por M. Zahid Hasan y Suyang Xu.

Desde estos descubrimientos pioneros, se ha llevado a cabo una intensa investigación para descubrir y comprender más materiales topológicos en diversas dimensiones y explorar sus propiedades y aplicaciones.

1.3. El efecto Hall

La aplicación de la topología en la ciencia de materiales tiene sus inicios con el efecto Hall. Este efecto es un fenómeno que tiene lugar cuando una muestra bidimensional que contiene un gas de electrones libres a través de la cual viaja una corriente eléctrica y se aplica un campo magnético en dirección perpendicular tanto a la corriente como a la muestra.

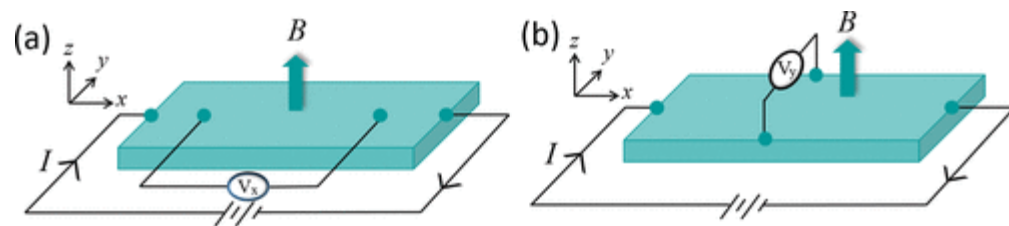


Figura 3: Medición de resistencia longitudinal (a) y resistencia de Hall (b). El campo magnético se aplica de manera ortogonal a la corriente (I). [3]

La dirección del movimiento de los electrones cambiará y se acumularán en el borde inferior y superior de la muestra, generando un campo eléctrico en la dirección transversal, lo cual produce una diferencia de potencial. A esta diferencia de potencial se le llama “voltaje de Hall”, y fue medido por primera vez en 1879 por el físico

estadounidense Edwin H. Hall. A este voltaje está asociada una “tensión de Hall” y una “resistencia de Hall”, la cual es posible calcular [4].

$$R_H = \frac{V_H}{I} = \frac{B}{q\rho_e} \quad (1.1)$$

1.3.1. Efecto Hall cuantizado

Por lo general la resistencia de Hall tiene una relación lineal con el voltaje de Hall. Sin embargo, existen situaciones donde esa relación no se cumple. Por ejemplo, aplicando un campo magnético alto al dispositivo MOSFET; hecho de una capa de SiO₂, una de Si y otra de Al; la relación se cuantiza. La resistencia de Hall adquiere valores fijos en ciertas regiones (figura 5).

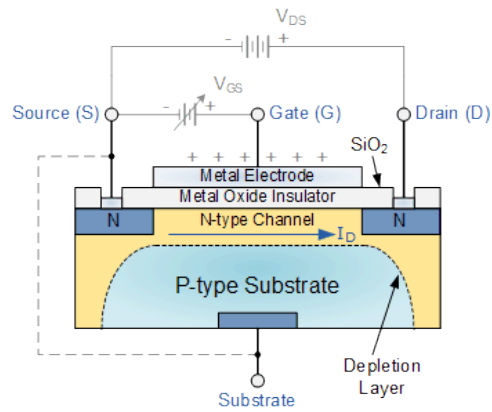


Figura 4: f2 Dispositivo MOSFET [9].

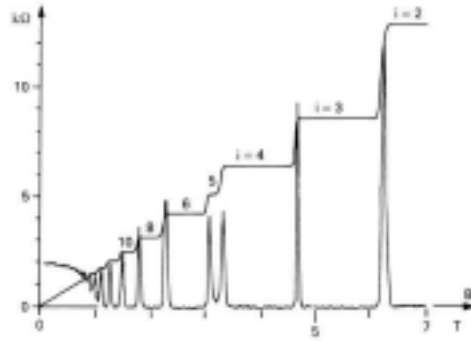


Figura 5: Resistencia de Hall en función del campo magnético [4].

La magnitud inversa a la resistividad de Hall, que es la conductividad de Hall, se cuantiza en el gas electrónico bidimensional de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\sigma_H = \frac{\nu e^2}{h} \quad (1.2)$$

Donde $\nu=1, 2, 3, \dots$ y se conoce como “factor de ocupación” [4].

1.3.2 Topología para explicar el efecto Hall cuantizado

La topología entra en cuestión en el estudio del efecto Hall cuando estudiamos la fase de Berry, que es la fase que acumula la función de onda de un sistema al recorrer una trayectoria cerrada en el espacio de parámetros. La curvatura de Berry es una medida de cómo cambia la fase de Berry. Análogamente, se puede ver a la fase de Berry como el flujo magnético y la curvatura de Berry como el campo magnético [5].

“La cuantización de la conductividad de Hall puede atribuirse en la teoría de respuesta lineal estándar a una propiedad de los niveles de Landau, el llamado número de Chern de las bandas situadas debajo del potencial químico.” [6] El número de Chern

es la integral de la curvatura de Berry sobre una superficie [7]. Ya que las propiedades topológicas son robustas ante las perturbaciones, la alta precisión de la conductividad de Hall también lo es.

Existen materiales en los cuales este efecto puede darse en condiciones mucho menos difíciles de conseguir: en ausencia de un campo magnético externo y a temperatura ambiente. Esto es gracias a que el efecto es producido por el acoplamiento espín-órbita de los electrones. A esto se le llama Efecto Spin-Hall. En ciertos materiales bidimensionales los electrones giran formando vórtices, excepto en las orillas, donde no pueden completar sus órbitas, lo que produce una corriente solo en esta zona. Gracias a esto el material es aislante en el centro, pero conductor en las orillas. No era posible explicar este comportamiento con las herramientas tradicionales de física de estado sólido, por lo que fue necesario introducir el concepto de topología para explicarlo. Este fue el primer material topológico descubierto experimentalmente, el aislante topológico [8].

1.4. Tipos de materiales topológicos

Los materiales topológicos son un grupo de materiales que se caracterizan por sus peculiares propiedades electrónicas, las cuales pueden ser explicadas aplicando el concepto de topología al estudio de sus estructuras de bandas. La clasificación tradicional de materiales de acuerdo con sus propiedades electrónicas es ampliamente conocida. Los conductores tienen sus bandas de valencia y de conducción conectadas, con un *gap* nulo de energía entre ellas. Los aislantes tienen su banda de valencia llena, y hay un *gap* considerable entre la banda de valencia y la de conducción que los electrones difícilmente adquieren la energía para cruzar. Los materiales semiconductores tienen un *gap* más

pequeño entre sus bandas de valencia y conducción, lo que hace posible que conduzcan bajo ciertas condiciones. Los materiales topológicos no encajan en esta clasificación. Entre ellos existen los semimetales, en los cuales se pueden encontrar cruces entre las bandas de valencia y de conducción en lugares específicos de la zona de Brillouin, y también los aislantes topológicos, que presentan estados superficiales metálicos.

En un aislante, normalmente los electrones de valencia están en los orbitales s , y las bandas de conducción son los orbitales p y d . Sin embargo, cuando los aislantes contienen elementos pesados, efectos relativistas pueden hacer que los orbitales s tengan más energía que los orbitales p y d , lo que provoca que las bandas se inviertan. Al cruce entre las bandas se le llama “línea nodal”. Si esta línea adquiere un *gap* debido al acoplamiento espín-órbita, obtenemos topología no trivial en la estructura electrónica. En el caso de los aislantes topológicos, este *gap* separa las bandas por completo, mientras que, en los semimetales de Weyl y Dirac, la separación se da con excepción en puntos específicos. Es por esto que muchos materiales de topología no trivial contienen elementos pesados [3].

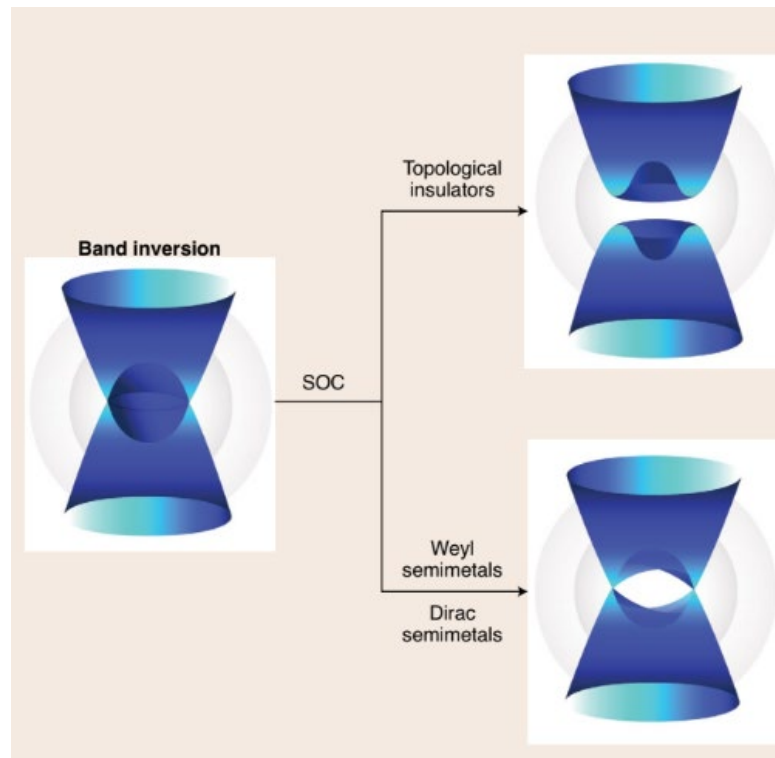


Figura 6: Ilustración de la inversión de bandas. Cuando las bandas se separan por completo, el resultado es un aislante topológico. Si se mantienen conectadas en puntos específicos, formando los llamados “conos de Dirac”, se producen los semimetales de Weyl y semimetales de Dirac [7].

1.4.1. Aislantes topológicos

Los aislantes topológicos se caracterizan por sus peculiares propiedades conductivas. Los hay unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales. En el caso de los bidimensionales, la superficie actúa como aislante, mientras que en las orillas hay conducción. En los tridimensionales, el interior del material es aislante, mientras que la superficie es conductora. La explicación de este comportamiento se encuentra en su estructura de bandas. En los materiales aislantes, el hueco que hay entre las bandas de valencia y las de conducción es muy grande, mientras que en los conductores es muy pequeño o inexistente. Sin embargo, los aislantes topológicos tienen estados de borde

en su superficie, que son puntos de quiebre de la banda donde la banda de conducción y la banda de valencia se cruzan. Estos estados de borde son responsables de las propiedades topológicas de los aislantes topológicos.

1.4.2. Semimetales de Dirac

Los semimetales de Dirac son materiales que tienen una banda de conducción y una banda de valencia que se cruzan en un solo punto en el espacio de momentos. Este punto de quiebre de la banda se llama punto de Dirac. Los semimetales de Dirac son similares a los semimetales de Weyl, pero tienen propiedades electrónicas ligeramente diferentes. Los semimetales de Dirac presentan propiedades electrónicas tales como ultra-alta movilidad y una gran magnetorresistencia, que es el cambio en la resistencia eléctrica debido a un campo magnético externo [10].

Es posible crear otros tipos de materiales topológicos a partir de los semimetales de Dirac, ya que su topología está protegida por múltiples simetrías. Si se rompe la simetría de inversión temporal, un punto de Dirac se convierte en dos puntos de Weyl, convirtiendo el material en un semimetal de Weyl. Si en cambio se rompe la simetría cristalina, el semimetal de Dirac se convertirá en un aislante topológico [10].

También se ha reportado que la presión y el dopaje puede otorgar a los semimetales de Dirac un *gap* superconductor en su estructura de bandas, capaces de contener fermiones de Majorana, convirtiendo así el material en un aislante superconductor topológico [10].

1.4.3. Semimetales de Weyl

Los semimetales de Weyl son materiales que tienen dos bandas de conducción que se cruzan en dos puntos en el espacio de momentos. Estos puntos de quiebre de la banda se llaman puntos de Weyl. Los semimetales de Weyl son interesantes porque sus propiedades electrónicas son muy sensibles a los campos magnéticos y eléctricos. Así como los semimetales de Dirac, presentan alta movilidad eléctrica, esta debida a la aparición de fermiones de Weyl sin masa alrededor de los puntos de Weyl.

La resistividad eléctrica de los semimetales a temperatura ambiente, tanto los de Dirac como los de Weyl, es alta en comparación a la de los metales. Su resistividad disminuye con la temperatura, pero a temperaturas bajas, la variación es muy poca.

Los semimetales se caracterizan por exhibir fenómenos de transporte peculiares. En ausencia de un campo magnético, los semimetales de Weyl tienen la misma cantidad de fermiones de quiralidad negativa que positiva. Sin embargo, al someter el material a un campo eléctrico y uno magnético, perpendiculares el uno del otro, hay un flujo de fermiones quirales entre puntos de Weyl de quiralidad opuesta, y esta simetría se rompe. A este fenómeno se le conoce como “**anomalía quiral**”, y da como resultado una magneto-conductividad positiva o una magnetorresistencia negativa al aplicar una corriente eléctrica y un campo magnético paralelos el uno al otro. Este fenómeno también se da en los semimetales de Dirac, pues el campo magnético convierte los puntos de Dirac en pares de puntos de Weyl [3], como se mencionó anteriormente que era posible.

1.4.4. Semimetales de línea nodal

Los semimetales de línea nodal son materiales que tienen bandas de conducción y valencia que se cruzan a lo largo de una línea en el espacio de momento. Estas líneas de quiebre de la banda se llaman líneas nodales. Los semimetales de línea nodal son

materiales relativamente nuevos, y sus propiedades electrónicas aún no se comprenden completamente [3].

