



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**Cálculos electrónicos de la disociación de hidrógeno en
nanopartículas de cobalto**

Autor: Julio Fernández Fernández

Tutor/es: Julio Alfonso Alonso y María José López Santodomingo

Lo primero y más importante agradecer el apoyo incondicional de mis padres, Julio Fernández y María Teresa Fernández. Ellos son el faro cuando me siento perdido.

En segundo lugar, dar las gracias a mis tutores Julio Alfense Alense y María José López Santodomingo por ser mis profesores y enseñarme un poco cómo es el mundo de la investigación en la nanociencia.

Por último, agradecer a todos los amigos que he hecho en la universidad. Siempre recordaré las mañanas en clase y en la cafetería, las tardes en la biblioteca y en los laboratorios.

Contenido

| | |
|--|-----------|
| Abstract: | 1 |
| Resumen: | 1 |
| 1.- Introducción: | 1 |
| 2.- Fundamento teórico de la DFT: | 2 |
| 1) <i>¿Por qué utilizar la densidad electrónica?:</i> | 2 |
| 2) <i>¿Qué es la teoría funcional de la densidad?</i> | 2 |
| 3) Teorema de Hohenberg-Kohn: | 3 |
| • Primer teorema de Hohenberg-Kohn: | 3 |
| • Segundo teorema de Hohenberg-Kohn: | 3 |
| 4) La Teoría funcional de la densidad de Kohn-Sham: | 4 |
| 5) Aproximaciones en la Teoría funcional de la densidad: | 6 |
| 3.- Método computacional: | 7 |
| ▪ Introducción: | 7 |
| ▪ Método numérico en DFT: | 7 |
| 1. <i>Espacio recíproco y puntos K:</i> | 7 |
| 2. <i>Cortes de energías:</i> | 10 |
| 3. <i>Energías totales en la DFT. Un problema de optimización iterativo.</i> | 12 |
| 4. <i>Optimización geométrica:</i> | 13 |
| 4. - Método de trabajo: | 13 |
| 1° <i>Estructura de 13 átomos de Cobalto.</i> | 14 |
| 2° <i>Estructura de 13 átomos de Cobalto con H₂.</i> | 14 |
| 3° <i>Estructura de 13 átomos de Cobalto con molécula disociada.</i> | 14 |
| 4° <i>Estructura de 13 átomos de Cobalto con dos moléculas disociada.</i> | 14 |
| 5° <i>Estructura de 13 átomos de Cobalto con dos moléculas.</i> | 15 |
| 6° Representaciones. | 15 |
| - <i>Densidad de estados electrónicos.</i> | 15 |
| - <i>Densidad orbital proyectada de estados.</i> | 16 |
| - <i>Densidad de spin electrónico.</i> | 16 |
| - <i>Densidad electrónica.</i> | 16 |
| 5.- Resultados: | 17 |
| 1° Estructura. | 17 |
| - <i>Densidad estados electrónicos:</i> | 18 |
| - <i>Densidad de spin:</i> | 19 |
| 2° Clúster con una molécula de Hidrógeno adsorbida. | 19 |
| - <i>Densidad estados y proyección:</i> | 20 |
| - <i>Densidad de espín:</i> | 21 |
| - <i>Densidades electrónicas.</i> | 21 |

| | |
|---|-----------|
| 3° Clúster con hidrógeno disociado. | 22 |
| -Densidad estados y proyección: | 23 |
| -Densidad de espín: | 23 |
| -Densidad electrónica: | 24 |
| 4° Clúster con dos moléculas de hidrógeno. | 25 |
| Densidad estados y proyección: | 25 |
| -Densidad de espín: | 26 |
| -Densidad electrónica: | 26 |
| 5° Clúster con dos moléculas de hidrógeno disociado. | 27 |
| -Densidad estados y proyección: | 28 |
| -Densidad de espín: | 28 |
| -Densidad electrónica: | 29 |
| 6.-Conclusiones: | 30 |
| 7.-Bibliografía: | 30 |
| # Apéndice: | 31 |

Abstract:

Doping of porous materials with metallic atoms, clusters and nanoparticles is viewed as a way to enhance the hydrogen storage in those materials. For that reason I present a theoretical study of the interaction of molecular hydrogen with a 13 atom cobalt cluster. The adsorption of H₂ on this Co cluster leads to two types of adsorption states. On one hand, the simplest one is an activated state of the hydrogen molecule. On the other hand, the second type is a dissociated and chemisorbed state, with the separated hydrogen atoms attached to the Co cluster. Finally, there is an unfinished research of the adsorption of two molecular hydrogens.

Resumen:

El dopado de materiales porosos con átomos metálicos, clúster y nanopartículas está siendo visto como una forma de mejorar el almacenamiento de hidrógeno en estos materiales. Por esta razón, presento un estudio teórico de la interacción del hidrógeno molecular con un clúster de 13 átomos de cobalto. La adsorción del hidrógeno en el clúster lleva a dos tipos de estados. Por una parte, el estado más simple es un estado activado del hidrógeno molecular. Por otra parte, el segundo tipo es un estado disociado y adsorbido químicamente con los átomos de hidrógeno separados ligados al clúster. Por último, presentamos resultados preliminares sobre la adsorción de dos moléculas de hidrógeno.

1.- Introducción:

El dopado de materiales sólidos porosos con nanopartículas metálicas mejora la capacidad de estos materiales para almacenar hidrógeno. El conseguir una tecnología de almacenamiento efectiva daría un notable impulso a los automóviles eléctricos movidos por una celda de hidrógeno. Por otra parte, el proceso de disociación del hidrógeno molecular en el ánodo de dichas celdas se facilita usando nanopartículas metálicas como catalizadores. En este trabajo se propone el estudio teórico y computacional del proceso de disociación del hidrógeno molecular adsorbido sobre nanopartículas de un metal de transición, el cobalto.

- Pila de hidrógeno.

La pila de hidrogeno genera electricidad a partir de una energía química. Funciona de manera sostenida en cuanto se le suministre hidrógeno y oxígeno.

La pila está formada por una familia de pilas apiladas, cada una de estas está formada por un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito que facilita transferencia iónica entre los electrodos.

El hidrógeno que llega al ánodo catalizador se disocia en protones y electrones. Los protones son conducidos de la membrana al cátodo, debido al aislamiento eléctrico de la membrana los electrones están forzados a ir por un circuito externo, librando energía. En el catalizador de los cátodos las moléculas del oxígeno reaccionan con los electrones y protones formando agua.

La energía química en los enlaces de la molécula de hidrógeno se convierte en energía eléctrica.

El único residuo es vapor de agua.

Uno de los problemas de las pilas de hidrógenos es el almacenamiento de hidrógeno. El gas hidrógeno tiene una densidad muy grande, por lo tanto necesita de un tanque de mayor tamaño para almacenarlo. Hay muchas formas para el posible almacenamiento, una de ellas es el dopado de materiales sólidos porosos con nanopartículas metálicas.

Otra preocupación es la liberación de la energía de los enlaces de las moléculas de hidrógeno. Se debe de estudiar cómo se disocia las moléculas de hidrógeno, para así saber cómo se convierte la energía química en energía eléctrica.

2.- Fundamento teórico de la DFT:

La densidad electrónica es una característica del sistema más atractiva que la función de onda. La función de onda depende de $3N$ variables, siendo N el número de partículas y la densidad electrónica dependen solo de 3.

1) ¿Por qué utilizar la densidad electrónica?:

- La DFT es computacionalmente hablando mucho más eficiente que las demás teorías: requiere menos memoria.
- Esta teoría es más simple conceptualmente:
Muchos conceptos de la química cuántica y de la física atómica surgen naturalmente en esta teoría.
- Esta teoría puede ser combinada con dinámica molecular. Las fuerzas clásica entre iones pueden ser utilizadas usando el teorema de Hellmann-Feynman .

2) ¿Qué es la teoría funcional de la densidad?

La DFT es una de los enfoques más populares en la Mecánica Cuántica, hoy en día se utiliza en un amplio rango, desde calcular las energías de los enlaces químicos en las moléculas, hasta estudiar las estructuras de bandas en física del estado sólido.

En Mecánica Cuántica se aprende que toda la información del sistema viene dado por la función de onda. Con la función de onda se puede conocer todas las propiedades del sistema. La función de onda Ψ , es la solución de la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_{i,I} \frac{Z(I)}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_{I>J} \frac{Z(I)Z(J)}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \sum_{i>j} \frac{Z(I)}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi$$

O en un formato más compacto:

$$[Te(\mathbf{r}) + Ven(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + Vnn(\mathbf{R}) + Vee(\mathbf{r})]\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi$$

El procedimiento en Mecánica Cuántica es: Primero conocer el potencial externo, después obtener la función de onda del sistema y con esta obtener las propiedades (valores esperados de los operadores) del sistema.

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Rightarrow \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \Rightarrow \text{observables}$$

La teoría funcional de la densidad proporciona un camino más preciso y fiable a los métodos de Hartree-Fock.

Walter Kohn, galardonado por el premio Nobel en 1998, fue el fundador de esta teoría. Walter demostró que el sistema y con ella toda las propiedades pueden ser descrita por la densidad del sistema en vez de por la función de onda. El conocimiento de la densidad implica el conocimiento de la función de onda y de todos los observables:

$$\rho(\mathbf{r}) \Rightarrow \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \Rightarrow \text{observables}$$

3) Teorema de Hohenberg-Kohn:

El teorema de Hohenberg –Kohn es el corazón de la DFT. Este teorema establece que dada la densidad del estado fundamental es posible, en principio, calcular su correspondiente función de onda. Esto significa que Ψ_0 es un funcional de ρ_0 . Consecuentemente, todas las propiedades (observables) del sistema son funcionales también de ρ_0 . Primero se debe tener claro que es un funcional. Un funcional es una aplicación que va desde una función a un único valor numérico. Por ejemplo,

$$F[f] = \int_{-1}^1 f(x) dx,$$

Es un funcional de $f(x)$. Si evaluamos este funcional usando la función $f(x) = x + 1$, obtenemos $F[f] = 2$. El conocimiento de ρ implica implícitamente mucho más que una cierta función $f(r)$. La función de onda del estado fundamental Ψ debe de reproducir la densidad del estado inicial ρ_0 y también debe de minimizar la energía del sistema.

$$E_{v,0} = \min_{\Psi \rightarrow \rho_0} \langle \Psi | T + V_{ee} + V_{eN} | \Psi \rangle$$

Para una densidad dada ρ_0 , la función de onda del estado fundamental es aquella que reproduce esa función y además minimiza la energía. Si ρ es una densidad diferente a ρ_0 en el potencial $v(r)$, entonces esta ρ reproduce una función de onda que no minimiza la energía. Por eso, la energía es un funcional de la densidad, el funcional $E_v[\rho_0]$ es minimizado por la densidad de estado fundamental y su valor es $E_{v,0}$:

La energía funcional total puede ser escrita:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + V_{ee} + V_{eN} | \Psi \rangle + \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \\ &=: F[\rho] + V[\rho] \end{aligned}$$

Siendo $F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + V_{ee} + V_{eN} | \Psi \rangle$ independiente del potencial $V(r)$.

