



**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Física

**Estudio comparativo de la adsorción y disociación de hidrógeno en  
nanopartículas de distintos metales de transición:  
Aplicaciones en almacenamiento de hidrógeno y en pilas de  
combustible**

*Autor: Diego Marcos Martínez*

*Tutor/es: María José López Santodomingo*

*Julio Alfonso Alonso Martín*



# Agradecimientos y dedicatorias

En primer lugar quiero agradecer a María José y a Julio Alfonso todo el tiempo que han dedicado en guiarme y enseñarme todo lo necesario para realizar este trabajo.

Tengo que agradecer a todas aquellas personas que se encuentran a mi lado a diario, que me apoyan y que consiguen que me sienta feliz y orgulloso de hacer lo que hago, siempre impulsándome hacia adelante. Todas y cada una de ellas forman mi familia y es lo máspreciado que tengo. Mis padres, mis abuelos, Elvira, mis amigos... Mi trabajo es suyo, les pertenece.

Es para mi necesario acordarme de todas las personas que en algún momento han depositado su confianza en mí, aquellas que me han enseñado y me han permitido llegar hasta este momento. De igual manera, siento necesario acordarme de todas las personas que quieren y no pueden, todas aquellas personas que no han tenido ni tienen la oportunidad de formarse, de aprender lo que les apasiona o demostrar lo que valen. Utilizar hidrógeno como fuente de energía es sin duda sinónimo de prosperidad, sostenibilidad pero sobre todo futuro. Un futuro que esperamos no se encuentre demasiado lejano. Un futuro en el que una sociedad más justa y más igual sea posible. El seguir aprendiendo, seguir trabajando solo tiene sentido si es en pos de ese futuro que necesitamos y merecemos.

# Resumen

La búsqueda de fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles sitúa al hidrógeno como un importante candidato a ser la fuente de energía del futuro. Una forma de almacenarlo consiste en utilizar materiales porosos de carbono. La capacidad de almacenamiento de estos materiales se ve aumentada si se dopa con nanopartículas metálicas.

El objetivo este Trabajo de Fin de Grado es el estudio teórico y computacional de los procesos de adsorción de hidrógeno (tanto en su forma molecular como en su forma disociada) por parte de las nanopartículas metálicas de seis átomos de varios metales del periodo 4 y del bloque 3d.

Para hallar la estructura electrónica y la energía del estado fundamental de los sistemas estudiados se emplea el método de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

# Abstract

The search for alternative energy sources to fossil fuels places hydrogen as an important candidate to be the energy source of the future. One way to store it is to use porous carbon materials. The storage capacity of these materials is increased if they are doped with metallic nanoparticles.

The objective of this End of Degree Project is the theoretical and computational study of the processes of hydrogen adsorption (both in its molecular form and in its dissociated form) by the metallic nanoparticles of six atoms of various metals of period 4 and block 3d.

In order to find the electronic structure and the energy of the fundamental state of the systems studied, the Functional Theory of Density method is used.

# Índice general

<b>1. Motivación del trabajo</b>	<b>5</b>
1.1. Contextualización histórica del problema.	5
1.2. El hidrógeno como fuente de energía	7
1.2.1. Tratamiento del hidrógeno	7
1.3. Nanopartículas	9
1.4. Objetivo	9
<b>2. Metodología utilizada</b>	<b>11</b>
2.1. Teoría del Funcional de la Densidad, DFT	11
2.2. La ecuación de Schrödinger	12
2.3. Problema de muchos cuerpos	12
2.3.1. Aproximación de Born-Oppenheimer.	12
2.3.2. Densidad electrónica	13
2.4. El funcional universal de la densidad	13
2.5. El método Kohn-Sham	14
2.5.1. Las ecuaciones de Kohn-Sham.	15
2.5.2. Aproximaciones para el funcional $E_{xc}$	16
2.5.3. Pseudopotenciales	16
2.6. Trabajo en el espacio recíproco.	17
2.7. Software utilizado	17
<b>3. Resultados</b>	<b>19</b>
3.1. Cálculo de resultados	19
3.2. Análisis de los resultados	20
3.2.1. Energía de adsorción	20
3.2.2. Diferencia de densidades electrónicas	20
3.2.3. Diferencia de densidades de espín	20
3.2.4. Densidad de estados	21
3.3. Resultados de las simulaciones	21
3.3.1. Manganeso	21
3.3.2. Hierro	29
3.3.3. Cromo	32
3.4. Resultados facilitados por el Grupo de Física de Nanoestructuras de la UVa	39
3.5. Recopilación de los resultados y comparación	43
3.6. Conclusiones	45



# Capítulo 1

## Motivación del trabajo

### 1.1. Contextualización histórica del problema.

Durante la segunda mitad del siglo XVIII tuvo lugar la revolución industrial (la cual se extendió hasta la primera mitad del siglo XIX) dando paso al mayor conjunto de transformaciones económicas, sociales y tecnológicas de la historia de la humanidad desde el Neolítico. Este cambio sin precedentes desplazó a la madera (que hasta entonces había sido la principal fuente de energía) para establecer en su lugar al carbón. Este lideró el crecimiento industrial hasta mediados del siglo XX, cuando fue relevado por otro combustible fósil, a saber, el petróleo.