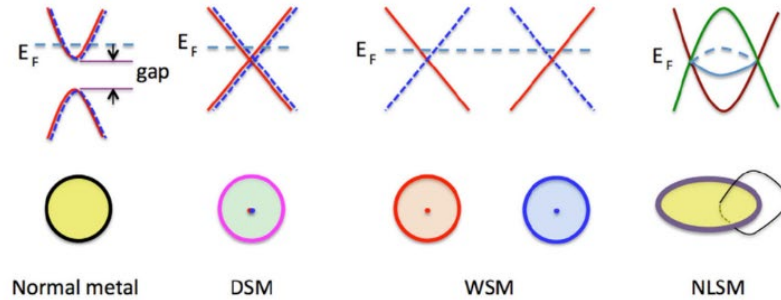


Figura 7: Estructura de bandas cerca del nivel de Fermi de distintos tipos de materiales. En un metal normal, hay un gap pequeño pero existente. En un semimetal de Dirac (DSM, por sus siglas en inglés) hay un cruce en un punto específico, formando un punto de Dirac. En un semimetal de Weyl (WSM), el punto de Dirac se divide en dos puntos de Weyl. En un semimetal de línea nodal (NLSM), el cruce no es en un punto, sino en una línea cerrada [3].

1.5. ¿Cómo se identifican los materiales topológicos?

Como se mencionó anteriormente, los materiales topológicos se caracterizan por los cruces que hay en sus estructuras de bandas. Sin embargo, observar estos aparentes cruces a simple vista no es suficiente para determinar la topología de un material. Las estructuras de bandas pueden servir como un indicio que nos permite saber dónde buscar, pero para identificar a un material como topológico, es necesario calcular las constantes topológicas que están relacionadas con la fase de Berry.

1.5.1. Fase de Berry

En mecánica cuántica, la posición de partículas como los electrones se representan como funciones de onda. Dicha onda puede desplazarse en el espacio, y el

desplazamiento que tiene una onda con respecto al origen se denomina fase. Si tenemos una función de onda

$$|\psi\rangle = e^{-i\phi(t)}|n\rangle \quad (1.3)$$

donde $|n\rangle$ es un eigenvalor y $\phi(t)$ es la fase.

Si queremos obtener una expresión para esta fase, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}|\psi\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle \quad (1.4)$$

Si para eso definimos el operador hamiltoniano en términos del momento,

$$\hat{H} = \hat{H}(\vec{k}(t)), \quad (1.5)$$

obtenemos la siguiente expresión para la fase:

$$\phi(t) = \frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(\vec{k}(t')) dt' - i \int_0^t \left\langle n(\vec{k}(t')) \left| \frac{d}{dt'} \right| n(\vec{k}(t')) \right\rangle dt' \quad (1.6)$$

Esta expresión tiene dos términos. El primero es la **fase dinámica**, que es la que suele obtenerse al resolver la ecuación de Schrödinger por separación de variables. El segundo término es la **fase de Berry**. Como este término depende de la derivada temporal de la función de onda, solo es relevante en el caso de transportes adiabáticos dependientes del tiempo. Por lo general una “transformación U(1) Gauge local” puede reducir este segundo término a 0, pero existe un caso en el que eso no es posible: cuando dicho transporte recorre una trayectoria cerrada.

La fase de Berry, por lo tanto, se define como la fase que acumula la función de onda de un electrón cuando recorre una trayectoria adiabática cerrada en el espacio de momentos.

Podemos tomar la fase de Berry y reescribirla como un producto punto integrado sobre esta trayectoria cerrada, C:

$$i \int_0^t \left\langle n(\vec{k}(t')) \left| \frac{d}{dt'} \right| n(\vec{k}(t')) \right\rangle dt' = \int_C d\vec{k} \cdot \vec{A} \quad (1.7)$$

$$\vec{A}(\vec{k}) = i \langle n | \nabla_k | n \rangle \quad (1.8)$$

Usando el teorema de Stokes podemos reescribir la fase de Berry como una integral sobre la superficie encerrada por la trayectoria, S.

$$\int_C d\vec{k} \cdot \vec{A} = i \int d\vec{S} \cdot \vec{\Omega} \quad (1.9)$$

$$\vec{\Omega}(\vec{k}) = \nabla_k \times \vec{A}(\vec{k}) \quad (1.10)$$

A este campo vectorial $\vec{\Omega}(\vec{k})$ se le denomina **curvatura de Berry** [11].

Hay un gran paralelismo entre la curvatura de Berry y el campo magnético. No solo la fase de Berry toma la forma de un potencial de gauge, $\vec{A}(\vec{k})$, cuyo rotacional da como resultado la curvatura de Berry, sino que también se ha encontrado que la curvatura de Berry define el movimiento de las cargas en el espacio de momentos de la misma forma que el campo magnético lo define en el espacio real.

1.5.2. Invariantes topológicas

A partir de la fase de Berry, es posible calcular las invariantes que nos permiten distinguir entre materiales con topología trivial y no trivial. Cada tipo de material topológico es caracterizado por una invariable diferente.

Semimetales de Weyl:

Los puntos de Weyl también pueden verse como una fuente o sumidero de curvatura de Berry de una forma que es análoga a un campo y monopolos magnéticos.

Si integramos la curvatura de Berry alrededor de una superficie S que encierre un punto de Weyl,

$$N_s = \frac{1}{2\pi} \oint_S \boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{S}, \quad (1.11)$$

obtenemos el número de Chern, N_s . $N_s = 0$ indica que el material no es un semimetal de Weyl, mientras que $N_s = \pm 1$ indica que sí lo es. el signo corresponde a la quiralidad del punto de Weyl (que es similar al signo de una carga eléctrica, volviendo a la analogía antes mencionada). Uno de los puntos tendrá quiralidad positiva, mientras que el otro tendrá quiralidad negativa [11].

Semimetales de línea nodal

La invariante topológica utilizada para identificar semimetales de línea nodal se llama número de enrollamiento (winding number). El número de enrollamiento es un número cuantizado que describe la cantidad de veces que la superficie de Fermi rodea una línea nodal en el espacio de momentos. Un número de enrollamiento distinto de cero indica que la línea nodal está topológicamente protegida y no puede ser cerrada por perturbaciones que conserven la simetría del sistema, y se puede obtener con la fórmula:

$$winding\ number = \int_{BZ} \vec{A}(\vec{k}) d\mathbf{k} \quad (1.12)$$

donde $\vec{A}(\vec{k})$ es la conexión de Berry [12].

$$\vec{A}(\vec{k}) = i \langle n | \nabla_{\mathbf{k}} | n \rangle \quad (1.13)$$

Cuando el número de enrollamiento es diferente de 0, la línea nodal es de topología no trivial.

Fase de Zak

Una forma de identificar estados superficiales topológicos es mediante la fase de Zak, que se define como una integral de la conexión de Berry sobre la zona de Brillouin [13].

$$\theta(\vec{k}) = \int_0^{2\pi/a} \vec{A}(\vec{k}) d\vec{k} \quad (1.14)$$

Los materiales con topología trivial tienen una fase de Zak de 0, mientras que, en aquellos con topología no trivial, tiene un valor de π [14].

Capítulo 2. Catálisis

El segundo capítulo de nuestra tesis se centra en la catálisis, un campo crucial en la química y la ingeniería que aborda la aceleración de las reacciones químicas. Exploraremos los mecanismos subyacentes de la catálisis, destacando sus aplicaciones prácticas. Particularmente, se explicará su papel en la reacción de evolución de hidrógeno, su importancia, potencial y los desafíos que actualmente enfrenta el uso de esta reacción química.

2.1. ¿Qué es la catálisis?

Para que una reacción química entre dos o más compuestos tenga lugar, es necesario que sus moléculas colisionen con cierta orientación y con la cantidad de energía cinética necesaria. Si dos moléculas colisionan sin energía suficiente, simplemente rebotarán. A la energía cinética mínima necesaria para que la colisión pueda alcanzar el estado de transición (habrá reacción) se le llama energía de activación.

Los catalizadores son agentes que aceleran el proceso de una reacción química, pero a diferencia de los reactivos, este no se consume. Es decir, tienen lugar en la reacción, y aceleran su ritmo, pero al terminar se conserva la cantidad del catalizador que teníamos inicialmente, por lo que es posible recuperarlo.

Los catalizadores proveen una ruta alternativa para que las moléculas reaccionen, y de esa manera disminuyen la energía de activación. Gracias a esto, una mayor cantidad de colisiones resultará exitosamente en una reacción, lo cual acelera el proceso.

A la diferencia entre la energía que tienen los reactivos antes de la reacción y la que tienen los productos después de la reacción se le representa con ΔH . Si los productos

tienen menor energía que los reactivos, es una reacción exotérmica. Caso contrario, es endotérmica.

Los procesos catalíticos se dan en tres partes. El primer paso es la adsorción (la adsorción es el resultado de formación de enlaces químicos, mientras que la absorción es un proceso físico); los reactivos se adhieren a la superficie del agente catalizador. Posteriormente se da la reacción. Finalmente ocurre la desorción; los productos se desprenden del catalizador.

Existen dos tipos de catálisis: Heterogénea y homogénea. En la catálisis heterogénea, el catalizador está en una fase distinta a la de los reactivos. Un ejemplo muy común es el convertidor catalítico de los automóviles. En ellos el monóxido de carbono y el monóxido de nitrógeno emitidos por el vehículo, que están en estado gaseoso, se adhieren a una superficie porosa de platino, que está en estado sólido, acelerando su reacción que forma dióxido de carbono y nitrógeno. Si bien el dióxido de carbono es un gas de invernadero, el monóxido de carbono es venenoso.

La catálisis homogénea, es decir, aquella en la que el catalizador está en la misma fase que el los reactivos, es la más común. Por ejemplo, las enzimas aceleran procesos dentro de las células que de otro modo necesitarían de temperaturas muy altas para ocurrir, lo cual es un ejemplo de catálisis homogénea líquido-líquido. También está la hidrogenación de alquenos utilizando un catalizador de paladio en una solución líquida, proceso en el cual tanto el catalizador como los reactivos están en la misma fase, ya sea líquida o gaseosa, dependiendo de las condiciones.

La catálisis es un fenómeno indispensable, no solo para procesos naturales, sino también para industriales e incluso de la vida cotidiana. Es por eso que la búsqueda de catalizadores efectivos, económicos y duraderos (pues si bien químicamente no se

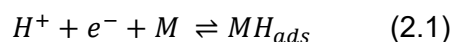
consumen, los catalizadores se pueden dañar o contaminar) es un área de investigación de gran importancia para la ciencia de materiales.

2.2. La reacción de evolución de hidrógeno

En el año 1800, los químicos ingleses Anthony Carlisle y William Nicholson se dieron cuenta de que, al poner una gota de agua en contacto con un par de electrodos, de uno brotaban burbujas de hidrógeno, y del otro, oxígeno. Descubrieron que, aplicando electricidad, era posible separar el agua en sus dos componentes. A este fenómeno se le conoce como electrólisis.

Unos cuantos años después, el químico inglés William Groove reportó que recibió un “chispazo” al hacer pasar hidrógeno y oxígeno por dos electrodos de platino parcialmente sumergidos en ácido sulfúrico, demostrando así que la electrólisis era reversible: de oxígeno e hidrógeno podemos obtener agua y electricidad. Este fue el nacimiento de la batería de hidrógeno.

Hoy en día se ha conseguido crear baterías de hidrógeno con nada más que metal y agua, y esto es gracias a la catálisis: La batería consiste en dos láminas de metal. Este metal es el que actúa como catalizador. El hidrógeno pasa por la primera lámina, descomponiendo sus átomos en protones y electrones. En la segunda lámina, el oxígeno se combina con los protones y electrones para formar agua. En medio de las láminas de metal hay una membrana que solo deja pasar los protones, por lo que los electrones necesitan una ruta alternativa: un cable que conecta las láminas de metal, generando una corriente eléctrica a través de él. A esta reacción química en la que el hidrógeno y el oxígeno se combinan para crear agua se le conoce como **reacción de evolución de hidrógeno**, cuyo proceso se representa por la siguiente ecuación:



donde M es el sitio activo de la superficie del catalizador [16].

Las baterías de hidrógenos son una tecnología con gran potencial. Existen diversos métodos para producir energía de forma renovable y limpia, sin embargo, una problemática con la que aun hace falta lidiar es el almacenaje. La forma más común de hacerlo es utilizando baterías de litio, elemento cuya extracción tiene significativos impactos ambientales, sin mencionar lo nocivas que pueden ser dichas baterías para el ambiente cuando no se desechan de manera apropiada. Las baterías de hidrógeno son un excelente medio para almacenar energía de manera limpia, requiriendo únicamente ser abastecidas de hidrógeno, el elemento más abundante del universo (el oxígeno viene del aire). Adicionalmente, lo único que dejan como residuo es agua.

2.3. Cómo predecir el efecto catalítico

Para conseguir una alta actividad catalítica, la fuerza con la que los reactivos se adhieren a los sitios activos de la superficie del catalizador no debe ser ni muy alta ni muy baja. Si es muy baja, será difícil que las partículas sean adsorbidas, lo que limitará el ritmo de la reacción. Por otro lado, si es muy alta, el proceso de desorción será más lento y a los productos les costará desprenderse para dar paso a los siguientes reactivos, limitando igualmente el ritmo de la reacción. A esto se le conoce como el principio de Sabatier. En el caso de la reacción de evolución de hidrógeno, lo que nos interesa es la fuerza con la que los átomos de hidrógeno se adhieren a los sitios activos. Esto se puede determinar con la energía libre de Gibbs de hidrógeno ($\Delta G_{H^{+}}$) del catalizador. La cercanía a cero de esta magnitud en un material es un importante indicador de su capacidad catalítica para la reacción de evolución de hidrógeno.

Bajo un potencial de electrodo $U = 0\text{eV}$, se puede calcular la energía libre de reacción a partir del potencial químico.

$$\Delta G_H = \mu_{MH} - \mu_{H^+} - \mu_{e^-} - \mu_M \quad (2.2)$$

donde ΔG es la energía libre de reacción y μ es el potencial químico, el cual se define como

$$\mu = E + E_{ZPE} - TS \quad (2.3)$$

donde E es la energía total, E_{ZPE} es la energía de punto cero, T es la temperatura y S es la entropía [16].