-Significado e implicaciones del teorema de Hohenberg-Kohn:

- **Primer teorema de Hohenberg-Kohn:**

La función de onda del estado fundamental es un único funcional de la densidad. Como consecuencia, los valores esperados de cualquier observable, O , son también funcionales de ρ_0 .

$$\begin{aligned} \Psi_0(r_1, r_2, \dots, r_N) &= \Psi[\rho_0] \\ O_0 = O[\rho_0] &= \langle \Psi[\rho_0] | O | \Psi[\rho_0] \rangle \end{aligned}$$

- **Segundo teorema de Hohenberg-Kohn:**

La densidad del estado fundamental minimiza la energía, cualquier densidad que no sea esa tiene un valor superior.

$$E_{v,0} = E_v[\rho_0] = \langle \Psi[\rho] | H | \Psi[\rho] \rangle \leq E_v[\rho']$$

Para minimizar la energía se utilizan varias condiciones de ligaduras, también denominadas multiplicadores de Lagrange. Las condiciones son la normalización de la función de onda, la conservación del número de partículas y la conservación de la carga.

El teorema de HK garantiza que todos los observables son funcionales de ρ_0 , en teoría es posible calcular todos los observables.

En la práctica, uno se enfrenta a dos problemas: uno no sabe cómo son esos funcionales y el otro problema es un problema numérico. Por todo eso, uno necesita aproximaciones.

4) La Teoría funcional de la densidad de Kohn-Sham:

La DFT parece formalmente una teoría de una partícula individual a pesar de que los efectos de los demás cuerpos estén incluido en lo que se llama el funcional de intercambio y correlación.

-Energía de intercambio y correlación:

Para mejorar la aproximación de Thomas-Fermi se incluye el término de la energía de intercambio y correlación: $E_{xc}[\rho]$.

Los efectos de intercambio vienen del hecho de que los electrones son fermiones y deben de tener la función de onda antisimétrica. Los fermiones se rigen por el principio de exclusión de Pauli, el cual obliga a dos electrones a diferenciarse en sus números cuánticos. Este principio prohíbe que dos electrones tengan la misma función de onda y como consecuencia se construye un agujero (agujero de Fermi) alrededor del electrón excluyendo la presencia de otro electrón con la misma orientación de su espín. Los efectos de Correlación son debidos a las fuerzas de Coulomb entre las posiciones instantáneas de los electrones repelidos unos con otros.

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{en}[\rho] = T_s[\{\varphi_i[\rho]\}] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{en}[\rho]$$

La suma de estos efectos es lo que se llama E_{xc} : $E_{xc} = E_x + E_c$

$$E_x[\{\varphi_i[\rho]\}] = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d^3r \int d^3r' \frac{\varphi_j \varphi_k \varphi_l \varphi_j}{|r-r'|}$$

-Las ecuaciones de Kohn-Sham:

Al aplicar las condiciones de minimización se llega a la conclusión de que el problema de minimizar $E[\rho]$ se puede reemplazar por la resolución de la ecuación de Schrödinger para un sistema sin interacciones:

Las ecuaciones de Kohn-Sham son:

$$i. \quad \left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{eff}}\right) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$$

Para estas ecuaciones uno obtiene los autovalores de la energía de cada partícula y su orbital.

La densidad electrónica es la formada por los orbitales ocupados:

$$\text{ii. } \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{occ} |\phi_i|^2$$

El potencial V_{eff} representa el efecto combinado de las cargas positivas y la repulsión de los demás electrones.

$$\text{iii. } V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$$

El procedimiento común para resolver el problema empieza con una densidad electrónica inicial, después se calcula el potencial correspondiente V_{eff} , y después se resuelve la ecuación diferencial (1).

El proceso se repite hasta que converja. Esta técnica se llama ciclo auto consistente. Diferentes criterios de convergencia son utilizados para llegar a la densidad correcta.

Aunque el planteamiento matemático utiliza ecuaciones de partículas independientes la energía del sistema no es solo la suma de los autovalores si no que se deben de añadir los términos de intercambio-correlación y los términos de Hartree.

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int d^3r' \int d^3r \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \int d^3r v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) + E_{\text{xc}}[\rho_0]$$

Los autovalores de las ecuaciones KS, en general, dan una idea semicuantitativa de los espectros energéticos reales.

El método más popular para la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham es el método de ondas planas. Las ondas planas son un conjunto completo ortonormal, cualquier función continua y normalizable puede ser expresada como combinación de este conjunto. Usando el teorema de Bloch, la función de onda de un electrón ϕ_i puede ser escrita como un producto de parte ondulada y una parte periódica $\phi_{i\mathbf{k}} = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_i(\mathbf{r})$. Debido a su periodicidad, u_i puede ser expandida por un conjunto de ondas planas $u_i = \sum_{\mathbf{B}} C_{i\mathbf{B}} \exp(i(\mathbf{k}+\mathbf{B})\mathbf{r})$ donde \mathbf{B} es el vector del espacio recíproco. En la base de ondas planas, la función de onda de un electrón puede ser escrita como combinación lineal de ondas planas: $\phi_{i\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{B}} C_{i\mathbf{B}} \exp(i(\mathbf{k}+\mathbf{B})\mathbf{r})$.

Se debe de controlar el número de funciones bases utilizadas, para ello se impone un corte en la energía cinética.

Algunas de las razones de trabajar con este método son:

El conjunto de las ondas planas es universal, esto quiere decir que esta base no depende de las posiciones de los átomos. El que sea universal resulta ser muy cómodo porque así uno no tiene que construir un nuevo conjunto bases de funciones para todos los átomos en la tabla periódica ni modificarlos en los diferentes materiales. Otra de las razones es la simplificada con la que se puede mejorar o empeorar los resultados solo variando un único parámetro, siendo este el número de ondas planas definidas por el corte de energía. Por último, los cálculos de ondas planas no sufren el error por superposición de base (BSSE) Debido a que son funciones ortogonales entre sí.

Los electrones se van a ocupar por orden creciente de energía, siguiendo la distribución de Fermi-Dirac. La distribución de Fermi-Dirac va a estar influenciada por la temperatura, en este trabajo la temperatura es entre 5mV y 0K. La razón es que para los metales los niveles no están degenerados y hay niveles vacíos y llenos.

5) Aproximaciones en la Teoría funcional de la densidad:

El objetivo de las aproximaciones consiste en dar una idea de los términos no conocidos como son el funcional $E_{xc}[\rho]$, el cual contiene todos los efectos de muchos cuerpos:

-Aproximación de la densidad local:

La energía de intercambio-correlación se aproxima por:

$$E_{xc} \approx E_{xcLDA} = \int d^3r E_{xcH} \rho(r)$$

La energía E_{xcH} es la energía de intercambio-correlación de un gas de electrones homogéneo e infinito moviéndose en un núcleo positivo y uniforme para neutralizar la carga electrónica.

El término de intercambio en la aproximación LDA es de la forma:

$$E_{xLDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int d^3r \rho^{4/3}(r)$$

Para el término de correlación es más complicado el proceso, debido a que el término de correlación para un sistema homogéneo no se conoce exactamente, se puede tratar aplicando teoría de perturbaciones.

-Funcionales semilocales:

En un sistema real, la densidad sufre variaciones y esto claramente incluye información del sistema. Debido a las posibles variaciones en la densidad se crearon nuevos métodos aproximativos, son lo que se conocen como Aproximaciones de Gradiente Generalizado (GGA).

$$E_{xcGGA}[\rho] = \int d^3r f(\rho(r), \nabla\rho(r))$$

En este trabajo se utiliza el funcional de Perdew-Wang (PW91).

P. Perdew y Y. Wang desarrollaron un funcional GGA basado en el corte, en el espacio real, de las componentes residuales de largo alcance de la expansión del gradiente de segundo orden para el agujero de intercambio y correlación. Este densidad funcional funciona bien en pruebas test numéricas para una variedad de sistemas: (1) Las energías totales de 30 átomos concuerdan con bastante precisión. (2) Las afinidades electrónicas y las energías de ionización están mejoradas en sentido estático. (3) Aproximación más precisa comparadas con la aproximación LDA y con la aproximación de Hartree-Fock. (4) La función trabajo, la energía superficial (descartando los términos de grandes distancias), y la energía de curvatura de la superficie atómica están todas significativamente reducidas en comparación con LDA. Encontraron una descripción más precisa para el término de intercambio eliminando las contribuciones residuales de los términos largos en el espacio real, pero continuaron usando un corte de onda-vector-espacio para la correlación. Perdew y Wang (PW GGA-II) presentaron una construcción unificada de espacio real-corte de un GGA para los términos de intercambio y la correlación.

3.- Método computacional:

- **Introducción:**

Los enfoques basados en la DFT se han vuelto muy populares entre los químicos en los últimos años. En este apartado se describirá la metodología basada en la DFT con la expansión de ondas planas.

Las ecuaciones de Kohn-Sham se deducen de la minimización del funcional de la energía total con respecto a la densidad electrónica, y están dadas por:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[n(\mathbf{r})] + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

Donde $\hbar = e = 1$ y $V_{exc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xcv}}{\delta n(\mathbf{r})}$ es el potencial de intercambio y correlación. La densidad electrónica puede ser escrita como una suma de densidades de estados ocupados: $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{occ} f_i |\psi_i|^2$. Donde f es número de ocupación para el estado i y está fijada por la función de distribución de Fermi-Dirac. Los parámetros ϵ_i son las condiciones de ligaduras impuestas por la ortogonalidad de las funciones de ondas particulares ψ_i .

Si la función de onda está expandida en una base de ondas planas, entonces el potencial iónico es utilizado en la forma de pseudopotenciales, los cuales están disponibles para un gran número de elementos químicos.

Debido a que se utilizan ondas planas, se debe utilizar unos parámetros que acoten la energía de estas ondas planas E_{cutoff} .

Una vez que la base de funciones se haya elegido, las ecuaciones de Kohn-Sham pueden ser proyectadas a esa base. Esto resulta una ecuación matricial de autovalores, la cual puede ser resuelta por rutinas de diagonalización estándar. Estas ecuaciones deben, sin embargo, ser resueltas auto consistentemente ya que el Hamiltoniano depende de la densidad de carga, la cual es ella misma la salida de la diagonalización. La repetición de los ciclos de auto consistencia están determinados por varios métodos de convergencia, tanto métodos de convergencia en la geometría del clúster como en la densidad electrónica.

En este trabajo se trabaja con DACAPO, este software de energía total se basa en la teoría de la teoría de la densidad funcional usando una base de ondas planas y los pseudopotenciales de Vanderbilt. Este programa realiza cálculos autoconsistentes, realizando también dinámica molecular y relajaciones estructurales.

- **Método numérico en DFT:**

1. Espacio recíproco y puntos K :

El primer paso para la resolución numérica de las ecuaciones es pasar del espacio físico tridimensional donde las posiciones de los átomos están definidas a lo que se conoce como el espacio recíproco.

- Ondas planas y zona de Brillouin.

Estamos interesados en aplicar los cálculos de la DFT a la colocación de los átomos periódicos en el espacio.

Por ello se define la forma de una supercelda, la cual se representa periódicamente en el espacio, de vectores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 . La celda debe de ser suficientemente grande para que las funciones de onda de los agregados no solapen.

$$\begin{aligned} a_1 &= 16.00 \text{ Angstrom} \\ a_2 &= 16.00 \text{ Angstrom} \\ a_3 &= 16.00 \text{ Angstrom} \end{aligned}$$

La solución de la ecuación de Schrödinger para sistemas periódicos deben satisfacer el teorema de Bloch: Los estados de la solución deben ser expresados como una suma de términos con la forma:

$$\Phi_k = e(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})u_k(\mathbf{r})$$

Donde $u_k(\mathbf{r})$ es periódico en el espacio con la misma periodicidad como la supercelda: $u_k(\mathbf{r} + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3) = u_k(\mathbf{r})$. Este teorema muestra que es posible resolver la ecuación de Schrödinger para cada valor de \mathbf{K} independientemente. Mismo resultado con la solución en densidad electrónica.