Actualmente continúa siendo la principal fuente de energía, así como una de las principales materias primas empleada en la elaboración de materiales plásticos. Además de ser una fuente de energía no renovable y haber sido el origen de conflictos geopolíticos (pues sus yacimientos se encuentran en zonas muy localizadas del planeta), la combustión de sus derivados genera como productos residuales partículas de dióxido de carbono  $CO_2$ , óxidos de azufre  $SO_x$  y óxidos nitrosos  $NO_x$  entre otros. Estas partículas contribuyen a la alteración del efecto invernadero <sup>1</sup>, así como a la precipitación en forma de lluvia ácida<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup>El efecto invernadero es la capacidad de la atmósfera terrestre para retener el calor que emite la superficie de la Tierra. Cuando esta se calienta emite radiación infrarroja cuya frecuencia es capaz de activar los modos normales de vibración de algunos gases de la atmósfera. Posteriormente las moléculas al desexcitarse emiten fotones de radiación infrarroja, devolviendo la energía a la superficie terrestre.

<sup>2</sup>Los óxidos de azufre y nitrógeno reaccionan con los gases de la atmósfera y precipitan en forma de ácidos (sulfúrico y nítrico) que aumentan la acidificación del agua. Esto causa enormes daños en la vegetación, contamina el agua y corroe edificios y estructuras metálicas.

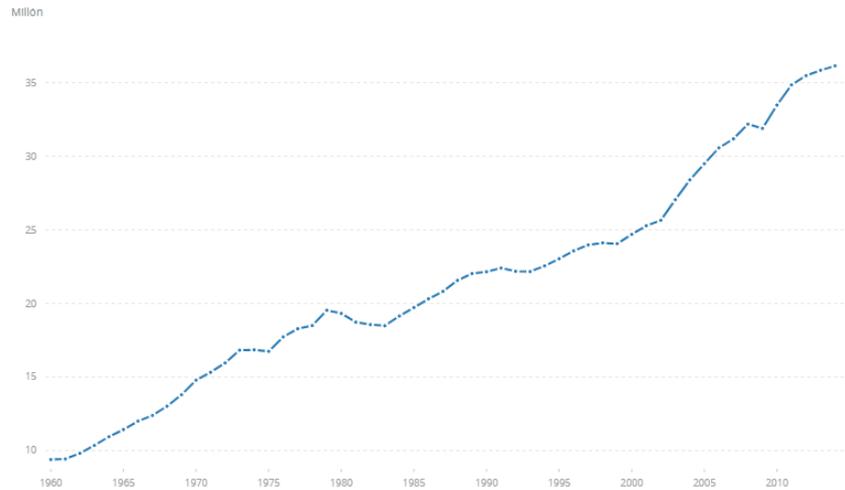


Figura 1.1: Aumento de las emisiones de  $CO_2$  en kilo toneladas. Fuente: Centro de Análisis de Información sobre Dióxido de Carbono, División de Ciencias Ambientales del Laboratorio Nacional de Oak Ridge (Tenese, EEUU) (2014). Recuperado de <https://datos.bancomundial.org>

El aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero (**Figura 1.1**) ha aumentado la temperatura global aproximadamente  $0.85^\circ$ . Este aumento conlleva una serie de repercusiones: calor extremo (la ola de calor que sufrió Europa en el verano de 2003 registró un exceso de mortalidad de 70 000 defunciones (9)), un aumento de los desastres naturales relacionados con la meteorología, o un favorecimiento de la distribución de enfermedades transmitidas por el agua o por insectos.

El mundo entero busca soluciones que frenen el problema del cambio climático. Una de ellas pasa por encontrar fuentes de energía renovables que sean capaces de eliminar la dependencia que se tiene de los combustibles fósiles. El hidrógeno se presenta como uno de las mejores alternativas a este respecto. Su aprovechamiento se encuentra actualmente en progreso y aún es necesario aumentar su rendimiento. El uso de hidrógeno como fuente de energía es sinónimo de innovación y sostenibilidad.