2.4. La problemática

El ritmo de la reacción de evolución de hidrógeno depende fuertemente de la energía de adsorción del hidrógeno del catalizador. Lo más beneficioso para la reacción de evolución de hidrógeno es un punto medio, cuando $\Delta G_{H^*} = 0$. Si graficamos la energía de adsorción en comparación con el ritmo de reacción que consigue un catalizador, obtenemos una gráfica de volcán, llamada así porque el resultado es que, conforme aumenta ΔG_{H^*} , el ritmo sube hasta llegar a cierto punto, luego del cual inmediatamente comienza a bajar otra vez. El mejor catalizador será el que más se acerque a la cima del volcán. El problema: el mejor catalizador que se conoce actualmente es el platino, que es incluso más caro que el oro. La energía de adsorción de hidrógeno del platino es de 0.09eV [16], lo que lo pone casi en la cima de la gráfica volcán.

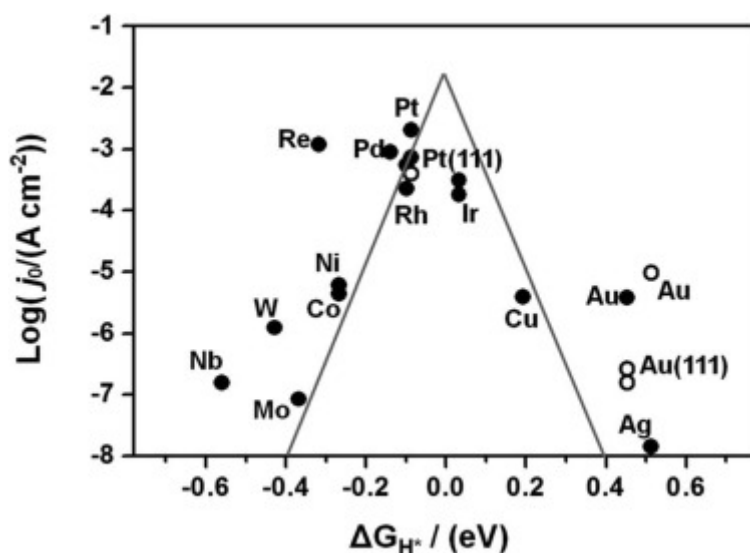


Figura 8: Gráfica volcán que se obtiene al comparar la energía libre de Gibbs para la adsorción de hidrógeno (ΔG_{H^+}) de un material con el ritmo de la reacción de evolución de hidrógeno al utilizar dicho material como catalizador. El material tradicional más cercano a la cima es el platino [18].

Si bien existen otros factores además de esta magnitud que puede influenciar el ritmo al que ocurre la reacción de evolución de hidrógeno con un determinado catalizador, este es un aspecto muy importante, volviendo al platino el mejor catalizador para esta reacción y el más cercano al ideal que hay entre los materiales convencionales. Encontrar un material alternativo que tenga una eficacia similar o incluso que supere la del platino, pero que esté hecho de materiales más abundantes, es una tarea que ha sido objeto de mucho interés, y los materiales topológicos tienen el potencial de proveer esa solución.

Capítulo 3. Materiales topológicos en catálisis

Habiendo explicado la problemática que rodea el uso de la reacción de evolución de hidrógeno y el motivo de la búsqueda de un buen catalizador alternativo para dicha reacción, el tercer capítulo de esta tesis tiene como objetivo argumentar por qué los materiales topológicos pueden proporcionar una solución a esta problemática, tanto con una explicación teórica de la relación entre las propiedades topológicas con la catálisis, como con una serie de ejemplos de resultados de simulaciones y experimentales que demuestran la actividad catalítica que se puede alcanzar usando estos materiales como catalizadores.

3.1. ¿Por qué usar materiales topológicos?

Las reacciones químicas son el resultado del rompimiento y la formación de enlaces moleculares para formar nuevas estructuras. Dichos enlaces están formados por electrones siendo compartidos entre átomos. Debido a esto, la movilidad electrónica es un factor muy importante en la rapidez con la que ocurre una reacción química. La alta movilidad electrónica es precisamente una cualidad en la que destacan los materiales topológicos, pudiendo los electrones, en algunos casos, moverse a través de ellos a grandes velocidades, viajando sin resistencia como si no tuvieran masa.

Otro aspecto importante de los materiales topológicos son sus estados superficiales. Durante una reacción química, la interacción entre los reactivos y un catalizador se da en su superficie. Los materiales topológicos cuentan con estados superficiales topológicos que son robustos ante perturbaciones e impurezas, como la conductividad de los aislantes topológicos o los arcos de Fermi de los semimetales de

Weyl. Es gracias a estas propiedades electrónicas que se dan en las superficies de los materiales topológicos que tienen el potencial de ser excelentes catalizadores.

3.1.1. Estados superficiales topológicos

Por lo general, las propiedades de los materiales topológicos son independientes de la forma y el tamaño. Sin embargo, en aislantes cristalinos topológicos los estados superficiales topológicos dependen fuertemente de la morfología, y solo surgen cuando la superficie del material conserva la simetría cristalina requerida. Gracias a esto se pueden diseñar las formas de estos materiales para hacer que tengan estados superficiales topológicos o no, y comparar sus efectos.

El primer aislante cristalino topológico cuyo efecto en catálisis fue estudiado fue el Bi, un catalizador efectivo para la reacción de reducción de CO_2 , que tiene un estado superficial topológico protegido por una simetría cristalina específica que depende fuertemente de la superficie. Se reportó que los estados superficiales topológicos en Bi es clave para su efectividad como catalizador de esta reacción, lo que confirmó la relación entre la actividad catalítica y los estados superficiales topológicos, y que es más probable que se dé catálisis altamente eficiente en ellos que en estados superficiales triviales, incluso si se tratase del mismo compuesto [15].

3.1.2. Electrones sin masa

Uno de los primeros materiales topológicos en descubrirse fue el grafeno, un aislante topológico. Utilizando el modelo de *tight banding*, es posible calcular el

hamiltoniano de su estructura cristalina alrededor de los puntos K y K' de la primera zona de Broullin, los cuales exhiben alta simetría:

$$H(\vec{k}) = \begin{pmatrix} 0 & \gamma(\vec{k}) \\ \gamma^*(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

$$\gamma(\vec{k}) = \sum_{l=1}^3 \epsilon_s e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_A - \vec{R}_{B,l})} \quad (3.2)$$

donde $\vec{k}$ es el vector de onda en el espacio de momentos con componentes k_x y k_y .

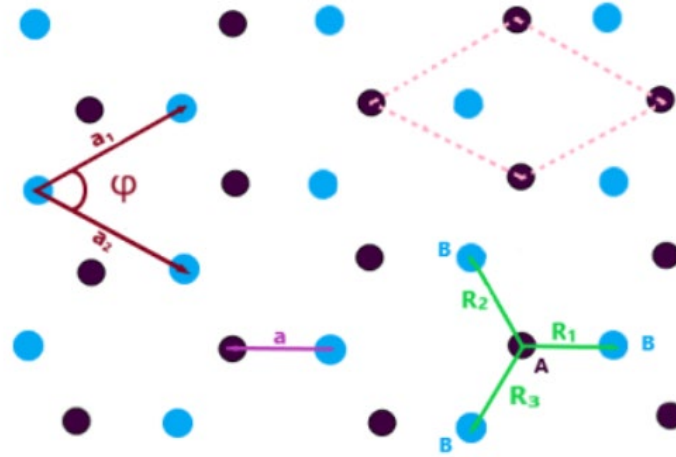


Figura 9: Estructura cristalina hexagonal del grafeno [19].

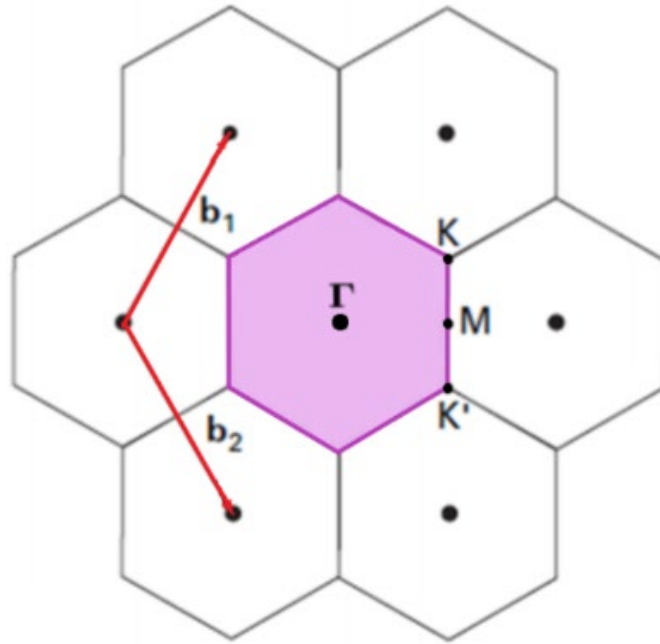


Figura 10: Red recíproca del grafeno [19].

Una vez obtenido esto, podemos calcular las energías resolviendo la ecuación secular:

$$\det(H(\vec{k}) - \epsilon(\vec{k})S) = 0 \quad (3.3)$$

$$S = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

donde ϵ es la energía. De aquí se puede obtener la relación:

$$\epsilon(\vec{k}) = \pm |\gamma(\vec{k})| = \epsilon_s \sqrt{3 + 2 \cos(ak_y) + 4 \cos\left(\frac{3a}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_y\right)} \quad (3.5)$$

Donde a es la distancia entre primeros vecinos en el arreglo hexagonal del grafeno. Cuando graficamos esta energía, podemos ver que la banda de valencia y la banda de conducción se cruzan en ciertos puntos. En los puntos K y K' de la zona de Broullin se pueden apreciar los conos de Dirac que caracterizan a los aislantes topológicos.

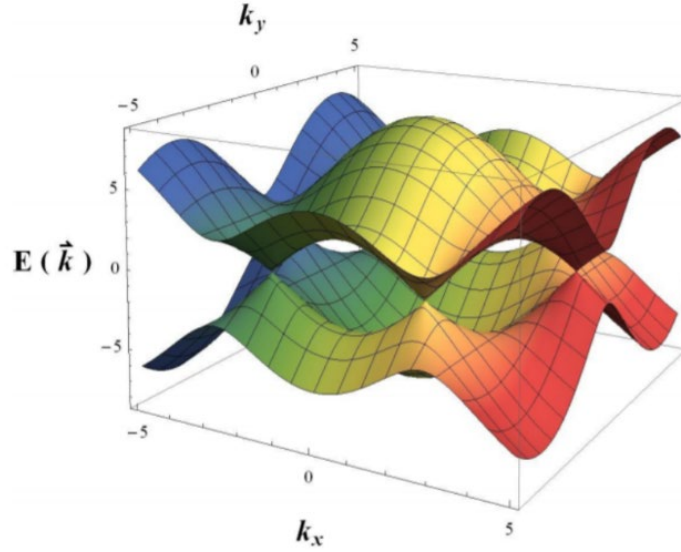


Figura 11: Al graficar la energía en comparación con el espacio recíproco, es fácil ver cómo la banda de conducción y la de valencia se cruzan en puntos específicos, formando los conos de Dirac en los puntos K y K' [19].

Volviendo nuestra atención al hamiltoniano, es posible reescribir $\gamma(\vec{k})$ como

$$\gamma(\vec{k}) \approx a\epsilon_s \frac{3}{2}(-ik_x \mp k_y) \approx \hbar v_f (ik_x \pm k_y) \quad (3.6)$$

$$H = v_f \begin{pmatrix} 0 & ik_x \pm k_y \\ -ik_x \pm k_y & 0 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Si ahora aplicamos al hamiltoniano la siguiente transformada

$$B = \begin{pmatrix} e^{i\pi/4} & 0 \\ 0 & e^{i\pi/4} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

$$H'(\vec{k}) = B^{-1}H(\vec{k})B = v_f(k_x\sigma^x + \xi k_y\sigma^y) = v_f(\sigma^x + \xi\sigma^y) \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

vemos que el hamiltoniano alrededor de los puntos de Dirac puede escribirse en la forma de los Hamiltonianos efectivos

$$\bar{H}(\vec{k}) = v_f \vec{\alpha} \cdot \vec{k} \quad (3.10)$$

$$\bar{H}'(\vec{k}) = v_f \vec{\alpha}' \cdot \vec{k} \quad (3.11)$$

$$\vec{\alpha} = (\sigma_x, \sigma_y) \quad (3.12)$$

$$\vec{\alpha'} = (-\sigma_x, \sigma_y) \quad (3.13)$$

Si ahora comparamos esta expresión del hamiltoniano con el hamiltoniano de Dirac

$$H_{Dirac} = c\vec{\alpha} \cdot \vec{k} + \beta mc^2 \quad (3.14)$$

vemos que tiene la misma forma en el caso particular en el que el segundo término es igual a 0, lo cual solo es posible cuando $m=0$. Como conclusión, los electrones alrededor de los puntos de Dirac en el grafeno se comportan como si no tuvieran masa [19].

Este mismo fenómeno se da no solo en el grafeno, sino también en otros aislantes topológicos y en otros tipos de materiales topológicos. Este comportamiento les permite moverse sin ninguna resistencia y sin perder energía en forma de calor, lo cual explica la alta movilidad electrónica que tienen los estados superficiales topológicos.

Esto, además de facilitar el rompimiento y la formación de enlaces químicos, produce una diferencia significativa entre la movilidad de los electrones y la movilidad de los huecos, lo cual reduce la probabilidad de que se produzca recombinación electrón-hueco, lo que aumenta el tiempo de vida del portador de carga eléctrica [16]. La alta movilidad electrónica, aspecto en el que resaltan los materiales topológicos es de suma importancia para los catalizadores.

3.1.3 Fase de Berry proyectada

El desempeño de un material determinado como catalizador para la reacción de evolución de hidrógeno depende de múltiples propiedades físicas: la conductividad eléctrica, velocidad de carga, movilidad de carga, energía de adsorción, entre otras. Todas estas propiedades están relacionadas con la estructura electrónica. En un proceso

catalítico, la reacción química tiene lugar en la superficie del catalizador, y por lo tanto la actividad dependerá de los estados superficiales. Sin embargo, el interior de un material está intrínsecamente relacionado con su superficie, y por lo tanto dichos estados superficiales serán determinados por la estructura de bandas del interior. Tomando eso en cuenta, Qiunan Xu *et al.* se dieron a la tarea de encontrar una propiedad intrínseca del interior de un material que pueda utilizarse para predecir la actividad catalítica para la reacción de evolución de hidrógeno de un determinado material.