Resulta que en muchas partes de los problemas matemáticos de la resolución de la DFT son más fáciles de resolver en términos de \mathbf{k} que en términos de \mathbf{r} . Debido a que las funciones $e(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ son las ondas planas, los cálculos basados en esta idea son frecuentemente referidos como el cálculo de las ondas planas.

El espacio de vectores \mathbf{r} es definido como el espacio real, y el espacio de los vectores \mathbf{K} es definido como el espacio recíproco. Los vectores son llamados como vectores recíprocos, \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 y \mathbf{b}_3 .

Una observación importante es que cuanto más grande sea el vector en el espacio real menor es en el espacio recíproco.

Se introdujo el concepto de celda primitiva siendo la supercelda que contiene el número mínimo de átomos necesarios para definir el material periódico, una idea más general sobre la celda primitiva es que es una celda que en minia en términos del volumen pero contiene toda la información que se necesita. Este concepto puede ser más preciso considerando la celda Wigner-Seitz.

Esta celda puede ser definida para los vectores recíproco. Se puede definir una celda primitiva en el espacio recíproco, llamada Zona de Brillouin (BZ). Esta celda juega un papel muy importante en la teoría de bandas de materiales.

- Integrales en el espacio \mathbf{K} en el caso de metales.

La importancia de la zona de Brillouin que en la práctica la gran parte del trabajo se reduce a evaluar integrales de la forma:

$$\mathbf{g} = \frac{V_{cell}}{(2\pi)^3} \int_{BZ} g(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \text{ Siendo } g(\mathbf{k}) \text{ cualquier función}$$

Lo importante de esta integral es que está definida en el espacio recíproco y que integra a todos los posibles valores de \mathbf{k} en la zona de Brillouin.

La dificultad ahora radica en la resolución de este tipo de integrales. La resolución numérica de esta integral puede ser resulta por varios métodos: Método del trapecio, este método se basa en aproximar el resultado de la integral de la función $g(\mathbf{k})$ por el de una función lineal, que pasa a través de

los puntos finales, como resultado el valor de la integral es igual al área del trapecio bajo la gráfica de la función lineal. El método de cuadratura de Gauss es otro tipo de aproximación de una integral definida de una función. Este método selecciona los puntos de la evaluación de manera óptima y no en una forma equiespaciada, al contrario que el método del trapecio., construida para dar el resultado de un polinomio de grado $2n-1$ o menos, elegibles para los puntos x_i y los coeficientes w_i .

Estos posibles métodos numéricos se pueden resumir en tres importantes puntos:

Primero, las integrales pueden ser aproximadas evaluando la función a integrar por un conjunto de puntos discretos y sumando los valores de la función con pesos apropiados para cada punto. Segundo, El buen comportamiento de estos métodos numéricos es debido al gran número de puntos usados en la suma. Y tercero, las diferentes elecciones de donde evaluar la función y con qué peso pueden dar grandes diferencias en cuanto al resultado.

Debido a que estas integrales toman tanto esfuerzo computacionalmente en los cálculos de la DFT, el problema de la eficiencia de estas integrales ha sido estudiado cuidadosamente. La solución que se utiliza más ampliamente y más concretamente en este trabajo fue desarrollada por Monkhorst y Pack en 1976. Este método se basa en una elección de unos puntos K distribuidos con una densidad uniforme y con un cierto peso estadístico.

Para cálculos con superceldas que tienen la misma longitud en cada vector, y por ello también en el espacio recíproco, es natural usar los mismos números de puntos k en cada dirección. Si M_k puntos es usado en cada dirección, entonces se usa un total de $M_x \times M_y \times M_z$ puntos k .

Para un número pequeño de puntos M_k la energía varía considerablemente, eso indica que esa cantidad de números no son suficientes para dar un buen resultado convergido. Debido a eso se busca unas cantidades de números K que converjan energía. En este trabajo se estudia un agregado de 13 átomos de Cobalto con dos átomos de hidrógeno entonces la red real es muy grande y por ello la red recíproca es muy pequeña. Para redes recíprocas pequeñas se eligen un número pequeño de puntos K , en este trabajo se eligen (2 2 1): 2 puntos K_x , 2 puntos K_y y 1 punto en K_z .

El tiempo de integración y la convergencia del valor numérico dependen de la simetría del compuesto. Estas simetrías significan que las integrales en el espacio recíproco no son necesarias para ser evaluadas en toda la zona de Brillouin, en cambio, ellas pueden ser evaluadas en una porción reducida de la zona que puede ser extendida sin aproximación para llenar la zona de Brillouin usando simetría. Esta región reducida en el espacio k es llamada zona irreducible de Brillouin (IBZ). A pesar de la importancia de la zona irreducible de Brillouin, la convergencia de los cálculos en el espacio k dependen de la densidad de los puntos k en toda la zona de Brillouin.

En el caso de los metales se tiene que tener en cuenta la zona de Brillouin (BZ) puede ser dividida en dos regiones, ocupadas y no ocupadas por electrones. La superficie en el espacio k que separa esas dos regiones es lo que se conoce como la Superficie de Fermi. Desde el punto de vista de los cálculos esto es una complicación porque la función que queremos integrar cambian discontinuamente desde un valor no nulo a un valor nulo a partir de la zona de Fermi.

Para obligar a la función a que sea integrable de forma continua se utiliza un método que es tapar la discontinuidad. Se utiliza la función de Fermi-Dirac:

$$f\left(\frac{K-K_0}{\sigma}\right) = \left[e^{\left(\frac{K-K_0}{\sigma}\right)} + 1 \right]^{-1}$$

Dependiendo del valor de σ la función cambia de forma, cuando σ tiende a cero, la función se aproxima a una función escalón que cambia discontinuamente de 1 a 0. La idea de usar este tipo de funciones es reemplazar funciones escalones con este tipo de funciones y así poder definir funciones continuas tales que se puedan ser integrables usando método estándares.

2. Cortes de energías:

Nuestra larga discusión del espacio k empieza con el Teorema de Bloch, el cual dice que las soluciones de la ecuación de Schrödinger para una supercelda tiene la forma:

$$\Phi_k = e^{i(kr)} u_k(r)$$

Donde $u_k(r)$ es periódica en el espacio con la misma periodicidad que la supercelda. La periodicidad de $u_k(r)$ significa que puede ser expresada en términos de un conjunto especial de ondas planas:

$$u_k(r) = \sum_G C_G \exp[iG \cdot r]$$

Donde la suma va a todos los vectores definidos por $G = m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3$. Combinando las dos ecuaciones nos da:

$$\Phi_k = \sum_G C_{G+k} \exp[i(G+k) \cdot r]$$

De acuerdo a esta expresión, un punto en el espacio k involucra la suma a todos los posibles valores infinitos de G . Esto no suena demasiado prometedor para los cálculos prácticos. Esa función tiene siempre una interpretación como soluciones de la ecuación de Schrödinger, son las soluciones con energía cinética:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2$$

Es razonable esperar que las soluciones con energías menores son físicamente más importantes en las que las soluciones con energías mayores. Como resultado, es común truncar la suma infinita incluyendo energías cinéticas menores que un cierto valor:

$$E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2}{2m} G^2$$

Entonces la suma infinita se reduce a:

$$\Phi_k = \sum_{|G+k|} C_{G+k} \exp[i(G+k) \cdot r]$$

La combinación lineal de ondas planas debe de estar acotada por la E_{cut} . Muy importante, en la comparación de energías de cálculos diferentes los cortes de la energía deben de ser el mismo.

- Pseudopotenciales.

El pseudopotencial es un intento de reemplazar los efectos complicados del movimiento de los electrones core de un átomo y su núcleo con un potencial efectivo para que la ecuación de Schrödinger contenga un término potencial efectivo en vez del término de coulomb. El pseudopotencial es un potencial efectivo construido para reemplazar todos los electrones atómicos tales que los estados del core son eliminados y los electrones de valencia son descritos por pseudo-funciones de ondas con pocos nodos, siendo estas funciones gobernadas por estos pseudopotenciales y haciendo que los electrones de valencia sientan como potencial real (Z) el potencial efectivo (Z'). Esto permite que las pseudo-funciones de ondas sean descritas con pocos modos de Fourier, haciendo el uso de las bases de ondas planas más práctico.

Siguiendo con el corte de energía, un gran corte de energía debe de ser usado para incluir ondas planas que oscilan en un rango corto de distancia en el espacio real. Esto es un problema debido a que los electrones del core de los átomos están asociados con funciones de onda que presentan exactamente este tipo de oscilaciones. Por ello, para un cierto radio r_c , los estados de valencia deberían de ser idénticos a los resultados con el potencial real.

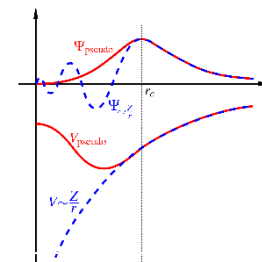


Figura 3.2.1 Pseudopotenciales

En la imagen se comparan la función de onda con el potencial de Coulomb de los núcleos (azul) con el pseudopotencial (rojo). El real y los pseudo potenciales así como sus funciones de onda están caracterizadas por un radio de corte. En ese punto los dos tipos de funciones deben de coincidir tanto en continuidad como en derivabilidad.

Desde un punto de vista físico, sin embargo, los electrones core no son especialmente importante en los enlaces químicos y demás características físicas de los materiales, estas propiedades (enlaces, excitaciones, conductividad, etc.) están dominadas por los electrones de valencia, que están menos unidos.

Conceptualmente, un pseudopotencial reemplaza la densidad electrónica de un conjunto de electrones core con una densidad elegida que juega las mismas propiedades físicas y matemáticas del verdadero ion core. Las propiedades de los electrones core están fijadas en todos los posteriores cálculos. Los actuales códigos de DFT proporcionan una librería de pseudopotenciales que incluyen una entrada para cada elemento de la tabla periódica.

Los detalles de un pseudopotencial particular definen un mínimo de corte energético que deberían ser usados en cálculos incluyendo átomos asociados con ese pseudopotencial. Aquellos que requieren altas energías de corte se dicen que son duros, mientras que los pseudopotenciales con energías de cortes pequeños con más eficiencia computacionalmente hablando son más suaves.

El método más usado está basado en el trabajo de Vanderbilt, en este método están los pseudopotenciales ultra suaves (USPPs). Como su nombre sugiere, estos pseudopotenciales requieren energías de corte inferiores sustancialmente más bajas que los enfoques alternativos.

Una de las desventajas del uso de estos pseudopotenciales es que la construcción de estos para cada átomo requiere de parámetros numéricos que tienen que ser especificados.

Otro método es el proyector de onda aumentada (PAW), método introducido por Blochl y más tarde adaptado para los cálculos de ondas planas por Kresse y Joubert.

Los resultados de este método son similares en muchos casos a los pseudopotenciales de USPP, pero en materiales con momentos magnéticos fuertes o con átomos que tienen grandes diferencias en la electronegatividad, el método de PAW da resultados más razonables que los otros.