## 1.2. El hidrógeno como fuente de energía

El hidrógeno presenta la relación de energía/masa más alta de entre todos los combustibles: 120 MJ/kg. La gasolina, por ejemplo, presenta una relación de 44 MJ/kg. Sin embargo, es necesario un volumen de hidrógeno cuatro veces mayor si se desea conseguir una cierta cantidad de energía. Esto se debe a su baja densidad a temperatura ambiente, la cual lleva a que su energía en unidades de volumen sea 8 MJ/L frente a 32 MJ/L de la gasolina. Debido a esto, el principal problema del hidrógeno como fuente de energía alternativa se encuentra en el desarrollo de métodos de almacenamiento avanzados con potencial para una mayor densidad de energía.

### 1.2.1. Tratamiento del hidrógeno

A continuación se describen las tres fases implicadas en el proceso del aprovechamiento del hidrógeno como fuente de energía: la producción, el almacenamiento y sus aplicaciones.

#### Producción del hidrógeno

Existen distintas formas de obtener hidrógeno: a partir de hidrocarburos (mediante el reformado de metano  $CH_4$ ) o biomasa celulósica se puede obtener  $H_2$  mediante procesos termoquímicos; también existen procesos fotoquímicos en los cuales se produce hidrógeno en la disociación del agua sobre semiconductores utilizando luz solar; o mediante sistemas biológicos (por ejemplo, el alga verde *Scenedesmus*), los cuales son capaces de romper la molécula de agua en sus componentes ( $H_2$  y  $O_2$ ) cuando son iluminados con luz visible o cuando son sometidos a condiciones anaerobias y en ausencia de luz.

#### Almacenamiento del hidrógeno.

Actualmente existen diferentes modos de almacenar el hidrógeno. El principal objetivo es desarrollar un modo de almacenamiento ligero y compacto.

En fase gaseosa el  $H_2$  es almacenado en depósitos de alta presión (700 bar). El principal problema es el peso de los depósitos, por lo que la investigación se centra en el desarrollo de tanques ligeros a base de materiales compuestos.

Existen métodos de almacenamiento del hidrógeno en estado líquido, lo cual implica mantener el hidrógeno a una temperatura de  $-253^\circ\text{C}$ . Además se necesitan depósitos fuertemente aislados para mantener la temperatura criogénica. Esto supone un enorme coste energético si se quiere mantener almacenado durante largos periodos de tiempo.

Un tercer método (que pese a ser el menos usado es de los que actualmente más se está estudiando) es el almacenamiento en materiales de estado sólido. Este modo destaca entre el resto debido a que el almacenamiento puede llevarse a cabo en condiciones ambientales de presión y temperatura. Los materiales sólidos que se han estudiado son hidruros metálicos, materiales orgánicos y materiales de carbono. Los materiales porosos de carbono presentan grandes ventajas debido a su relación superficie-volumen y a su fuerte interacción con el hidrógeno. Se ha comprobado que la capacidad de adsorción de hidrógeno por parte de estos materiales incrementa si son dopados con nanopartículas metálicas. La nanopartícula metálica puede ser introducida en los defectos del material, por ejemplo, en sus vacantes. Actúa como catalizador, adsorbiendo el hidrógeno ya sea en forma molecular o atómica, para después difundirlo hacia la estructura de carbono donde se almacena.

#### Aplicaciones del hidrógeno

Una vez almacenado es posible utilizar al hidrógeno como fuente de energía. Un método para ello es la pila de combustible. La pila de combustible produce electricidad de una fuente externa de combustible y de un agente oxidante. Consta de un ánodo, un cátodo y un electrolito.

El combustible (en este caso el hidrógeno) se suministra al ánodo, donde es separado en protones y electrones. Los electrones (a través de un circuito externo) se dirigen al cátodo. De esta manera se obtiene la corriente

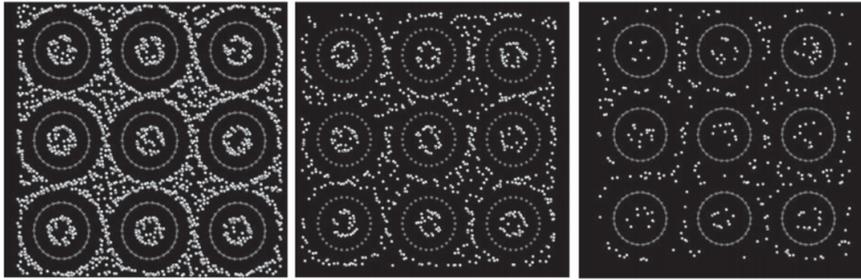


Figura 1.2: Almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono. Imágenes tomadas en el conjunto Gran canónico de una simulación Monte Carlo con presiones por debajo de 100 Bar y temperaturas 77 K (izquierda), 175 K (medio) y 293 K (derecha). Fuente: G.E.Froudakis (2011) *Hydrogen storage in nanotubes & nanostructures*.

eléctrica deseada. Los protones se mueven a través del electrolito hacia el cátodo. En el cátodo se suministra aire. Allí los protones que llegan a través del electrolito se unen con el oxígeno produciendo agua y calor.