La curvatura de Berry y la fase de Berry tienen un gran efecto en las propiedades electrónicas y topológicas de un material, particularmente aquellas ya mencionadas que afectan la eficiencia como catalizador. Sin embargo, la curvatura de Berry es impar con respecto a la simetría de inversión temporal, lo significa que, en cristales con simetría temporal, la curvatura de Berry debe ser igual a 0. A partir de la definición de curvatura de Berry que utilizaron,

$$F_{xy}^0(\vec{k}) = 2Im \sum_{E_n < E_{occ}} \sum_{m \neq n} \frac{\langle n\vec{k} | v_x | m\vec{k} \rangle \langle m\vec{k} | v_y | n\vec{k} \rangle}{(E_{n\vec{k}} - E_{m\vec{k}})^2}, \quad (3.15)$$

donde v_i ($i = x, y$) indica el operador velocidad y $|n\vec{k}\rangle$ es el eigenvector del hamiltoniano H con el eigenvalor $E_{n\vec{k}}$, definieron la curvatura de Berry proyectada como

$$F_{xy}(\vec{k}) = 2Im \sum_{E_n < E_{occ}} \sum_{m \neq n} \frac{\langle n\vec{k} | v'_x | m\vec{k} \rangle \langle m\vec{k} | v_y | n\vec{k} \rangle}{(E_{n\vec{k}} - E_{m\vec{k}})^2}, \quad (3.16)$$

donde $v'_x = p v_x$ y $p = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$. Debido al operador de proyección p solo se usa la mitad de la función de onda, y la ecuación se vuelve par con respecto a la inversión de temporal. Análogamente, definieron la fase de Berry proyectada como

$$\gamma = \left| \int_{\vec{k}} F_{xy}(\vec{k}) d\vec{k} \right| \quad (3.17)$$

Tras comparar múltiples metales de transición, encontraron que la fase de Berry proyectada aparenta tener una relación lineal con la actividad catalítica en la reacción de evolución de hidrógeno [20].

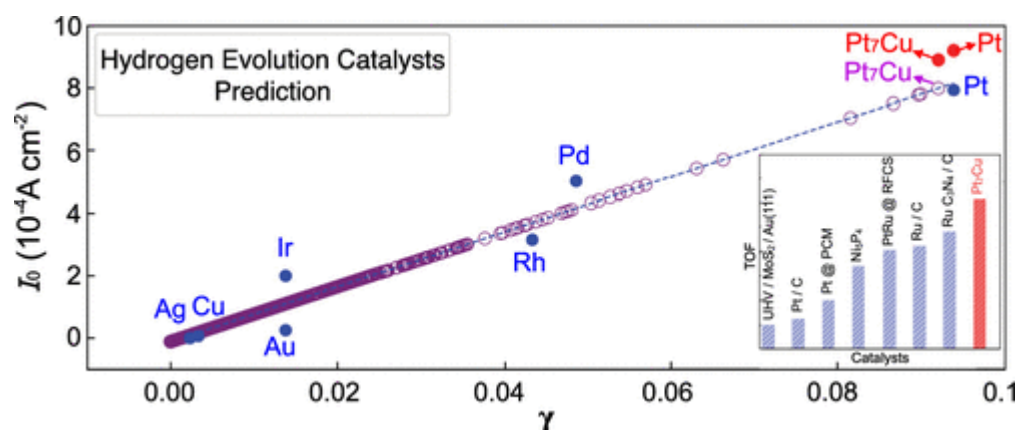


Figura 12: Esta gráfica muestra los resultados obtenidos por Qiunan Xu et al. al comparar la fase de Berry proyectada (γ) con la actividad catalítica predicha de distintos metales de transición, obteniendo una relación aparentemente lineal [20].

3.2. Aislantes topológicos

3.2.1. MoTe₂

Los aislantes de dicalcogenuro de metales de transición han atraído mucho interés como potenciales catalizadores para el almacenamiento de energía. Ha habido mucho interés en explorar el efecto catalítico de monocapas de MoX₂ (siendo X = S, Se o Te) tanto en la reacción de reducción de oxígeno como en la reacción de evolución de hidrógeno. Es por eso que Yi Xiao y Chen Shen hicieron un estudio en el efecto catalítico en estas dos reacciones de la monocapa de MoTe₂, un aislante topológico que ya se ha logrado exfoliar a partir de nanocopos de MoTe₂.

La monocapa de MoTe_2 tiene tres fases diferentes: 2H, 1T y 1T' distorsionada, las cuales pueden inducir un cambio de fase metal-aislante. Previo a este estudio ya se había confirmado que la fase 2H- MoTe_2 tiene un gran efecto catalítico, sin embargo, Zhang *et al.* encontraron que la fase 1T' es más estable que la fase 2H.

Xiao y Shen realizaron cálculos en el código de VASP y encontraron que las fases de 1T'- MoTe_2 tienen un alto efecto catalítico tanto en la reacción de reducción de oxígeno como en la reacción de evolución de hidrógeno [21].

3.2.2. 1ML $\text{ZnSe}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ y heteroestructuras de materiales topológicos y de topología trivial

El aislante topológico tridimensional Bi_2Se_3 ha demostrado experimentalmente proveer en su estado superficial topológico un baño de electrones efectivo para la adsorción de CO y O_2 cuando este se cubre en oro. Esto sugiere que es posible ajustar el efecto catalítico de materiales formando heteroestructuras. [15] La energía de adsorción del Bi_2Se_3 es mayor a 1.0eV. Por su parte, la superficie del ZnSe, que es un material de topología trivial, es menor a -0.7eV. Utilizando cálculos de primeros principios en teoría de funcional de densidad en el paquete VASP, L. Li *et al.* mostraron que, si se cubre el Bi_2Se_3 con una monocapa de ZnSe, la ΔG_{H^+} resultante es de 0.21eV, y disminuye hasta -0.02eV al realizar los cálculos tomando en cuenta el acoplamiento espín-órbita.

La energía de adsorción de hidrógeno del 1ML $\text{ZnSe}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ es mucho más cercana a cero que la de los materiales por separado, lo que vuelve esta heteroestructura un potencial catalizador efectivo para la reacción de evolución de hidrógeno. Esto sugiere que crear heteroestructuras formadas por la combinación de materiales topológicos y materiales de topología trivial puede permitirnos ajustar el efecto catalítico de los materiales. Al tomar en cuenta el efecto espín-órbita, la estructura de bandas y la

distribución de densidad de carga confirman que el estado superficial topológico del Bi_2Se_3 es capaz de flotar hasta la superficie del ZnSe.

Tras este hallazgo surgió la pregunta de qué efecto tendría el utilizar una capa más gruesa de ZnSe. Realizaron los mismos cálculos con una doble capa de ZnSe. Observando la estructura de bandas y la distribución de densidad de carga, confirmaron que el estado superficial topológico también es capaz de flotar sobre la doble capa. Sin embargo, la energía de adsorción de hidrógeno resultante es de -0.46eV , lo que significa que el ritmo de la reacción de evolución de hidrógeno con 2ML ZnSe/ Bi_2Se_3 sería mucho menor que con 1ML ZnSe/ Bi_2Se_3 [22].

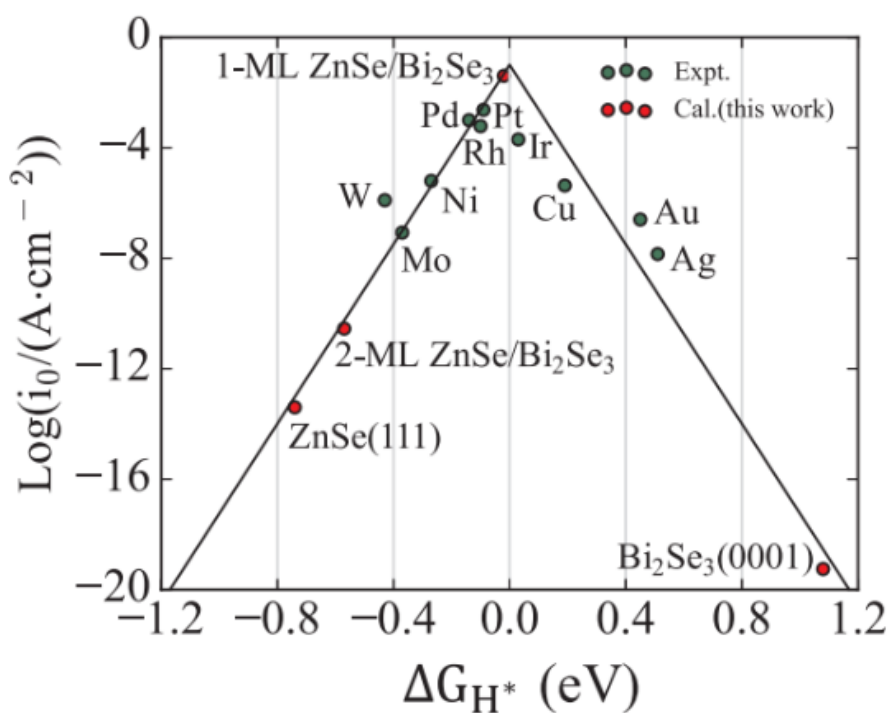


Figura 13: El 1ML ZnSe/ Bi_2Se_3 se encuentra casi en la cima de la gráfica volcán, más arriba incluso que el Pt [22].

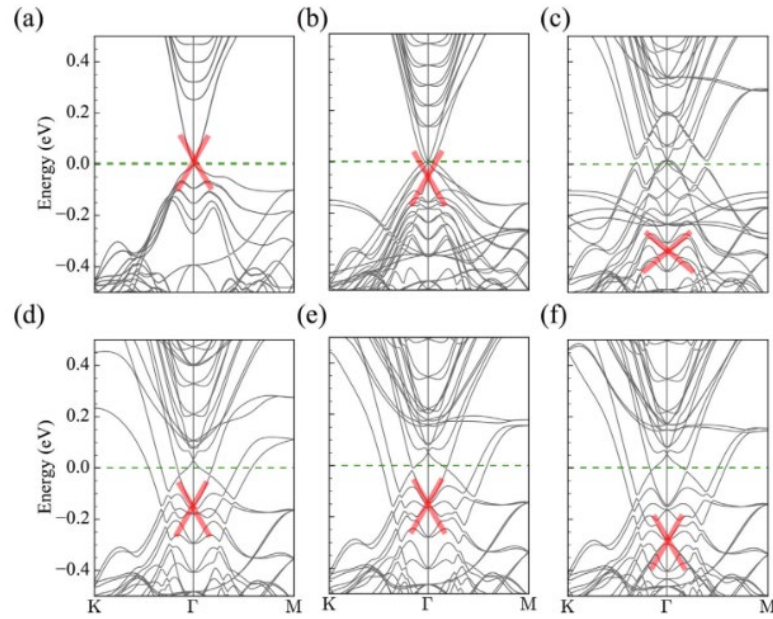


Figura 14: Las estructuras de bandas de (a) y (d) pertenecen al Bi_2Se_3 , (b) y (e) pertenecen a 1ML $\text{ZnSe}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$, y (c) y (f) pertenecen a 2ML $\text{ZnSe}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$, con y sin adsorción de hidrógeno, respectivamente. Las bandas de los estados superficiales topológicos alrededor del punto Γ están resaltados con líneas rojas gruesas [22].

3.2.3. Li_2Pt y Li_2Pd

Los aislantes topológicos ideales no suelen ser catalizadores muy buenos, probablemente debido a la baja densidad de carga alrededor del nivel de Fermi. Es por eso que, para mejorar su actividad catalítica, se suelen emplear métodos como heteroestructuras o ingeniería de superficie. Sin embargo, Wei *et al.* encontraron un par de aislantes topológicos que por sí solos tienen una excelente actividad catalítica: Li_2Pt y Li_2Pd .

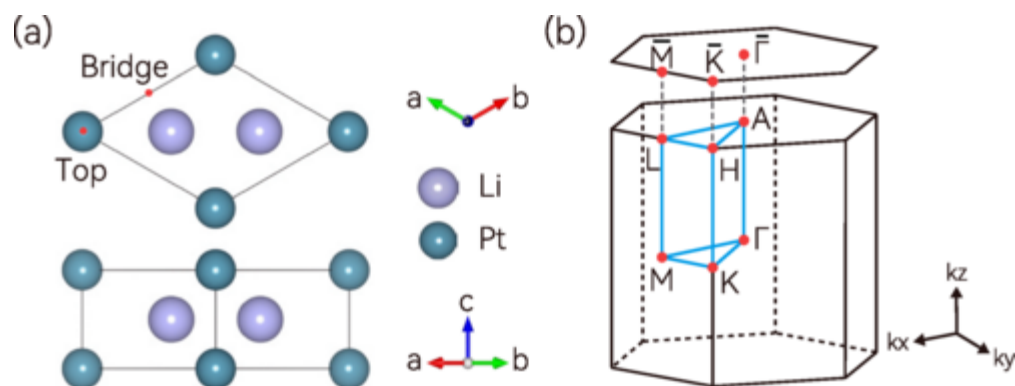


Figura 15: (a) muestra la estructura molecular de la celda unitaria del Li_2Pt . El sitio superior (top) se encuentra en uno de los átomos de Pt, mientras que el sitio puente (bridge) se ubica en el punto medio entre dos átomos de Pt. (b) muestra la zona de Brillouin de este material. Los puntos de alta simetría están etiquetados y resaltados con puntos rojos [23].