En este trabajo se utilizan los pseudopotenciales basados en el trabajo de Vanderbilt, llamados pseudopotenciales ultra suaves (USPPs). En la librería de pseudopotenciales contenida en el programa DACAPO se utiliza el pseudopotencial del Cobalto.

3. Energías totales en la DFT. Un problema de optimización iterativo.

El tipo de cálculo más básico en el cálculo de la DFT es calcular la energía total de un conjunto de átomos con sus posiciones asignadas en el espacio.

El objetivo de esta sección es enseñar que tipos de cálculos se utilizan para resolver el problema de la optimización.

Como ya se discutió, el objetivo principal de los cálculos de la DFT es encontrar la densidad electrónica que corresponde al estado fundamental del sistema, $\rho(\mathbf{r})$. La densidad electrónica está definida en términos de las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \Psi_j(\mathbf{r}) \Psi_j^*(\mathbf{r})$$

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{eff}}\right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i$$

La resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham empieza, primero con una posición y densidad inicial, estas definen un potencial efectivo que definen una nueva densidad electrónica. Si la nueva densidad y la vieja no coinciden, entonces no hemos resuelto el problema general. La antigua y la nueva densidad se combinan de alguna manera para dar una nueva densidad electrónica de prueba. Esta nueva densidad de prueba es usada para definir un nuevo potencial efectivo de la cual una nueva densidad electrónica es encontrada, así sucesivamente. Este proceso de solución de la ecuación de Schrödinger se llama solución autoconsistente.

Esta descripción ha resumido todo tipo de detalles numéricos los cuales son absolutamente vitales en los modernos códigos de la DFT.

La segunda parte es la forma de parar los cálculos iterativos. No es necesariamente conveniente comparar directamente las dos soluciones de la densidad electrónica y determinar cuánto de similar tienen. Un método más fácil es calcular la energía correspondiente a la densidad electrónica después de cada iteración. Esto es, después de todo, la cantidad que nosotros estamos interesados en encontrar. Si nuestra iteración está convergiendo, entonces la diferencia en energías entre las iteraciones siguientes se aproximarán a cero. Esto sugiere que las repeticiones pueden ser paradas una vez que las magnitudes de las diferencias energéticas enteras las repeticiones caen por debajo de unos parámetros de tolerancia elegida.

Variando los parámetros de convergencia se obtiene resultados más precisos o menos, pero el problema de los parámetros más precisos es el tiempo adicional en el que se está resolviendo la ecuación.

El control de convergencia en este código utilizado es:

- Número máximo de repeticiones : 8000
Este parámetro se utiliza en el caso que la solución no converja, el programa se pare a las 8000 iteraciones.
- Convergencia de energía: 0.0005 eV.
- Convergencia en la densidad: 0.1
- Convergencia en los estados ocupados: 0.01

4. Optimización geométrica:

Una vez que la convergencia de las autofunciones hayan sido conseguidas para una distribución iónica dada, las fuerzas que actúan en los iones pueden ser calculadas vía el teorema de Hellmann-Feynman. Este teorema relaciona la derivada de la energía total de un sistema con respecto a un parámetro con el valor esperado de la derivada del hamiltoniano con respecto al mismo parámetro, siendo este parámetro en este caso la posición del ion i:

$$F_i = -\frac{dE(N)}{dR_i} = \frac{\langle \psi | \frac{\delta H}{\delta R_i} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \int \psi * \frac{\delta H}{\delta R_i} \psi dz \quad \text{Teorema de Hellmann-Feynman}$$

Aquí, R_i denota la posición del ion i. La primera propiedad a determinar con ellas es la estructura de equilibrio de la molécula. Es un problema computacional muy complejo. Un mínimo en la energía puede ser obtenido relajando los iones usando técnicas de pendientes más pronunciadas o de gradiente conjugado. Este procedimiento debería ser repetido cogiendo diferentes configuraciones iniciales de $\{R_i\}$ para comprobar si hay alguna otra configuración de energía más baja.

El control de convergencia en este código utilizado es:

- Cambio de fuerza absoluta: 0.05 eV/Angstroms.
- Cambio de fuerza relativa: 0.05 eV/Angstroms.
- Fuerza Máxima: 0.05 eV/Angstroms.

4. - Método de trabajo:

Este trabajo tiene como objetivo el estudio de la adhesión y disociación de hidrógeno en estructuras de cobalto.

Los cálculos de la Teoría de la Densidad funcional han sido realizados en DACAPO, usando el método de las superceldas, un conjunto base de ondas planas y pseudopotenciales ultra suaves. La aproximación del gradiente de Perdew y Wang, PW91, ha sido usado para tratar los efectos de intercambio y correlación. Los cálculos de espín polarizado han sido realizados en todos los casos. En cuanto a la energía de corte para la expansión de las ondas planas se ha elegido un valor de 500eV y para la densidad 1000eV.

Los cálculos se han resuelto por medio de métodos autoconsistentes con una tolerancia en la energía total de 0.0005 eV y una optimización geométrica menor al 0.05 eV/A.

La geometría de las diferentes estructuras estudiadas en este trabajo han sido dibujadas en el programa xmakemol.

El cobalto tiene una configuración electrónica: [Ar] 4s² 3d⁷. Como electrones de valencia se toman los nueve electrones de las últimas capas: los 7 electrones de la capa d y los dos electrones de la capa s. La razón de coger también estos dos últimos electrones y no tratarlos

como electrones core es que las funciones de onda de estos últimos pueden ser modificadas, pudiendo variar el número de electrones en las capas de los átomos al pasar a moléculas.

1º Estructura de 13 átomos de Cobalto.

Lo primero de todo, antes de estudiar como el hidrógeno se adapta a los átomos de cobalto, hay que encontrar la estructura más estable que forma el agregado de 13 átomos.

Se va a probar con tres estructuras iniciales. Cuando se realice la simulación para cada estructura los átomos se van a mover en un potencial hasta encontrar el mínimo más cercano. Una vez que la simulación haya convergido se ve qué estructura final de las tres tiene la mayor energía cohesiva.

$$E_{\text{cohesiva}} = 13 * \text{Energía [Co]} - \text{Energía [Clúster 13 átomos]}$$

Aquella estructura con la energía cohesiva máxima es la energía más estable y es la que se utiliza en este trabajo.

2º Estructura de 13 átomos de Cobalto con H₂.

Una vez que se haya encontrado la estructura más óptima se procede a añadir hidrógeno. En este apartado primero se estudiará el comportamiento de hidrógeno molecular en el clúster. Se probará varios lugares del clúster. Una vez que se haya hecho la colocación del hidrógeno en todos los sitios posibles se calculan las correspondientes energías de adsorción.

$$E_{\text{ads}} = \text{Energía [Cluster13 átomos]} + \text{Energía [H}_2\text{]} - \text{Energía [Cluster+H}_2\text{]}$$

La estructura más estable es aquella en la que la energía de adsorción es máxima. La energía de adsorción muestra la energía necesaria para disociar la estructura, por lo tanto, si la energía es muy alta se requiere mucha energía para romper esa molécula, entonces es muy estable.

3º Estructura de 13 átomos de Cobalto con molécula disociada.

Para el estudio de los 13 átomos con hidrógeno disociado se procede igual que en el apartado anterior, se colocan los diferentes átomos de hidrógeno en los diferentes lugares y después se calcula las correspondientes energías de adsorción.

$$E_{\text{ads}} = \text{Energía [Cluster13 átomos]} + \text{Energía [H}_2\text{]} - \text{Energía [Cluster+hh]}$$

4º Estructura de 13 átomos de Cobalto con dos moléculas disociada.

Para el estudio de los 13 átomos con dos moléculas de hidrógeno disociado se procede igual que en el apartado anterior, se colocan los diferentes átomos de hidrógeno en los diferentes lugares y después se calcula las correspondientes energías de adsorción.

$$E_{\text{ads}} = \text{Energía[Cluster13 átomos]} + 2 * \text{Energía[H}_2\text{]} - \text{Energía[Cluster+hh]}$$

5° Estructura de 13 átomos de Cobalto con dos moléculas.

Para el estudio de los 13 átomos con dos moléculas de hidrógeno se procede igual, se colocan las diferentes moléculas en los diferentes lugares y después se calcula las correspondientes energías de adsorción.

$$E_{\text{ads}} = \text{Energía}[\text{Cluster13 átomos}] + 2 * \text{Energía}[\text{H}_2] - \text{Energía}[\text{Cluster} + 2\text{H}_2]$$

6° Representaciones.

Después de averiguar qué estructuras son las óptimas, se realizan varias representaciones para estudiar las diferentes propiedades electrónicas y moleculares.

- Densidad de estados electrónicos.

Una de las herramientas para el estudio de las propiedades de los agregados atómicos es la densidad de estados. La densidad de estados muestra el número de estados del sistema por unidad de volumen en un valor de la energía $E, E+dE$. En vez de estudiar el agregado por las bandas de energías y las relaciones de dispersión (con los puntos K ya definidos), una mejor forma es el estudio de la densidad de estados.

El estudio de la densidad de estados es uno de los conceptos más importantes en física del estado sólido. Dado que en el estado sólido los niveles de energía se pueden representar como un continuo, la densidad de estados puede graficarse como una curva. En una molécula o en este caso un clúster, los niveles de energía son discretos por lo que el término de densidad de estado se hace cuestionable. Sin embargo, si en vez de utilizar deltas de Dirac en las diferentes energías se ensanchan los niveles discretos, entonces es posible generar una densidad de estados artificiales:

La densidad de estados en un sistema aislado está formado por niveles discretos de energía, entonces puede escribirse como la suma de funciones deltas:

$$D(E) = \sum_i \delta(E - \epsilon_i)$$

En vez de utilizar deltas de Dirac se utilizan funciones de ensanchamiento, f , (una función Gaussiana o una función de Lorentz):

$$D_A(E) = \sum_i X_{A,B} f(E - \epsilon_i)$$

La función ensanchamiento utilizada en este trabajo es una lorentziana:

$$\text{Lorentziana: } f(E - \epsilon_i) = \frac{c}{\pi} \frac{1}{(E - \epsilon_i)^2 + c^2}$$

Con c una constante que corresponde al ancho de las funciones.

- Densidad orbital proyectada de estados.

Otra opción para ver donde se encuentran los orbitales de los metales en la densidad de estado global es la proyección de los orbitales moleculares en el clúster. Una vez que se haya hecho la proyección se puede localizar los estados de la molécula en el sistema complejo.

- Densidad de spin electrónico.

Otra herramienta para estudiar la estructura del clúster y la disociación de hidrógenos es la representación de la diferencia de densidad de espín electrónico.

La densidad electrónica de los electrones se divide en una densidad electrónica up y una densidad electrónica down. Cada densidad electrónica es afectada por un potencial efectivo diferente: V_{effup} y V_{effdown} .

Las densidades finales serán la suma de los módulos al cuadrado de las funciones de ondas para todos los estados ocupados en cada tipo de espín. Se van a representar las hipersuperficies de unos determinados valores correspondientes a la diferencia de spin en cada punto del espacio.

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho\uparrow(\mathbf{r}) - \rho\downarrow(\mathbf{r})$$

El momento de spin resulta ser la integral a todo el espacio de la diferencia de densidades:

$$S = \int (\rho\uparrow(\mathbf{r}) - \rho\downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{v}$$

Con estos datos se puede conocer entre otras cosas el comportamiento magnético del clúster. Si la diferencia de espín es nula en todos sus puntos tiene comportamiento diamagnético, pero si no es nula en todos sus puntos y la integral no se anula, entonces el sistema tiene un momento magnético de espín distinto de cero.