El estado superficial topológico de estos dos materiales cubre una gran porción de la zona de Brillouin, lo que sugiere que tienen potencial para presentar una gran actividad catalítica. Wei *et al.* realizaron cálculos de primeros principios en el marco de teoría de densidad-funcional utilizando el software de VASP. Ambos materiales comparten una estructura hexagonal, y calcularon la energía libre de Gibbs para adsorción de hidrógeno del sitio superior y del sitio puente para cada uno. Encontraron que la ΔG_{H^*} en el sitio superior fue de 0.187eV para el Li_2Pt y 0.641eV para el Li_2Pd . Pero lo más destacable fue el sitio puente, cuya ΔG_{H^*} fue de 0.054 y 0.041eV, respectivamente. El valor absoluto de estas energías es incluso menor que la del platino puro, la cual es de -0.09eV. Esto sugiere que estos dos aislantes topológicos pueden tener una actividad catalítica todavía mejor que el llamado catalizador ideal. Y si bien contienen metales preciosos, son compuestos y no metales preciosos puros [23].

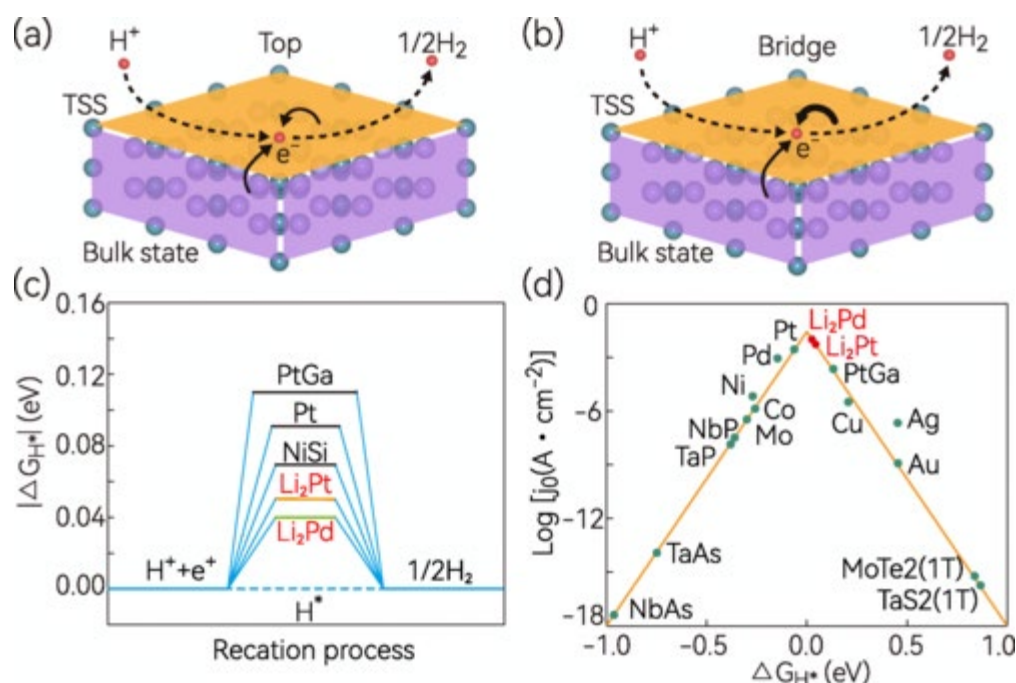


Figura 16: Las imágenes (a) y (b) ilustran el proceso de reacción de evolución de hidrógeno en el sitio superior y el sitio puente del Li_2Pt , respectivamente. (c) es el diagrama de $|\Delta G_{\text{H}^+}|$ de la reacción de evolución de hidrógeno para distintos materiales. Tanto Li_2Pt como Li_2Pd se encuentran más arriba que el platino puro en la gráfica volcán (d) [23].

3.3. Semimetales de Dirac

3.3.1. $\text{Nb}_2\text{S}_2\text{C}$

En un material topológico es posible que se presenten no solo estados superficiales topológicos, sino también estados superficiales triviales, y su sinergia juega un papel muy importante en las reacciones químicas que se dan en la superficie. Es posible manipular el efecto sinérgico entre los dos tipos de estados superficiales, modificando así la fuerza de adsorción en su superficie, y por lo tanto el efecto catalítico de un material. Una familia de materiales donde tiene lugar esta sinergia son los dicalcogenuros de metales de transición, los cuales son considerados como potenciales

catalizadores alternativos libres de metales preciosos para la reacción de evolución de hidrógeno. Sin embargo, su desempeño está limitado por su plano basal, el cual juega un papel importante en las reacciones catalíticas superficiales catalíticas, mas se suele encontrar inerte en estos materiales, por lo que se han buscado muchas estrategias para activarlo.

1T-Nb₂S₂C es un dicalcogenuro de metales de transición que fue sintetizado por primera vez en 2002 por Samaki *et al.* Al observar su estructura de bandas sin acoplamiento espín-órbita, se observa inversión entre las bandas Nb-4d_{z²}, S-3p_x y S-3p_y, que se encuentran cerca del nivel de Fermi, así como un punto de Dirac protegido por simetría rotacional. Al considerar el acoplamiento espín-órbita, dicho punto de Dirac se rompe y aparecen gaps en los puntos K sin inversión de bandas. Esto permite calcular la invariante topológica Z₂, la cual resulta ser no trivial. Como conclusión, este material presenta estados superficiales topológicos que están protegidos por la inversión de bandas.

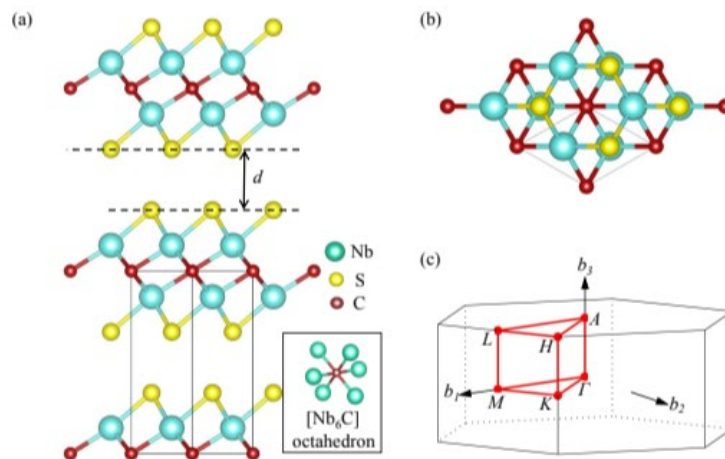


Figura 17: Vista lateral (a) y superior (b) de la estructura cristalina del Nb₂S₂C. La distancia entre capas es de 2.855 Å.

(c) muestra la zona de Brillouin primitiva del material [16].

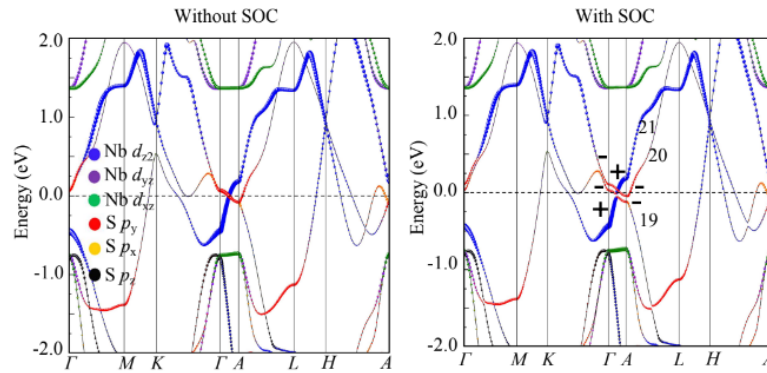


Figura 18: Estructura de bandas sin y con acoplamiento espín-órbita. Se puede observar una inversión de bandas cerca del punto Γ [16].

En su tesis, Qun Yang estudió la actividad catalítica en la reacción de evolución de hidrógeno del $\text{Nb}_2\text{S}_2\text{C}$. Realizó cálculos de teoría de densidad-funcional a través de VASP con aproximación de gradiente generalizado. Simuló el proceso de adsorción de H en una lámina de 5 celdas unidad de grosor y calculó la energía libre de Gibbs. El sitio más favorable para la adsorción fue el átomo de S, con $\Delta G_{\text{H}^*} = 1.10\text{eV}$. Posteriormente realizó el mismo cálculo con una lámina de 10 celdas unidad de grosor, lo que dio como resultado una $\Delta G_{\text{H}^*} = 1.097\text{eV}$, lo que confirma que la actividad catalítica para la reacción de evolución de hidrógeno del material es robusta ante el grosor del *s/lab*. Notablemente, al calcular la energía libre de Gibbs para la adsorción de hidrógeno de una monocapa de $\text{Nb}_2\text{S}_2\text{C}$, el resultado es de 1.01eV .

La explicación de esta excelente actividad catalítica se encuentra en la sinergia entre los estados superficiales topológicos y los triviales. Los estados superficiales topológicos son robustos, pero su forma depende del ambiente. Antes de la adsorción de hidrógeno, aparecen puntos de Dirac a aproximadamente 0.2eV bajo el nivel de Fermi, dominados principalmente por los orbitales S- $3p_x$ y S- $3p_y$. Los estados superficiales topológicos se encuentran en la superficie del átomo de S y se distribuyen por el plano basal. Adicionalmente, la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi, que surgen

de los orbitales S-3p_z confirma que aparecen estados superficiales triviales en la superficie. Una vez ocurre la adsorción de H, los orbitales S-3p pueden interactuar con el hidrógeno y ocurre una redistribución de cargas.

Qun Yang también realizó pruebas que simulaban la presencia de defectos en la estructura cristalina del Nb₂S₂C, modelando una supercelda de 3x3 con una vacancia de S. El sitio vacío con tres átomos de Nb expuestos resultó ser muy favorable para la adsorción de H, y la energía libre de Gibbs se redujo a 0.31eV. Esto parece indicar que la combinación de estados superficiales con enlaces libres y estados superficiales topológicos puede favorecer la actividad catalítica para la reacción de evolución de hidrógeno [16].

3.4. Semimetales de Weyl

3.4.1. PtAl

Al analizar los estados superficiales del PtAl, se calcula que tiene un número de Chern de ± 4 en los puntos Γ y R en la estructura de bandas del bulto y dos estados superficiales relacionados con arcos de Fermi que se conectan a los puntos proyectados $\bar{\Gamma}$ y $\bar{M}$ en las líneas de alta simetría.

En un proceso catalítico, la reacción se dará principalmente con los arcos de Fermi de las cuatro capas de átomos de Pt superiores. Esto se confirmó al analizar la adsorción de hidrógeno en la superficie del cristal de PtAl. El H tiende a quedarse sobre el átomo de Pt, con una energía de adsorción de -0.098eV, una energía relativamente cercana a 0, lo que es beneficioso para la catálisis de la reacción de evolución de hidrógeno. Al adsorber el hidrógeno, los arcos de Fermi cambian drásticamente, sin

embargo, las características catalíticas se mantienen debido a las robustas cargas topológicas. Esto sugiere que los estados superficiales serán estables incluso después de la adsorción del hidrógeno.

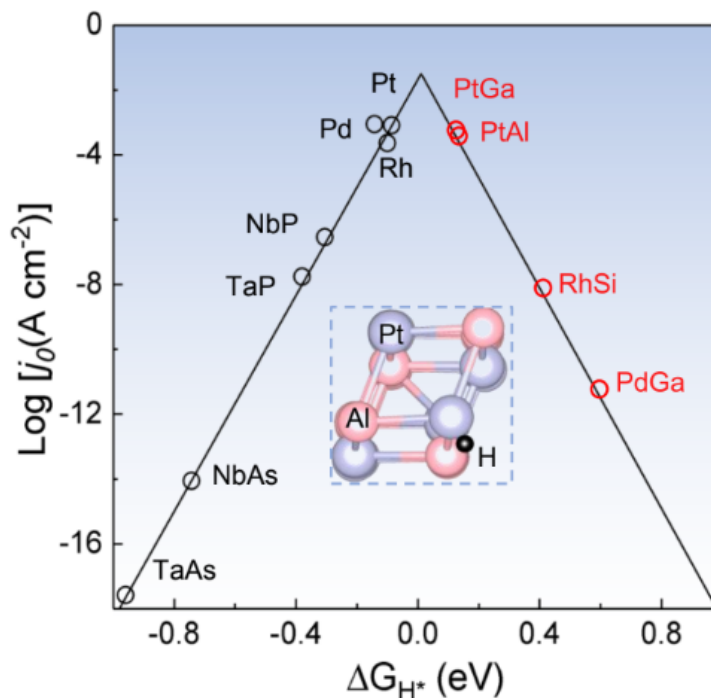


Figura 19: PtAl se encuentra casi en la misma altura que Pt en la gráfica volcán [16].

El efecto catalítico del PtAl fue comparado de manera experimental con el del Pt y otros dos compuestos basados en platino. Como todos están muy cerca de la cima de la gráfica volcán, es un reto hacer una comparación de manera experimental. Fue necesario hacer uso de monocristales de alta calidad con una superficie bien definida.

Los cristales fueron utilizados tanto como electrodos como catalizadores para la reacción de evolución de hidrógeno, conectándolos a un cable de titanio. Para evaluar la actividad intrínseca de reacción de evolución de hidrógeno, se midió la frecuencia de rotación, que está relacionado con el número de moléculas de hidrógeno evolucionadas por segundo por sitio activo. Tras ajustar en proporción al área superficial activa de cada

material, el resultado fue que el mayor efecto catalítico fue el del PtGa, seguido del PtAl, RhSi y el más bajo fue el del PdGa, lo cual es consistente con sus posiciones relativas en la gráfica volcán [16].

3.4.2. Semimetales topológicos A_3B

Los semimetales de Weyl, caracterizados por el flujo de curvatura de Berry entre puntos de Weyl de quiralidad opuesta, han demostrado ser excelentes catalizadores para la reacción de evolución de hidrógeno, tanto teórica como experimentalmente. Sin embargo, los materiales topológicos que se caracterizan por una fase de Zak de π tienen una ventaja por encima de los semimetales de Weyl, la cual es el tamaño de la región relevante en la zona de Brillouin proyectada. Incluso en el caso de materiales con arcos de Fermi largos, el volumen que abarcan es muy pequeño comparado con la región que una fase Zak π ocupa en la zona de Brillouin, y es posible que esta fase provea más estados superficiales topológicos. Se ha reportado que semimetales de línea nodal como el PtSn₄ tienen el potencial de ser buenos catalizadores, a pesar de tener una fase Zak π que no cubre en su totalidad la zona de Brillouin proyectada.

En el año 2022, Ming-Chun Jiang *et al.* reportaron los resultados de su estudio la familia de semimetales A_3B . En particular, cinco compuestos que ya han sido sintetizados experimentalmente: Pt₃Sn, Pd₃Sn, Ni₃Sn, Ni₃Ge y Ni₃Si. Realizaron sus cálculos utilizando el paquete *Vienna ab initio simulation package* (VASP).

Al calcular la fase de Zak, encontrar que era igual a π en toda la zona de Brillouin proyectada en el plano (111). Esta es la primera vez que se reporta una fase Zak π que cubre toda la Zona de Brillouin, lo que vuelve a la familia A_3B materiales prometedores para estudiar la física de la fase de Zak.

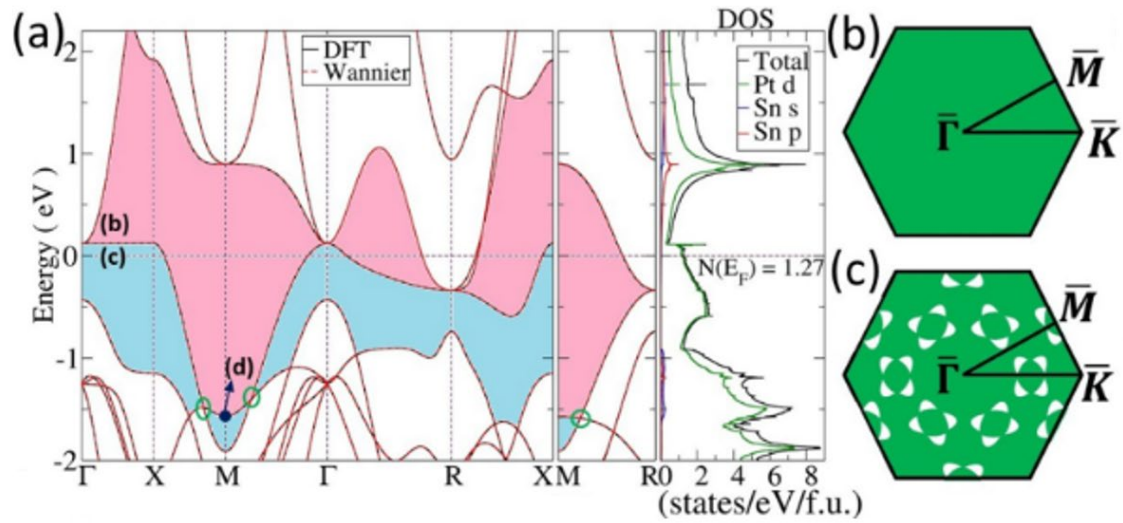


Figura 20: Estructura electrónica del interior y del plano (111) del Pt₃Sn en ausencia de acoplamiento espín-órbita. (a) muestra la estructura de bandas electrónicas y densidad de estados del interior del Pt₃Sn. Las imágenes (b) y (c) muestran la fase de Zak calculada en la zona de Brillouin proyectada en el plano (111) del gap rosado y azul, respectivamente. La región verde indica la fase de Zak con valor de π [24].

Hay tres sitios en las celdas unitarias de todos los materiales donde puede darse la adsorción durante la reacción de evolución de hidrógeno: El octaédrico, dentro de la celda cristalina fcc, el tetraédrico, dentro de la celda cristalina hcp, y el superior (*top*). Calcularon la energía de adsorción y ΔG_{H^+} en los tres sitios en cada material. Lo más destacado de sus hallazgos es la adsorción en fcc del Pt₃Sn tiene una ΔG_{H^+} de -0.066eV, y la del Pd₃Sn es de -0.092eV, lo cual es aproximadamente la mitad que la adsorción en fcc del Pt (-0.143eV). El resto tienen valores de alrededor de entre -0.02 y -0.35eV [24].

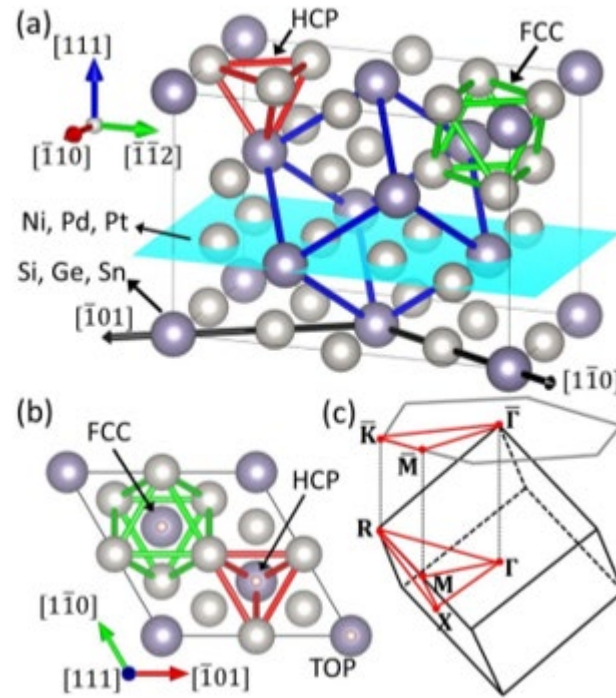


Figura 21: (a) Estructura cristalina de la familia A_3B . Los vectores negros muestran una reducción a una supercelda hexagonal. La caja azul indica la celda primitiva. El plano (111) está marcado de color celeste. Los enlaces rojos y verdes forman los sitios de adsorción tetraédrico y octaédrico, los cuales se encuentran dentro de las celdas cristalinas hcp y fcc, respectivamente. (b) muestra más de cerca los tres sitios de adsorción en el plano (111), uno dentro de fcc, otro dentro de hcp y el último etiquetado como "top". (c) ilustra la zona de Brillouin y su proyección en el plano (111) [24].

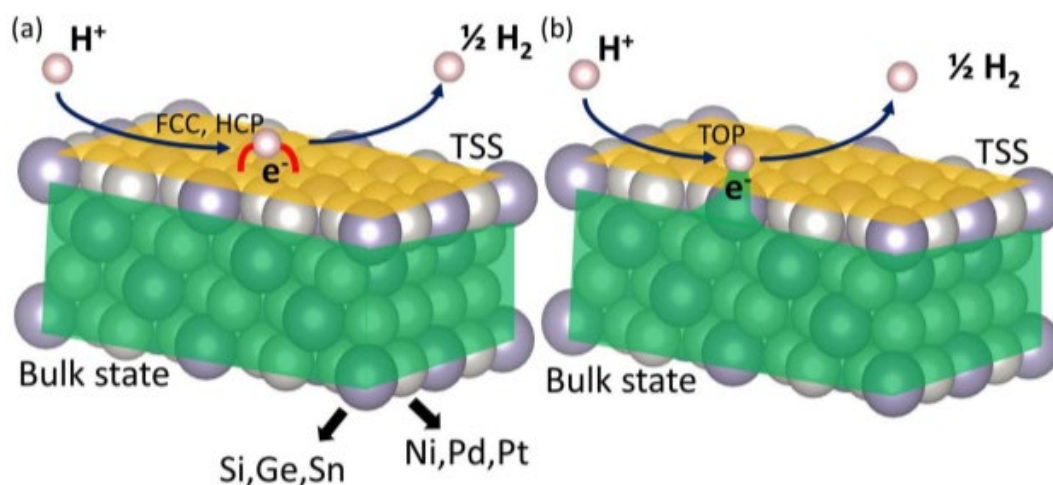


Figura 22: Esquema que ilustra la interacción entre el átomo de H y los estados superficiales topológicos (a) y los estados internos (b) de la familia A₃B [24].

3.4.3. Monopnictidas de metales de transición

Motivados por la idea de que una combinación de estados superficiales topológicos y alta movilidad de carga a temperatura ambiente puede impulsar el ritmo de la catálisis, Rajamathi *et al.* estudiaron la familia de semimetales de Weyl de monopnictidas de metales de transición (NbP, TaP, NbAs y TaAs) y su efecto como catalizadores en la reacción de evolución de hidrógeno. Todos resultaron ser excelentes catalizadores, siendo el NbP el que produjo el mayor ritmo de reacción.

Algo interesante es que hicieron una comparación entre el NbP en forma policristalina, con un tamaño de entre 150 y 300nm, con el mismo compuesto pulverizado, con un tamaño de unos cuantos micrómetros, lo que le da como resultado una menor área superficial. Encontraron que la actividad del NbP en estado policristalino fue del doble en comparación a la del pulverizado. Concluyeron, entonces, que el área superficial

es un factor más importante en los catalizadores con estados superficiales topológicos que en aquellos con topología trivial, debido a que dichos estados están protegidos topológicamente. Aumentar el área superficial de un semimetal de Weyl mejorará su actividad catalítica y reducirá los efectos negativos provocados por el desorden cristalino [15].

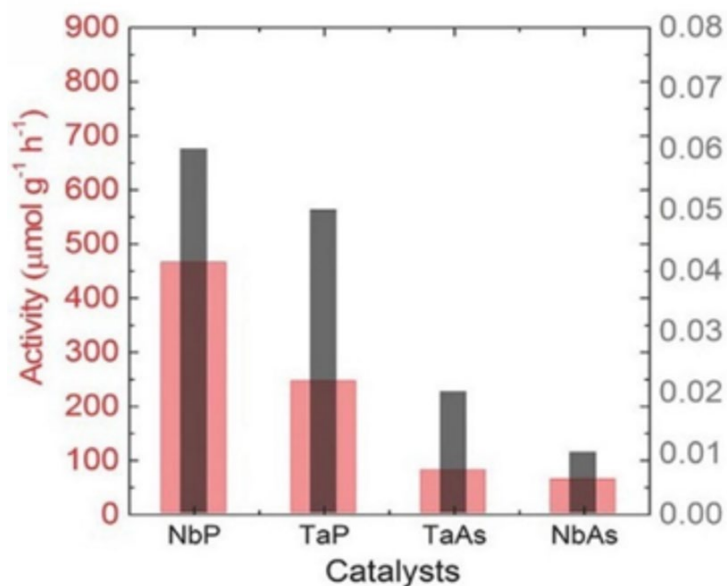


Figura 23: Actividad catalítica de distintos materiales [15].

3.5. Semimetales de línea nodal

3.5.1. $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{N}_4$

Hasta hace pocos años, los efectos catalíticos de materiales topológicos bidimensionales habían sido poco estudiados, por lo que en 2021 Lirong Wang *et al.* publicaron un estudio hecho sobre el $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{N}_4$, un material del que es posible obtener láminas bidimensionales y que muestra una línea nodal abierta en el espacio de momentos, lo que lo clasifica como un semimetal de línea nodal.

Los cálculos numéricos se realizaron haciendo uso del paquete *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP), y se utilizó el paquete *WannierTools* para calcular las características topológicas de la lámina. En la base de datos de materiales 2D (2DMatPedia) se demostró que es posible extraer fácilmente 2000 monocapas de $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{N}_4$ a partir de su contraparte tridimensional. Lirong Want *et al.* utilizaron *ab initio* para simular la exposición de una super-celda de 2×6 de $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{N}_4$ bidimensional a una temperatura de 300K, mostrando que la lámina es estable a temperatura ambiente.

Al observar la estructura de bandas de la lámina de $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{N}_4$, Lirong Want *et al.* encontraron que tiene una estructura electrónica metálica con una gran densidad de estados alrededor del nivel de Fermi. Estos estados se atribuyen principalmente al Cu y N. Dos bandas cercanas al nivel de Fermi se traslapan en el camino S-Y del espacio de momentos, formando una línea nodal abierta. Al observar los estados de borde de la línea nodal, se puede ver un largo arco de Fermi.

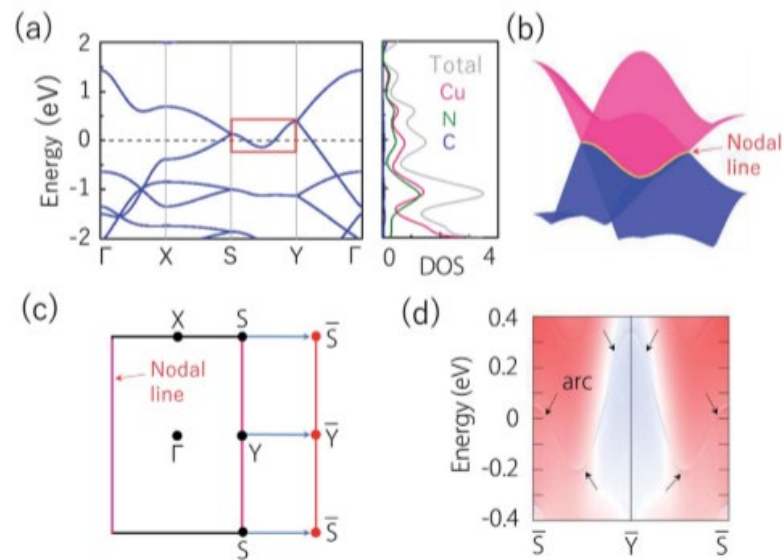


Figura 24: (a) muestra la estructura de bandas y la densidad de estados del $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{N}_4$ y se pueden observar fácilmente la línea nodal formada por el cruce de las bandas de valencia y de conducción, resaltada en un marco rojo. En (b) se grafican en tres dimensiones las bandas cercanas al nivel de Fermi. La imagen (c) muestra la zona de Brillouin. La línea

nodal es la línea rosada a la izquierda. (d) es el estado de borde donde se puede observar la línea nodal, señalada por las flechas [17].

Para estimar las propiedades catalíticas de la lámina de $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{N}_4$, se realizó una simulación del proceso de adsorción de hidrógeno. La simulación consistió en la adsorción de un átomo de hidrógeno en el borde de una supercelda de 1×3 de $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{N}_4$ bidimensional. Encontraron que el valor de ΔG_{H^*} casi no cambia con superceldas más grandes. La mayor estabilidad se obtiene cuando el H se adhiere a un átomo de Cu. La energía de adsorción de hidrógeno calculada fue de 0.10eV , lo cual es mucho menor que los que típicamente tienen los cristales cuánticos topológicos tridimensionales, y casi tan bajo como el del platino, poniéndolo casi en la cima de la gráfica volcán. Esto significa que la lámina de $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{N}_4$ tiene potencial para ser un catalizador altamente efectivo para la reacción de evolución de hidrógeno sin contener metales nobles.