En color azul muestra la densidad de spin up y con color rojo la del spin down.

- Densidad electrónica.

En la representación de la diferencia de densidades electrónicas se sigue el mismo patrón que en la diferencia de densidades de espín.

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho[\text{Co13fccH2}] - \rho[\text{Co13fcc}] - \rho[\text{H2}]$$

Para realizar esta representación se debe de comparar las densidades electrónicas (con posiciones de los átomos fijas) de los diferentes componentes que forman el conjunto.

Dependiendo del valor de la diferencias de densidades se puede predecir el tipo de enlace entre los átomos.

5.- Resultados:

Como se ha dicho en el apartado anterior, lo primero de todo es saber qué estructura adquieren los 13 átomos de Cobalto juntos.

1º Estructura.

Partiendo de unas geometrías iniciales dadas se realizan los cálculos.

Las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham y las relajaciones estructurales dan las diferentes estructuras que hacen mínima la energía. La estructura se relaja hasta llegar a un mínimo (no necesariamente al mínimo absoluto).

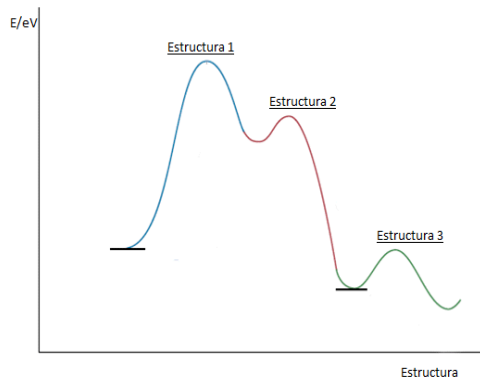
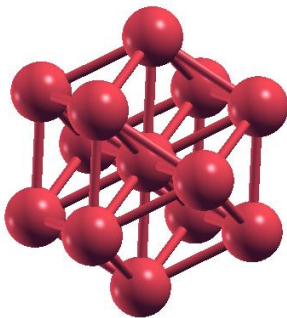


Figura 5.1.1: Representación de la estructura respecto la energía.

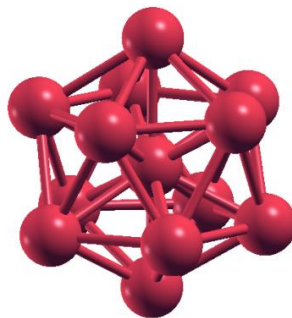
Se van a estudiar tres tipos diferentes:

| | Estructura | Energía Cohesiva(eV) |
|---------------|------------------|----------------------|
| Estructura 1º | Cubo octaedro | 43.32 |
| Estructura 2º | Icosaedro | 43.35 |
| Estructura 3º | Cara FCC (1,1,1) | 45.09 |

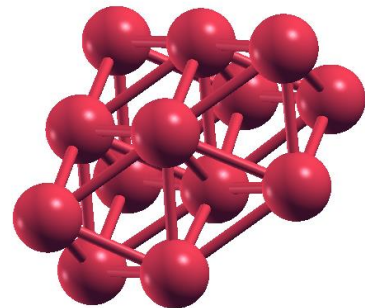
En la tabla se muestran los valores de las energías cohesivas del sistema después de la relajación de la estructura y de haber encontrado una posición estable. La estructura número 3 es la mínima de todas ellas. Esta estructura la llamaremos a partir de ahora FCC.



Estructura 1



Estructura 2



Estructura 3

Figuras 5.1.2: Diferentes estructuras de un clúster de 13 átomos de Cobalto.

La estructura más óptima es un clúster de 13 átomos formados por dos planos: uno de ellos formado por 6 átomos formando un triángulo, y un segundo plano formando un hexágono

con 6 átomos en sus esquinas y un séptimo átomo en el centro. Los enlaces entre los átomos varían entre 2.30 y 2.40 Angstrom.

En esta estructura se han probado diferentes valores del momento magnético, desde los $47 \mu_B$ hasta los $21 \mu_B$ y todos los resultados convergen al mismo valor: Momento magnético $27 \mu_B$.

El momento magnético por átomo de Cobalto es $2.0769 \mu_B$ por átomo. Este valor es más alto que el momento magnético del bulk que es $1.7 \mu_B$ por átomo. Esto es uno de los ejemplos que muestran las diferencias entre los sólidos y las nanopartículas.

El momento magnético depende de la separación de las bandas del espín up y espín down, de la transferencia de carga de la banda s a la banda d y de la deslocalización de los electrones 3d, los cuales contribuyen al alineamiento de los momentos. Cuanta más diferencia de energía hay entre las bandas mayor diferencia de electrones hay entre las energías up y down, y cuanto más electrones deslocalizados mayor momento magnético. Estas características dependen del tamaño y de la estructura del clúster así como de la distancia entre átomos.

El momento magnético del clúster es alto debido a que tiene un pequeño número de átomos favoreciendo la deslocalización de los electrones.

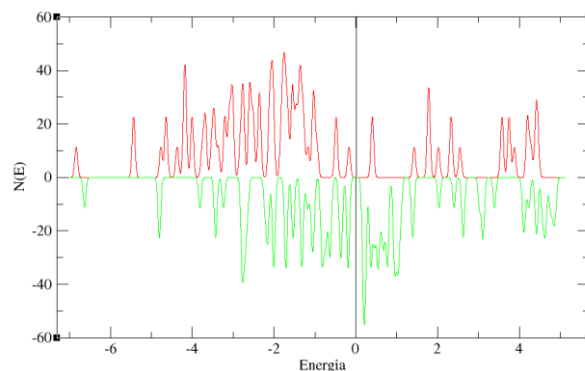
Después de estudiar las características de la estructura del cobalto se va a proceder al estudio de las características electrónicas.

-Densidad estados electrónicos:

La densidad de estados muestra, como ya se ha dicho, el número de estados en un intervalo de energía. Las densidades de estados de este clúster correspondientes al espín up y al espín down son diferentes debido a que los electrones con espines diferentes interactúan de diferente forma.

A primera vista se ve que los estados tanto del spin up como del spin down no son simétricos, por tanto, tiene un carácter magnético. Los niveles del spin down están desplazados, esto hace que el momento magnético no esté compensado y se obtenga el valor del momento magnético $M=27$.

La densidad de estados de este sistema también presenta un comportamiento diferente en los estados con espín up y en los estados con espín down, por ello, el GAP de los estados HOMO y LUMO de los electrones de espín up es mayor que el GAP de los electrones de espín down, el valor del GAP del spin up es 0.56 eV mientras que el GAP del spin down es en torno a 0.36 eV. Este valor no es exacto sino una aproximación esto es debido a que la DFT tiene problemas al calcular el GAP.

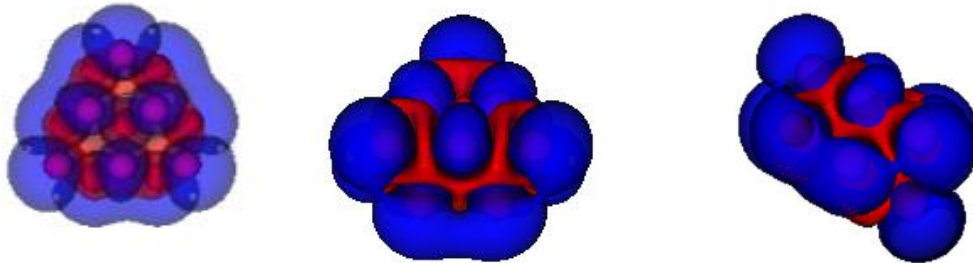


Densidad de estados de la estructura Co13fcc: Densidad de estados con espín up en color rojo, densidad de estados con espín down en color verde. La energía cero muestra el origen de la energía de Fermi.

Figura 5.1.3: Densidad de estados electrónicos del clúster de 13 átomos de Cobalto.

-Densidad de spin:

El comportamiento del clúster es igual que su comportamiento en forma de bulk. El momento magnético de spin total es $M= 27$. Tiene un comportamiento ferromagnético.



Figuras 5.1.4: Representación de las diferencias de densidades de spin del clúster.

El cobalto tiene una zona mayoritariamente con spin up, mientras que entre los átomos del cluster hay más densidad electrónica down

2º Clúster con una molécula de Hidrógeno adsorbida.

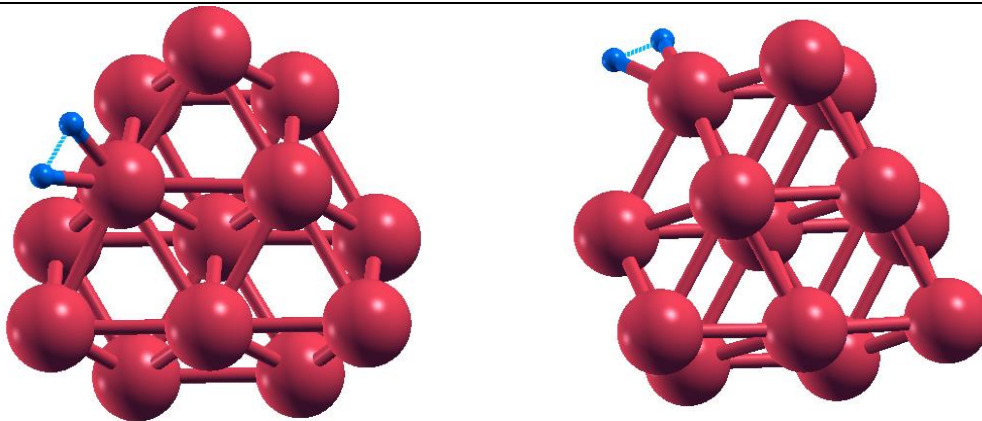
Una vez estudiada la muestra más estable se procede al estudio con una molécula de hidrógeno. El objetivo es estudiar cómo se comporta la estructura al estar en contacto con hidrógeno molecular.

El procedimiento a seguir es el mismo. Primero se prueban diferentes posiciones de una molécula de hidrógeno y después se mira la más estable.

En esta tabla se muestra una lista de las diferentes zonas con sus respectivas energías:

| Estructura | Energía/eV | Momento/ μ_B |
|--------------------------|------------|------------------|
| H2 en superficie | -0,232704 | 27 |
| H2 en vértice triangular | 0,220789 | 27 |
| H2 en vértice hexagonal | 0,422921 | 27 |
| H2 en átomo arista | 0,448758 | 27 |

Como se puede ver en la tabla, hay lugares donde la energía de adsorción es mayor que en otras, debido a que hay zonas más estables que otras. El valor negativo muestra la inestabilidad en esa situación.



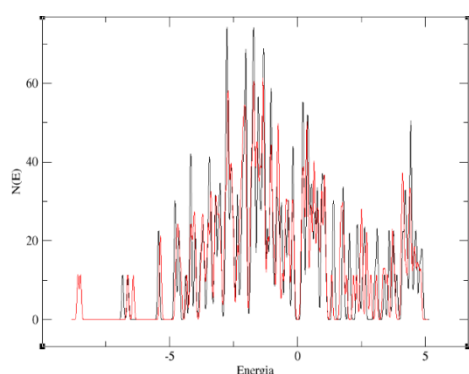
Figuras 5.2.1: Representación de las diferentes posiciones más estables de una molécula de hidrógeno.