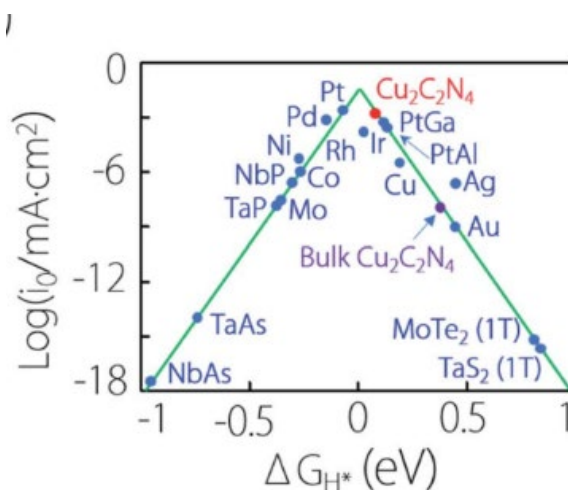


Figura 25: El $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{N}_4$ se encuentra casi en la cima de la gráfica volcán. Casi a la misma altura que el Pt [17].

Al momento de la publicación del paper que reporta estos hallazgos, no se ha reportado la sintetización de láminas bidimensionales de $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{N}_4$. Sin embargo, Lirong

Wang *et al.* calcularon la energía de exfoliación del material, encontrando que es mayor que la del grafeno y menor que la de monocapas como el ReSe₂, lo que sugiere que es posible extraer las monocapas de una muestra tridimensional. Sin embargo, dicho proceso debe llevarse a cabo de forma cuidadosa, ya que la línea nodal está protegida por la simetría del cristal [17].

3.5.2. Cu₂Si

Wang *et al.* realizaron cálculos de primeros principios basados en la teoría de densidad-funcional utilizando el software de VASP para estudiar la monocapa de Cu₂Si. Este material presenta dos líneas nodales centradas en Γ en el plano $k_z = 0$ de la zona de Brillouin, lo que lo clasifica como un semimetal de línea nodal bidimensional. Encontraron que su ΔG_{H^*} es de 0.195eV, lo que lo pone muy cerca de la cima de la gráfica volcán para la reacción de evolución de hidrógeno sin contener metales preciosos.

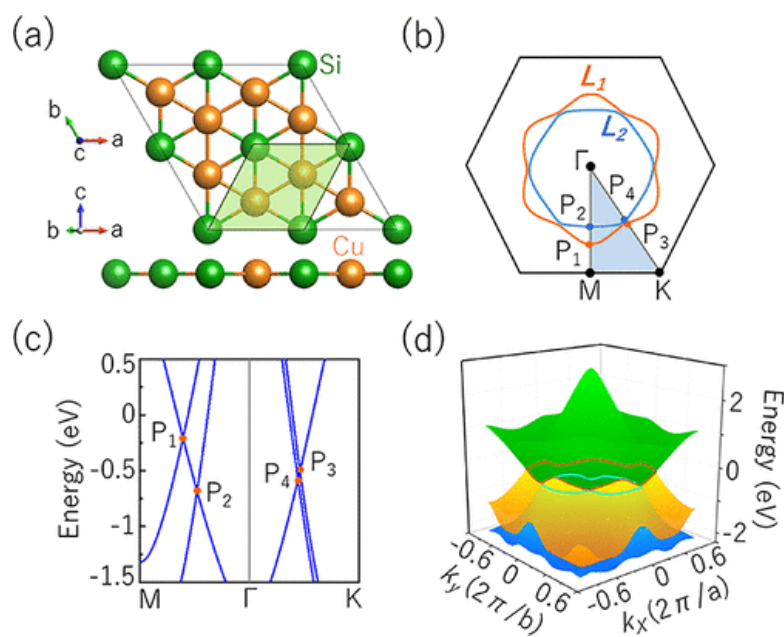


Figura 26: (a) Estructura cristalina del Cu_2Si . La celda primitiva está marcada de color verde. (b) Zona de Brillouin del Cu_2Si . (c) Estructura de bandas. Es posible observar las líneas nodales conectando los puntos resaltados en naranja. (d) Grafica tridimensional de las bandas que se cruzan en una línea nodal [25].

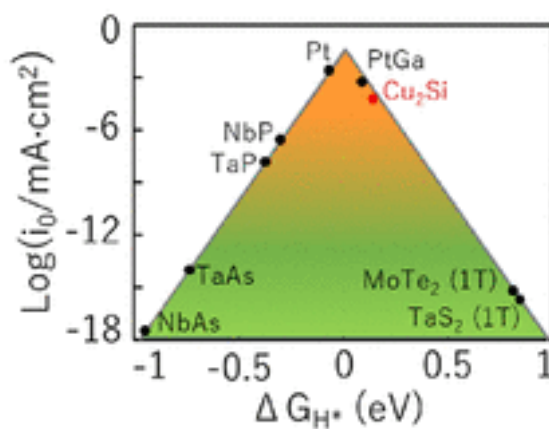


Figura 27: Cu_2Si se encuentra muy cerca del Pt en la gráfica volcán [25].

Para estudiar la relación que existe entre las líneas nodales y la actividad catalítica, ajustaron la posición de la línea nodal mediante el método de dopaje

electrón/hueco. La línea nodal se acerca al nivel de Fermi conforme aumenta la concentración de huecos, mientras que se aleja al aumentar la concentración de electrones. Mientras la línea nodal se aleja del nivel de Fermi, $|\Delta G_{H^*}|$ aumenta de manera lineal, lo que sugiere que los semimetales de línea nodal tendrán una mayor actividad catalítica entre más cerca estén las líneas nodales del nivel de Fermi [25].

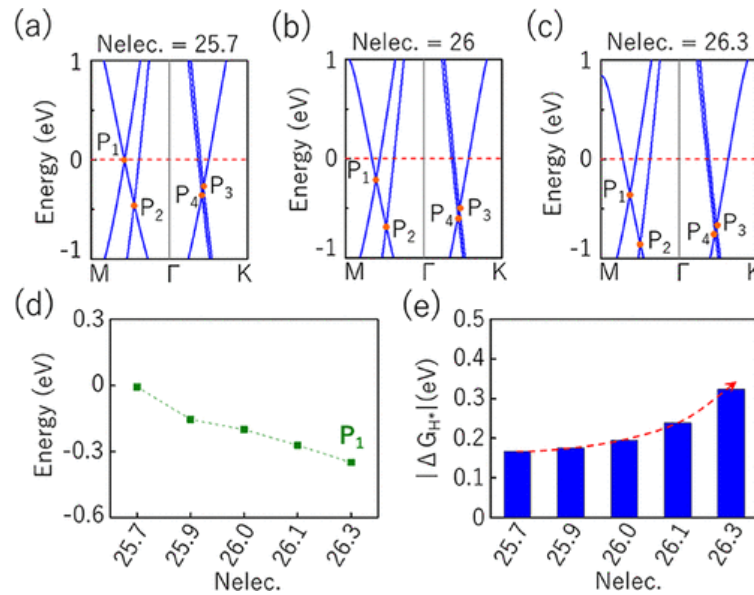


Figura 28: (a), (b) y (c) muestran cómo la línea nodal se aleja del nivel de Fermi conforme aumenta la concentración de electrones. Mientras se incrementa la concentración de electrones, la energía del punto P_1 disminuye (d) y $|\Delta G_{H^*}|$ aumenta (e) [25].

3.5.3. NaAlGe

Al analizar la estructura de bandas del compuesto NaAlGe es posible observar a simple vista que hay ocho cruces de bandas alrededor del nivel de Fermi. Estos cruces no son independientes, sino que son parte de cuatro líneas nodales concéntricas. Dos de estas líneas se encuentran en el plano $k_z = 0$ y las otra dos en $k_z = \pi$. Esto clasifica a este material en la categoría de semimetal de línea nodal, o más concretamente, un

semimetal de línea nodal dual, y es el representante que Xiaotian Wang *et al.* eligieron para demostrar el potencial que los semimetales de línea nodal dual tienen como catalizadores para la reacción de evolución de hidrógeno. Encontraron que la densidad de estados de este material alrededor del nivel de Fermi es mayor a la comúnmente encontrada en semimetales de Weyl, e incluso en semimetales de línea nodal individual, lo cual sirvió como indicio de que este tipo de materiales topológicos pueden ser mejores catalizadores los otros tipos de semimetales.

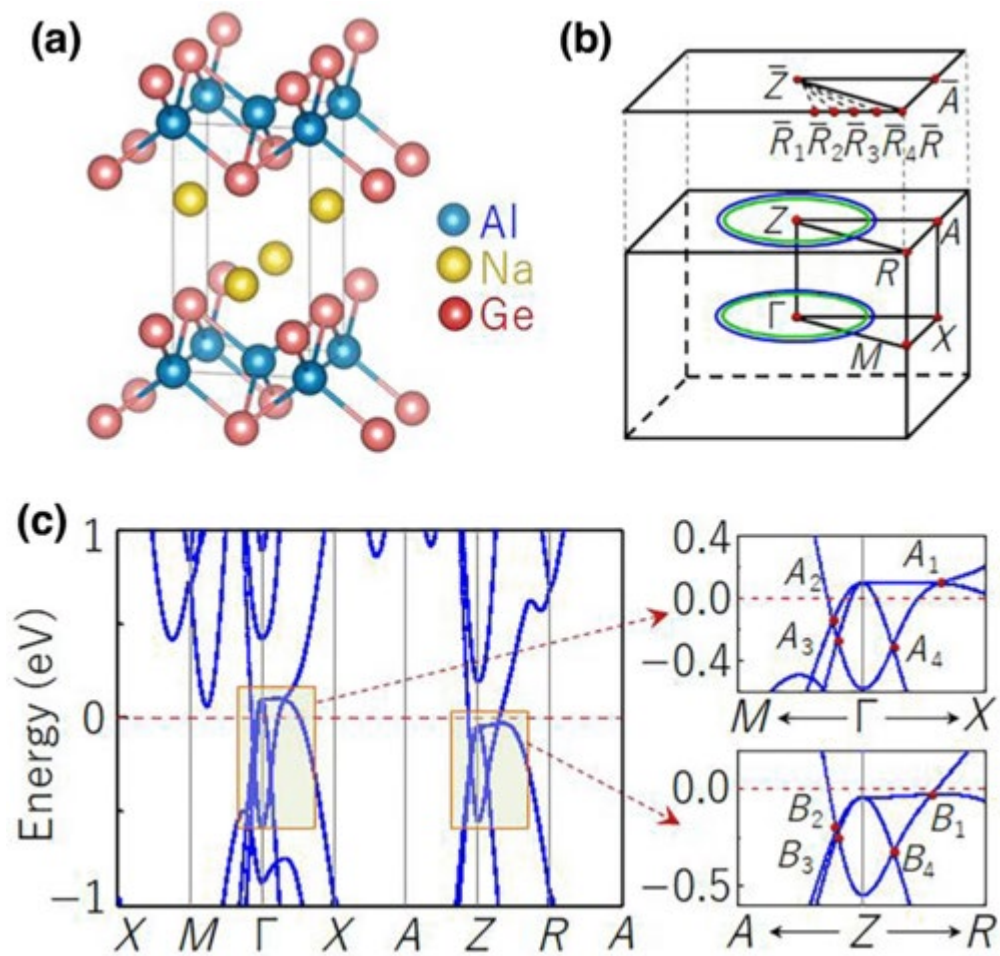


Figura 29: (a) Estructura cristalina del NaAlGe. (b) Zona de Brillouin tridimensional y su proyección en el plano (001).

Se muestran las líneas nodales duales en los planos $k_z=0$ y $k_z=\pi$. (c) Estructura de bandas del material con un acercamiento a las líneas nodales duales [26].

Haciendo uso del método computacional de electrodo de hidrógeno (CHE, por sus siglas en inglés) calcularon la energía libre de Gibbs en la superficie (001), y encontraron que tenía un valor absoluto de 0.02eV. Este valor es considerablemente menor al que exhiben los semimetales de Weyl, menor que el de semimetales de línea nodal individual e, incluso, menor que el del Pt.

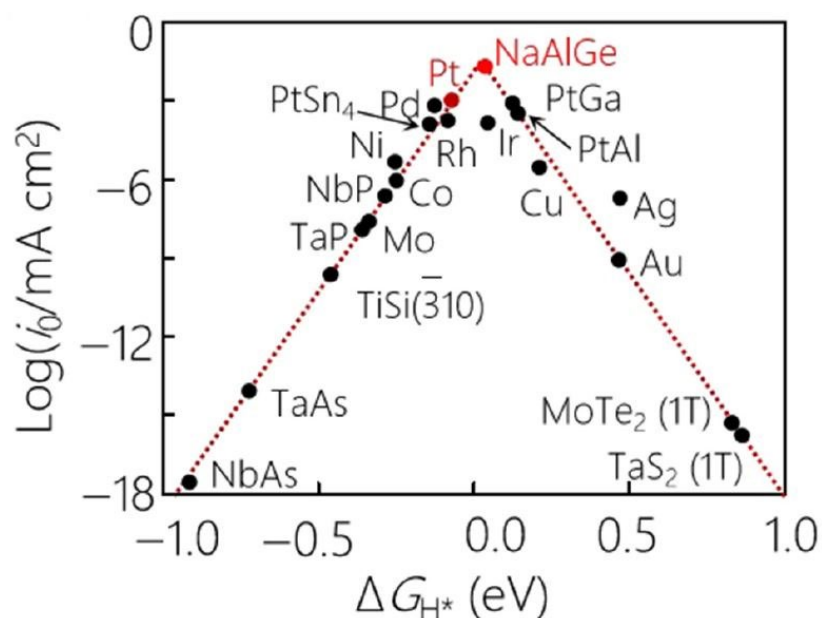


Figura 30: NaAlGe se encuentra casi en la cima de la gráfica volcán. Considerablemente más alto que el Pt [26].