En este apartado se va estudiar la molécula más estable. Esta situación corresponde cuando la molécula de hidrógeno se enlaza con el átomo de la arista del triángulo. Aquella estructura más estable es aquella donde la molécula de hidrógeno está apartada del agregado de cobalto disminuyendo lo máximo posible la repulsión electrostática entre los átomos de las dos estructuras. Tiene una energía de adsorción de 0.45 eV y un momento magnético de $27 \mu_B$, no cambia con respecto al clúster de cobalto puro. La longitud de enlace entre Hidrógeno y Cobalto es de 1.637 Angstrom.

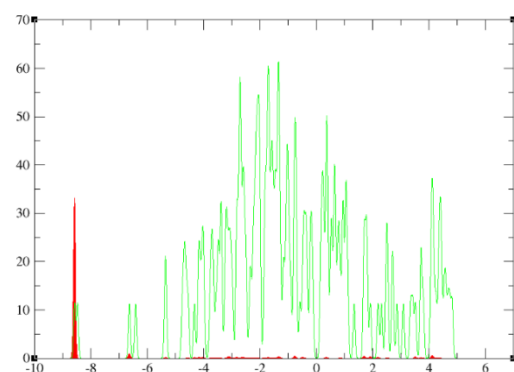
-Densidad estados y proyección:

Para ver las diferencias de las representaciones entre las densidades de estados se puede hacer por dos formas: una superponiendo las densidades de estados con y sin molécula o proyectando el orbital molecular en el clúster.

La primera forma se utiliza mejor en estructuras con estados muy bien visibles, y la segunda permite ver con claridad los orbitales y también poder ver las posibles hibridaciones entre los enlaces del hidrógeno y del cobalto.



Diferencia de densidad de estados



Proyección del orbital molecular

Figuras 5.2.2: Comparación de estados Co13 y Co13 con molécula y la proyección orbital del hidrógeno.

La primera imagen es una comparación de las dos densidades de estados, la densidad de color negro muestra la parte del cobalto y la densidad de color rojo muestra el sistema total, cobalto más hidrógeno.

Se ve claramente la aparición de estados nuevos correspondientes a la molécula de hidrógeno.

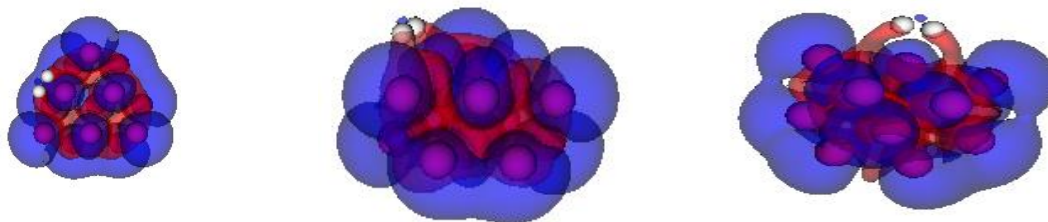
Para distinguir los diferentes orbitales proyectamos los orbitales moleculares del hidrógeno (Imagen 2). Los niveles de la molécula de hidrógeno se ven poco afectados debido a que la molécula de hidrógeno se encuentra fuera del clúster interaccionando poco.

Las zonas pequeñas muestra la hibridación en los enlaces del hidrógeno con el metal. El pico proyectado (rojo) es parecido a la suma de los dos picos, correspondientes al espín up y el espín down. Es la suma porque la proyección no se especifica el espín y entonces, se proyecta en los dos.

-Densidad de espín:

Las figuras muestran unas zonas con densidades de spin mayoritariamente con spin up (zona azul) y otras zonas con densidad de espín down (espín rojo).

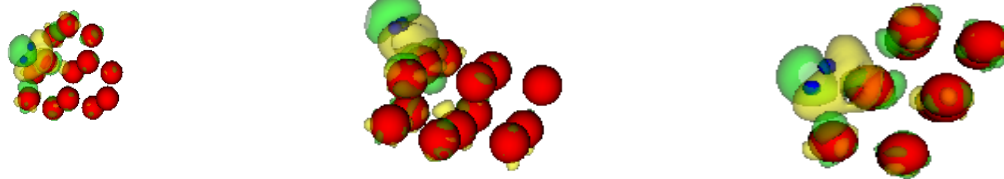
En la imagen se puede ver que la molécula de hidrógeno tiene espín compensado, por ello no aumenta el momento magnético del clúster.



Figuras 5.2.3: Representación de las diferencias de densidades de spin del clúster con una molécula activa.

-Densidades electrónicas.

Viendo las diferencias de densidades electrónicas se puede estudiar el comportamiento del enlace entre el hidrógeno y el agregado. El color verde muestra disminución de densidad electrónica y el color amarillo muestra un aumento de densidad electrónica.



Figuras 5.2.5: Diferentes perspectivas de las diferencias de las densidades electrónicas.

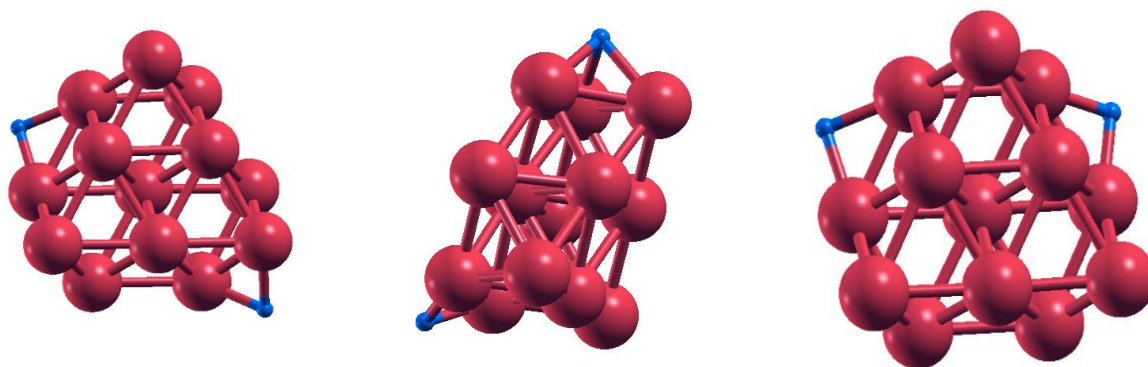
Entre la molécula de hidrógeno y el clúster se ve un exceso de carga debido al enlace químico que se produce entre la molécula y el clúster. Como consecuencia del exceso de carga electrónica el sistema se polariza haciendo que en diferentes zonas del conjunto halla un defecto de carga.

3° Clúster con hidrógeno disociado.

Una vez estudiada la molécula de hidrógeno, ahora se va a estudiar el comportamiento de hidrógeno disociado en el clúster.

Primero se estudiarán las posiciones más estables de los átomos del hidrógeno y después, el comportamiento electrónico del sistema.

Se han probado diferentes zonas y se han obtenido sus correspondientes energías de adsorción:



Figuras 5.3.1: Representación de las diferentes posiciones más estables de una molécula de hidrógeno disociada.

La molécula que se va a estudiar en este apartado va a ser la última debido a que es la posición más estable.

Esta situación tiene una energía de adsorción de 1.47 eV y un momento magnético de $25 \mu_B$.

En esa situación el sistema se encuentra más estable debido a que las fuerzas de repulsión entre los iones son menores y la densidad electrónica apantalla más.

La longitud de enlace entre Hidrógeno y Cobalto es de 1.68 Angstrom.

-Densidad estados y proyección:

Al estar la molécula disociada los átomos del hidrógeno ocupan diferentes lugares, por ello cabe esperar que los orbitales de los electrones estén separados:
En la siguiente figura se puede ver la densidad de estados del spin up en color verde y la Densidad de estados del spin down en color azul, y en color marrón se ve la proyección de los átomos del hidrógeno disociados.

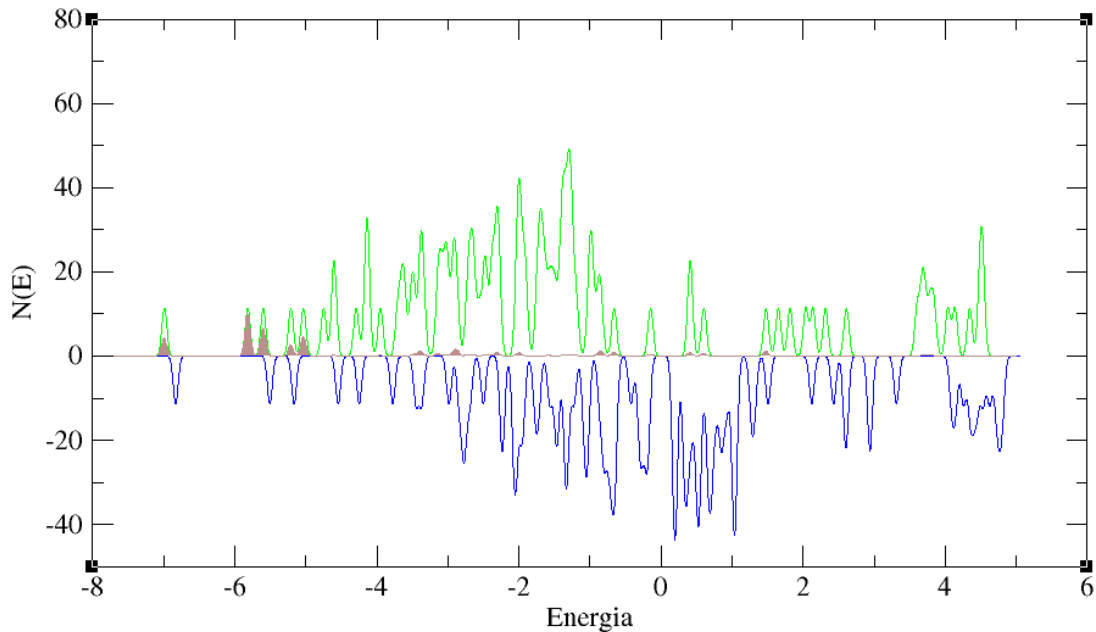


Figura 5.3.2: Proyección de los orbitales en la densidad de estados electrónicos del sistema.

Las zonas muestran la hibridación en los enlaces del hidrógeno con el metal.
Al contrario que en la molécula, hay más de un estado en común debido a que son dos átomos separados interactuando independientemente, cuyos orbitales moleculares son diferentes.
Con molécula disociada se ve una mayor hibridación, un mayor enlace entre los átomos de hidrógeno y el agregado metálico. El hidrógeno disociado hibrida con la parte profunda del sistema originando un enlace claramente covalente.

-Densidad de espín:

En este apartado como ya se ha explicado anteriormente se muestra las diferencias de las densidades con espín up y down solo que ahora es hidrógeno disociado en vez de hidrógeno molecular.



Figuras 5.3.3: Representación de las diferencias de densidades de spin del clúster con una molécula disociada.

Las imágenes muestran que los hidrógenos disociados juegan papel importante en el spin debido a que el hidrógeno no es un átomo magnético. La reducción del spin se debe a que la presencia de los átomos disociados disminuye el spin dos unidades.

-Densidad electrónica:

Con ayuda de las densidades electrónicas podemos ver el enlace entre los átomos disociados y el clúster. Además de la densidad electrónica en el enlace también se va a poder ver un defecto de carga debido a que el sistema se polariza, transportando la carga al enlace.



Figuras 5.3.5: Diferentes perspectivas de las diferencias de las densidades electrónicas.

Las dos figuras muestran diferentes posiciones del sistema y cómo se reparte la carga entre el sistema.

En las imágenes se muestra el enlace entre los átomos de hidrógeno con el clúster y la polarización del clúster. En la primera imagen la densidad electrónica que rodean a los átomos de hidrógeno es el enlace que se forma al unirse con el clúster, color amarillo (se ve verde debido a que en el programa el valor de opacidad es pequeño).

Cada átomo de hidrógeno se sitúa en el centro de una región con exceso de densidad electrónica, lo que da lugar a un enlace tipo hidruro.

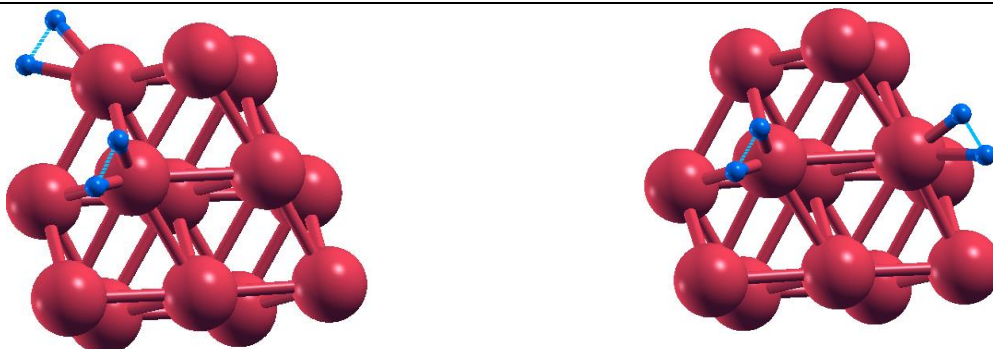
El agregado de trece átomos se encuentra rodeado mayormente por zonas verde, indicado defecto de carga.

Abreviando, el comportamiento general encontrado para el hidrógeno absorbido en el cobalto es el siguiente: A) El momento magnético de espín del sistema es $M = 27$ cuando el hidrógeno se adsorbe en forma molecular. B) Cuando la molécula está disociado su momento de espín es $M = 25$.

Desde el punto de vista energético, la situación más estable es cuando la molécula de hidrógeno está disociada, con una energía de absorción de 1.47eV, mientras que el hidrógeno molecular es de 0.44 eV. La distancia de enlace Co-H en el sistema disociado es 1.68 Angstrom, mientras que en el sistema molecular es entre 1.79 y 1.63 Angstrom.

4° Clúster con dos moléculas de hidrógeno.

Después de estudiar una molécula activa y disociada, ahora se tiene que estudiar cómo se comporta el clúster con dos moléculas adsorbidas en forma molecular. Se empieza con la posición de una de las moléculas en la zona más estable estudiada antes. Después la segunda molécula se va variando la posición hasta encontrar la posición más estable.



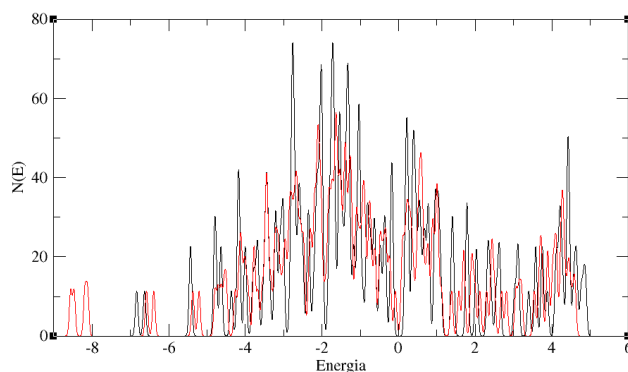
Figuras 5.4.1: Representación de las diferentes posiciones más estables de dos moléculas de hidrógeno.

La posición de momento más estable no es aquella en la que las dos moléculas se encuentren en dos aristas separadas sino es aquella situación en la que las dos moléculas se encuentran juntas: una molécula en el vértice del hexágono y la otra en el átomo de la arista del triángulo. Tiene una energía de adsorción de 0.920674 eV y un momento magnético de $25 \mu_B$. La longitud de enlace entre Hidrógeno y Cobalto es de 1.61 Angstrom en el átomo de la arista y 1.58 Angstrom. La longitud de enlace de la molécula en el vértice hexagonal disminuye en presencia de otra molécula, el enlace con la molécula sola es 1.64 Angstrom, entonces disminuye un 3.4 % la longitud de enlace.

Densidad estados y proyección:

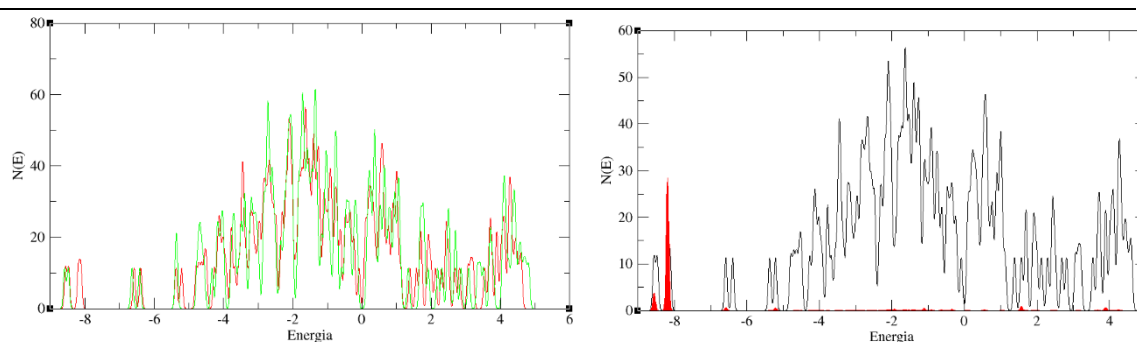
Con dos moléculas se puede ver las diferencias entre las densidades de estados del clúster solo y también con una molécula activa.

Los niveles de las moléculas de hidrógeno se ven poco afectados debido a que las moléculas de hidrógeno se encuentran fuera del clúster interactuando poco, por ello los orbitales están separados:



Figuras 5.4.2: Comparación de estados Co13 y Co13 con dos moléculas

Usando la comparación de densidades de estados y la proyección también se puede comparar con el clúster de una molécula activa:



Figuras 5.4.3: Comparación de estados Co13 y Co13 con molécula

Con estas dos graficas se puede ver el estado perteneciente a la nueva molécula de Hidrógeno. En la imagen de la comparación de densidades se ve entrono a los 8 eV un pico característico de la nueva molécula, gracias a la proyección se confirma que ese pico es de la nueva molécula activa.

-Densidad de espín:

Con la representación de la diferencia de espines se puede ver el comportamiento del sistema:

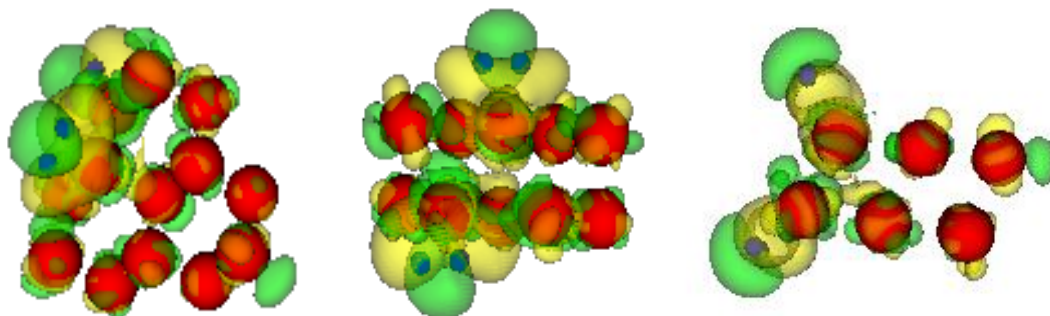


Figuras 5.4.4: Representación de las diferencias de densidades de spin del clúster con dos moléculas.

Las imágenes muestran que la molécula situada en la arista del triángulo tiene spin compensado, donde no predomina ningún tipo de espín. Por eso no se modifica el momento magnético de spin.

-Densidad electrónica:

Con ayuda de las densidades electrónicas podemos ver el enlace entre los átomos de las moléculas y el clúster, y la polarización del clúster.



Figuras 5.4.5: Diferentes perspectivas de las diferencias de las densidades electrónicas de las dos moléculas.

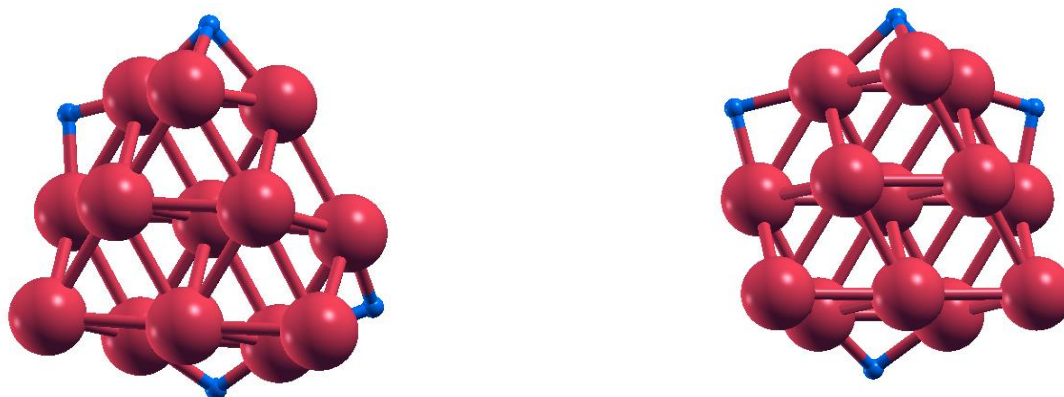
Las tres figuras muestran diferentes posiciones del sistema y cómo se reparte la carga entre el sistema.

En las moléculas se puede ver la zona de enlace (amarilla) y la zona de polarización, donde no hay densidad electrónica. También el sistema distribuye la carga para obtener la densidad electrónica justa en los enlaces.

5° Clúster con dos moléculas de hidrógeno disociado.

Después de estudiar la adhesión de una molécula de hidrógeno tanto molecular, como disociado ahora se estudiará la adhesión de dos moléculas disociadas.

Lo primero, igual que en los demás apartados, es ver la posición más estable de los cuatro átomos de hidrógeno. Se parte de la posición más estable con una molécula disociada y se van añadiendo átomos de hidrógeno en diferentes posiciones:

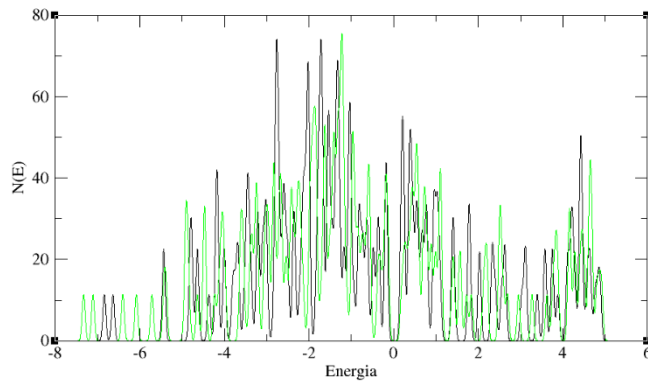


Figuras 5.5.1: Representación de las diferentes posiciones más estables de dos moléculas de hidrógeno disociadas.