Posteriormente, realizaron el mismo cálculo en otros planos: (010), (101), (110), (210) y (310), y encontraron que, consistentemente, entre mayor era la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi, el valor absoluto de la energía libre de Gibbs era menor, lo que indica una relación lineal entre la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi y la actividad catalítica para la reacción de evolución de hidrógeno [26].

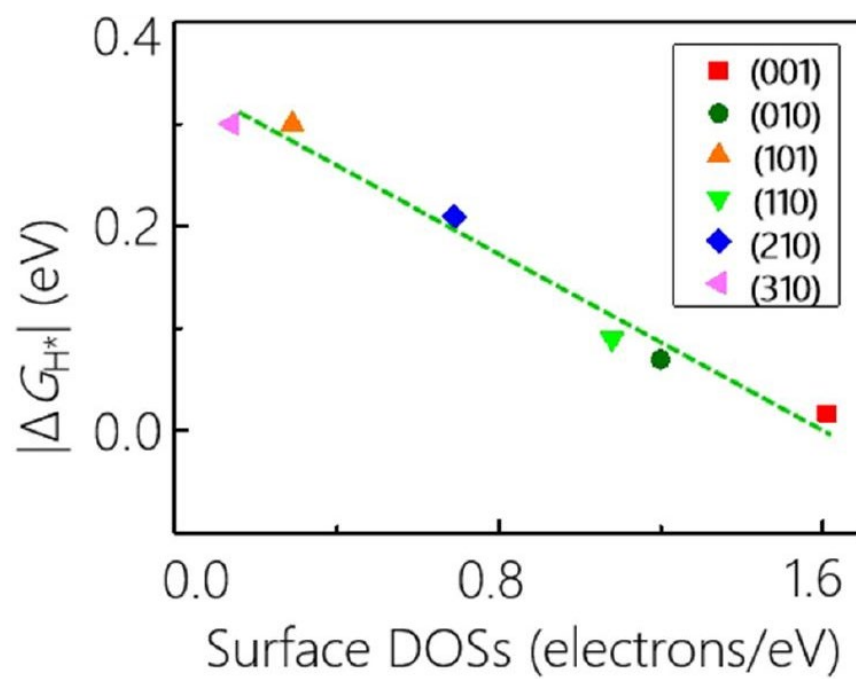


Figura 31: $|\Delta G_{H^*}|$ disminuye de forma lineal conforme aumenta la densidad de estados en la superficie [26].

Capítulo 4. Conclusiones

Se teorizó que los materiales topológicos, debido a las propiedades que poseen como los estados superficiales topológicos y la alta movilidad de cargas, podrían ser excelentes catalizadores de reacciones químicas. Si bien la mayoría de los resultados expuestos en esta tesis y, en general, que se han publicado antes de finales del año 2023 provienen de simulaciones computacionales, todo parece indicar a que estas predicciones son correctas.

En el caso de la reacción de evolución de hidrógeno, una excelente manera de predecir la actividad catalítica de un determinado material es midiendo la energía libre de Gibbs para la adsorción de hidrógeno (ΔG_{H^*}), la cual se puede calcular con métodos computacionales. Entre más cercano sea su valor a 0, mayor será la actividad catalítica. En este aspecto, muchos materiales topológicos han mostrado acercarse e incluso superar al mejor catalizador entre los tradicionalmente utilizados, el platino, mostrando una ΔG_{H^*} casi tan cercana o incluso más cercana a 0 que la del Pt. Ejemplos notables son el $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{N}_4$ con $\Delta G_{H^*} = 0.10\text{eV}$, un valor absoluto casi tan pequeño como el que exhibe el Pt con $\Delta G_{H^*} = -0.09\text{eV}$, y NaAlGe con $\Delta G_{H^*} = 0.02\text{eV}$, el cual incluso supera al del Pt en cercanía al 0. Ambos son compuestos libres de metales preciosos.

La relación entre la topología y la actividad catalítica aún no se entiende por completo; sigue siendo un campo abierto de investigación. Sin embargo, los hallazgos que se han hecho hasta el momento dejan pocas dudas de que estas propiedades están fuertemente relacionadas. Parece haber una tendencia en la que, entre mayor sea la zona con topología no trivial en la Zona de Brillouin, mayor es la actividad catalítica: Los semimetales de línea nodal suelen tener una (ΔG_{H^*}) con valor absoluto más pequeño que los semimetales con puntos de Weyl y de Dirac, y a su vez, los semimetales de línea nodal dual muestran un $|(\Delta G_{H^*})|$ aún menor. Esto probablemente se deba a la mayor

densidad de estados alrededor del nivel de Fermi, permitiendo una mayor conductividad, aspecto que es muy importante para la catálisis. Esto se ve apoyado tanto por la relación lineal inversamente proporcional entre la densidad de estados y $|(\Delta G_{H^*})|$ reportada por Xiaotian Wang *et al.*, así como la relación directamente proporcional entre la distancia entre el nivel de Fermi y la línea nodal reportada por $|(\Delta G_{H^*})|$ Wang *et al.* La relación lineal descubierta por Qiunan Xu *et al.* entre la fase de Berry proyectada y la actividad catalítica añade testimonio al considerable efecto que la topología tiene sobre la catálisis.

Es innegable que se han hecho muchos avances los últimos años en el estudio de materiales topológicos y su efecto en catálisis. Sin embargo, aún existen retos. La evidencia muestra que hay múltiples materiales, tanto parcialmente conformados como completamente libres de metales preciosos, que pueden ser excelentes catalizadores. Sin embargo, la viabilidad del uso de estos materiales en la industria dependerá de su proceso de sinterización y de su capacidad de conservar sus propiedades después de someterse a un gran número de ciclos catalíticos. A pesar de ello, no cabe ninguna duda de que los materiales topológicos son un sitio donde vale mucho la pena buscar. Un catalizador para la reacción de evolución de hidrógeno que sea más económico que el platino, el cual es un metal precioso, y que aun así sea más eficiente o incluso simplemente se acerque lo suficiente a ser igual de eficiente, sería un hallazgo revolucionario, pues volvería más accesibles tecnologías como la batería de hidrógeno, lo que podría ser un gran paso en la lucha contra el cambio climático.

Referencias

1. Hartnett, K. (2015). A proof that some spaces can't be cut. *Quantamagazine*.
<https://www.quantamagazine.org/triangulation-conjecture-disproved-20150113/>
2. Zampieri, E., Moreni, G., Vriend, C. (2022). A hands-on tutorial on network and topological neuroscience. *Brain Structure and Function*, 227(3).
DOI:[10.1007/s00429-021-02435-0](https://doi.org/10.1007/s00429-021-02435-0)
3. Kumar, N., Guin, S. N., Manna, K., Shekhar, C., y Felser, C. (2021). Topological Quantum Materials from the Viewpoint of Chemistry. *Chemical Reviews*, 121 (5), 2780-2815 DOI:[10.1021/acs.chemrev.0c00732](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00732)
4. Quiroga Triviño, A. (2020). *PROPIEDADES ELECTROMAGNÉTICAS DE AISLANTES TOPOLÓGICOS EN MOVIMIENTO* [Proyecto de grado]. Universidad del Valle – Sede Cali, Facultad de ciencias naturales y exactas, Santiago de Cali. <https://hdl.handle.net/10893/18249>
5. Vía, A. (2022). *Introducción a los aislantes topológicos* [Trabajo de fin de grado]. Universidad de Oviedo. <http://hdl.handle.net/10651/63909>
6. Fruchart, M., Carpentier, D., (2013). An introduction to topological insulators. *Comptes Rendus Physique. Laboratoire de physique. École normale supérieure de Lyon (UMR CNRS 5672) 46, allée d'Italie, 6900 Lyon, France.*
DOI:[10.48550/arXiv.1310.0255](https://doi.org/10.48550/arXiv.1310.0255)
7. Narang, P., Garcia, C.A.C. & Felser, C. The topology of electronic band structures. *Nat. Mater.* 20, 293–300 (2021). DOI:[10.1038/s41563-020-00820-4](https://doi.org/10.1038/s41563-020-00820-4)
8. De Anda Navarro, F. J. (2012). *Efectos de Transporte en Aislantes Topológicos en Presencia de defectos* [Tesis de maestría]. Universidad de Guadalajara. Centro universitario de ciencias exactas e ingenierías. Guadalajara, Jalisco.
[MCUCEI10379.pdf \(udg.mx\)](#)

9. Williams (2023). The MOSFET. *Electronics Tutorials*. https://www.electronics-tutorials.ws/transistor/tran_6.html
10. Hossain, M., Yalameha, S., Zhou, H. (2021). Topological quantum matter to topological phase conversion: Fundamentals, materials, physical systems for phase conversions, and device applications. *Material Science & Engineering* (145). DOI:[10.1016/j.mser.2021.100620](https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100620)
11. Bericioux, D., Cayssol, J., Vergniory, M., Reyes, M. (Ed.). (2017). *Topological Matter*. Springer (pp. 63-70). <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-76388-0>
12. Bian, G., Chang, T.-R., Sankar, R., Xu, S., Zheng, H., Neupert, T., Chiu, C., Huang, S., Chang, G., Belopolski, I., Sanchez, D. S., Neupane, M., Alidoust, N., Liu, C., Wang, B., Lee, C., Jeng, H., Zhang, C.,... Hasan, M. Z. (2016). Topological nodal-line fermions in spin-orbit metal PbTaSe₂. *Nature Communications*, 7:10556. DOI:[10.1038/ncomms10556](https://doi.org/10.1038/ncomms10556)
13. Koji Usami. (2020). Zak phase and electric polarization. Universidad de Tokio. [2020_10_15.pdf \(u-tokyo.ac.jp\)](https://www.u-tokyo.ac.jp/~usami/papers/2020_10_15.pdf)
14. Li, G., Wang, L., Ye, R., Zheng, Y., Wang, D., Liu, X., Dutt, A., Yan, L., y Chen X. (2023). Direct extraction of topological Zak phase with the synthetic dimension. *Light Science & Applications* 12(81). DOI:[10.1038/s41377-023-01126-1](https://doi.org/10.1038/s41377-023-01126-1)
15. Xie, R., Weng, H., Chai, G. y Chai, G. (2022). Progress, Advantages and Challenges of Topological Material Catalysts. *Small Science*. DOI:[10.1002/smsc.202100106](https://doi.org/10.1002/smsc.202100106)
16. Yang, Q. (2021). *The rise of topologically non-trivial materials for hydrogen evolution electrocatalysis* [Tesis doctoral]. Max-Planck-Institu für Chemische Physik fester Stoffe. <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa2-772280>

17. Wang, L., Zhang, X., Meng, W., Liu, Y., Dai, X., y Liu, G. (2021). A topological quantum catalyst: the case of two-dimensional traversing nodal line states associated with high catalytic performance for hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry*. DOI:[10.1039/D1TA06553J](https://doi.org/10.1039/D1TA06553J)
18. Xiong, J., Yan, C., Liu, W., Guo, X., Ma, Jie., Yi, W. y Han, M. (2021). Insights into the principles, design methodology and applications of electrocatalysts towards hydrogen evolution reaction. *Energy Reports*, (7), 8577-8596, DOI:[10.1016/j.egy.2021.04.017](https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.04.017)
19. Asensio, Y. (2020). *ESTUDIO DE LOS ESTADOS DE CONDUCCIÓN DE BORDE EN HETEROESTRUCTURAS DE GRAFENO BAJO CAMPOS MAGNÉTICOS EXTERNOS* [Trabajo de fin de grado]. Grado en física, facultad de ciencias. Universidad de Salamanca. [TFG_Yaiza_Asensio_Garcia.pdf \(usal.es\)](https://www.usal.es/~fisis/tfg/TFG_Yaiza_Asensio_Garcia.pdf)
20. Xi, Q., Li, G., Zhang, Y., Yang, Q., Sun, Y., y Felser, C. (2020). Descriptor for Hydrogen Evolution Catalysts Based on the Bulk Band Structure Effect. *ACS Catalysis*, 10, 9, 5042–5048. DOI:[10.1021/acscatal.9b05539](https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05539)
21. Xiao, Y. y Shen, C. (2021). Predicted Electrocatalyst Properties on Metal insulator MoTe_2 for Hydrogen Evolution Reaction and Oxygen Reduction Reaction Application in Fuel Cells. *Energy & Fuels*, 35, 9, 8275–8285. DOI:[10.1021/acs.energyfuels.1c00814](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00814)
22. Li, L., Zeng, J., Qin, W. (2019). Turning the hydrogen activation reactivity on topological insulator heterostructures. *Nano Energy*, (58). DOI:[10.1016/j.nanoen.2019.01.007](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.01.007)
23. Wei, Y., Ma, D., Yuan, H., Wang, X. y Kuang, M. (2023). Topological insulator path toward efficient hydrogen evolution catalysts in the Li_2Pt family. *Physical Review B* 107 (23), 235414, 2023. DOI:[10.1103/PhysRevB.107.235414](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.235414)

24. Jiang, M., Guo, G., Hirayama, M., Yu, T., Nomoto, T. y Ryotaro, A. (2022). Efficient hydrogen evolution reaction due to topological polarization. *Physical review B*, (106) 165120. DOI:[10.1103/PhysRevB.106.165120](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.165120)
25. Wang, L., Zhao, M., Wang, J., Liu, Y., Liu, G., Wang, X., Zhang, G., y Zhang, X. (2023). High-Performance Hydrogen Evolution Reaction Catalysts in Two-Dimensional Nodal Line Semimetals. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15, 44, 51225–51230. DOI:[10.1021/acsami.3c12316](https://doi.org/10.1021/acsami.3c12316)
26. Wang, X., Wang, L., Xie, C., Liu, Y., Liu, G., Wang, W., Zhenxiang, C., Zhang, G. y Zhang, X. (2023). Double dual-nodal-line semimetals with large surface density of states: Topological quantum catalysts for the hydrogen-evolution reaction. *Physical Review Applied*, (20). DOI:[10.1103/PhysRevApplied.20.044042](https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.20.044042)