La posición más estable es aquella en la que los átomos están separados lo máximo posible unos de otros. La energía de adsorción es 2.8723 eV y su momento magnético de espín es $M=25 \mu_B$. La energía de adsorción es el doble que la energía de adsorción de una sola molécula disociada. Las dos moléculas disociadas se adhieren al clúster de forma independiente. La longitud de los enlaces situados en las aristas son: 1.67 y 1.7 Angstrom (Apenas no se modifican al añadir una nueva molécula) y el enlace de la cara lateral 1.74 Angstrom.

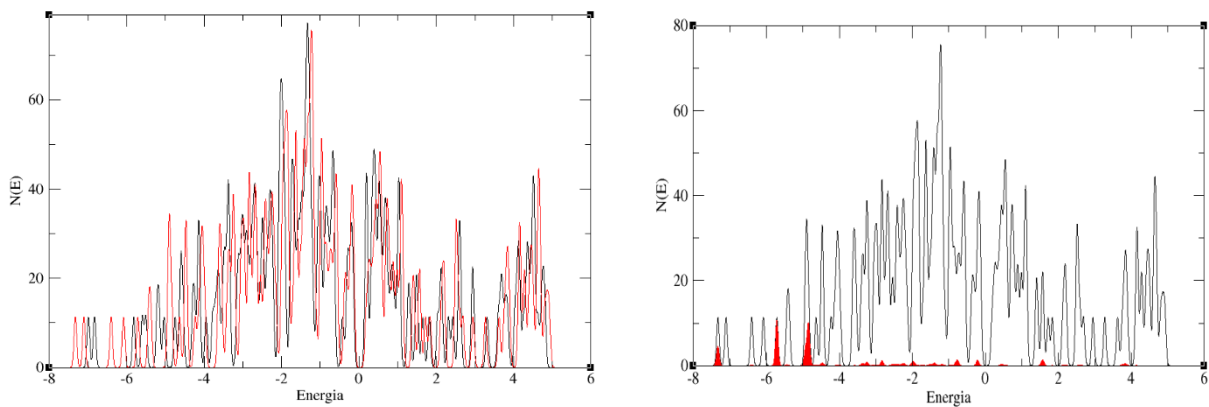
-Densidad estados y proyección:

Con dos moléculas disociadas se puede ver las diferencias entre las densidades de estados del clúster solo y también con una molécula disociada.



Figuras 5.5.2: Comparación de estados Co13 y Co13 con dos moléculas disociadas.

Al estar las dos moléculas disociadas, los átomos del hidrógeno ocupan diferentes lugares, por ello cabe esperar que los orbitales de los electrones estén separados. Usando la comparación de densidades de estados y la proyección también se puede comparar con el clúster de una molécula disociada:

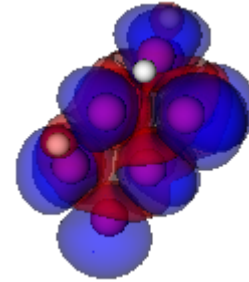
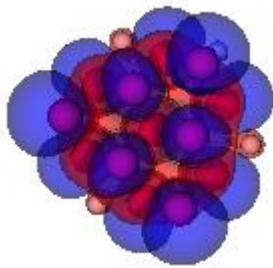


Figuras 5.5.3: Comparación de estados Co13 y Co13 con dos moléculas disociadas

En la primera imagen aparecen nuevos estados debido a los nuevos hidrógenos disociados y a la hibridación con el agregado. Gracias a la proyección se puede ver varios estados característicos de los hidrógenos disociados, y una mayor hibridación, generando enlaces covalentes.

-Densidad de espín:

Con la representación de la diferencia entre la densidad de espín up y la densidad de espín down se puede ver el comportamiento del sistema.

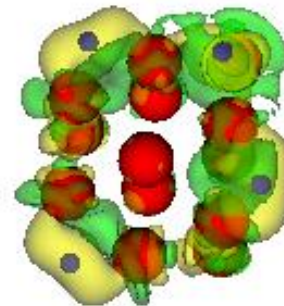
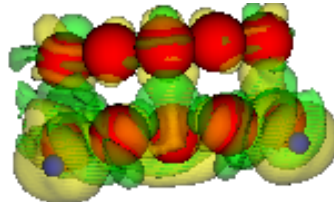
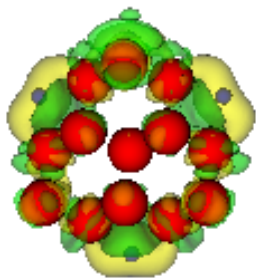


Figuras 5.5.4: Representación de las diferencias de densidades de spin del clúster con dos molécula disociadas.

Se ven zonas mayoritarias con densidad de espín up y zonas entre los átomos con densidad mayoritaria de espín down. La representación de las diferencias de espín muestra que los átomos de hidrógeno no participan en el momento de spin del clúster.

-Densidad electrónica:

Con ayuda de las densidades electrónicas podemos ver el enlace entre los átomos disociados y el clúster. Además de la densidad electrónica en los enlaces también se puede ver un defecto debido a que el sistema se polariza, transportando la carga al enlace.



Figuras 5.5.5: Diferentes perspectivas de las diferencias de las densidades electrónicas de las dos moléculas disociadas.

Las tres figuras muestran diferentes posiciones del sistema y cómo se reparte la carga entre el sistema. Al contrario que con una molécula disociada, aquí hay más zona con defecto de carga, con mayor zona de polarización. Cada átomo de hidrógeno se sitúa en el centro de una región con exceso de densidad electrónica, lo que da lugar a un enlace tipo hidruro. El agregado de trece átomos se encuentra rodeado mayormente por zonas verde, indicado defecto de carga.

En resumen, el comportamiento general encontrado para dos moléculas de hidrógeno absorbido en el cobalto es el siguiente: A) El momento magnético de espín del sistema es $M = 25$ cuando las moléculas de hidrógeno no están disociadas. B) Cuando las moléculas están disociadas su momento de espín es $M = 25$. Desde el punto de vista energético, la situación más estable es cuando las moléculas están disociadas, con una energía de absorción de 2.87 eV, mientras que los hidrógenos

moleculares es de 0.92 eV. La distancia de enlace Co-H en el sistema activo es 1.6 Angstrom, mientras que en el sistema molecular disociado es entre 1.67 y 1.7 Angstrom.

6.-Conclusiones:

Las simulaciones de interacción entre hidrógeno molecular con un clúster de Co demuestran que los resultados de la interacción pueden ser (a) la adsorción de hidrógeno molecular en un estado activo o (b) la disociación de la molécula y la adsorción química de dos átomos de hidrógeno.

La adsorción de H₂ en átomos de Cobalto lleva a la adsorción de los átomos disociados de la molécula., por tener mayor energía de adsorción. Las distancias d (Co-H) son diferentes para los estados activos y los estados disociados: La longitud de enlace Cobalto con el Hidrógeno en la molécula activa es 1.637 Angstrom frente a 1.68 Angstrom en la molécula disociada.

Las simulaciones predicen la formación de estados disociado de H₂ y es razonable esperar una gran cantidad de hidrógeno en forma disociada. La energía de disociación para la molécula de hidrógeno disociada es de 1.47 eV.

Comparando las energías de adsorción cabe esperar una gran cantidad mayor de moléculas disociadas.

Además de una molécula se ha iniciado el estudio de la adsorción de dos moléculas. En el que los resultados preliminares son: la energía de adsorción de 2 moléculas de H₂ es 0.92eV y la energía de adsorción de 2 moléculas disociadas son 2.87eV. En este trabajo se ha podido estudiar el comportamiento de dos moléculas y de dos moléculas disociadas dejando abierto un posible estudio completo añadiendo en él el comportamiento de una molécula y una molécula disociada con el clúster.

7.-Bibliografía:

- Prof. Ursula Röthlisberger “Lecture notes: Introduction to Electronic, Structure Methods”.
- David S.Sholl and Janie A. Steckel, “Density Functional Theory, a practical introduction”.
- S. Lundqvist and N. H. March “Theory of the inhomogeneous electron gas”.
- Robert A. Evaresto “Quantum Chemistry of Solids”
- Julio A. Alonso “Structure and properties of atomic nanoclusters”.
- Perdew, J. P.; Wang, Y. Phys. Rev. B 1992, 45, 13224.
- Cabria, L; López, M. J.; Alonso, J.A. “Adsorption and Dissociation of Molecular Hydrogen on Palladium Cluster Supported on Graphene”

Apéndice:

- Figura 3.2.1 Pseudopotenciales: Ilustración de un potencial efectivo.
- Figura 5.1.1: Ilustración a modo de ejemplo de la búsqueda de la estructura que tiene energía más estable.
- Figuras 5.1.2: Diferentes estructuras del agregados de 13 átomos.
- Figura 5.1.3: Densidad de estados electrónicos del clúster de 13 átomos de Cobalto.
- Figuras 5.1.4: Representación de las diferencias de densidades de spin del clúster. Azul $\Delta\rho > 0$ Rojo $\Delta\rho < 0$.
- Figuras 5.2.1: Representación de las diferentes posiciones más estables de una molécula de hidrógeno.
- Figuras 5.2.2: Figuras 5.2.2: Comparación de estados Co13 y Co13 con molécula y la proyección orbital del hidrógeno. Color rojo la suma de la densidad de estados electrónicos del clúster con molécula activa de la parte de espín up más la parte del espín down.
- Figuras 5.2.3: Representación de las diferencias de densidades de spin del clúster con una molécula activa.
- Figuras 5.2.4: Diferentes perspectivas de las diferencias de las densidades electrónicas del clúster con la molécula activa.
- Figuras 5.3.1: Representación de las diferentes posiciones más estables de una molécula de hidrógeno disociada.
- Figura 5.3.2: Proyección de los orbitales moleculares en la densidad de estados electrónicos del sistema: clúster más molécula disociada.
- Figuras 5.3.3: Representación de las diferencias de densidades de spin del clúster con una molécula disociada.
- Figuras 5.3.4: Diferentes perspectivas de las diferencias de las densidades electrónicas del clúster con la molécula disociada.
- Figuras 5.5.1: Representación de las diferentes posiciones más estables de dos moléculas de hidrógeno 0.92 eV y 0.87 eV.
- Figuras 5.4.2: Comparación de estados Co13 y Co13 con dos moléculas
- Figuras 5.4.3: Comparación de estados Co13 y Co13 con dos moléculas.
- Figuras 5.4.4: Representación de las diferencias de densidades de spin del clúster con dos moléculas.
- Figuras 5.4.5: Diferentes perspectivas de las diferencias de las densidades electrónicas de las dos moléculas.
- Figuras 5.5.1: Representación de las diferentes posiciones más estables de dos moléculas de hidrógeno disociadas. Primera imagen 2.48 eV, segunda imagen 2.87 eV.
- Figuras 5.5.2: Comparación de estados Co13 y Co13 con dos moléculas disociadas.
- Figuras 5.5.3: Comparación de estados Co13 y Co13 con dos moléculas disociadas.
- Figuras 5.5.4: Representación de las diferencias de densidades de spin del clúster con dos molécula disociadas.
- Figuras 5.5.5: Diferentes perspectivas de las diferencias de las densidades electrónicas de las dos moléculas disociadas.