El proceso electroquímico que tiene lugar es de alta eficiencia y causa un mínimo impacto ambiental. Puesto que la obtención de energía en las pilas de combustible no tiene lugar ningún proceso térmico o mecánico intermedio, el rendimiento de estos dispositivos no se encuentra limitado por la eficiencia del Ciclo de *Carnot*. La eficiencia energética de una pila de combustible está entre 46-60 % frente a la eficiencia de una máquina térmica que oscila entre el 20-25 %.

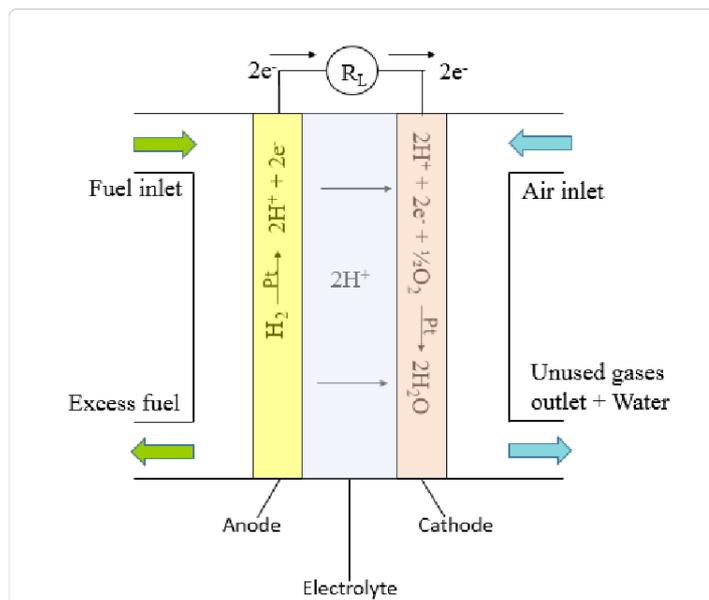


Figura 1.3: Fuente: G. Slaughter.(2015). *Enzymatic Glucose Biofuel Cell and its Application*. Recuperado de <https://www.researchgate.net>.

### 1.3. Nanopartículas

Una nanopartícula es una partícula cuyas tres dimensiones se encuentran en escalas nanométricas. Esta condición hace que las nanopartículas estén constituidas por un número reducido de átomos, entre unos pocos (nanoclústers) y varios miles (nanopolvos). Actualmente se están estudiando intensamente debido a una amplia variedad de posibles aplicaciones en campos como la biomedicina, la óptica o la electrónica. Debido a su tamaño presentan ciertas propiedades que no se dan a escala macroscópica. Esto se conoce como el *quantum size effect* o efecto cuántico del tamaño. Puesto que sus dimensiones son del orden de la longitud de onda asociada a los electrones presentes, se dan propiedades únicas que las hacen realmente interesantes. Se tiene, por ejemplo, la cuantización de los niveles de energía frente al espectro energético continuo de un sólido o la gran relación superficie-volumen (relacionada con el tamaño y número de átomos), que hace que las nanopartículas sean altamente reactivas y puedan ser utilizadas como catalizadores.

En este trabajo se estudiará la acción de nanopartículas metálicas en la labor de adsorber hidrógeno en forma atómica y forma molecular.

### 1.4. Objetivo

En este Trabajo de Fin de Grado se tiene como objetivo el estudio teórico y computacional de la interacción del hidrógeno disociado  $H + H$  y el hidrógeno molecular  $H_2$  sobre nanopartículas metálicas libres de distintos metales del periodo 4 de la tabla periódica, con estructura  $3d$  en su última capa. Se pretende determinar la energía de adsorción del hidrógeno de las nanopartículas metálicas, tanto para la vía molecular como la disociativa, a fin de comparar estas energías entre los distintos metales.



## Capítulo 2

# Metodología utilizada

En ese capítulo se expone la metodología empleada para el cálculo de las estructuras con hidrógeno adherido más estables, así como su energía asociada. Para ello se parte del nivel más fundamental del problema : *La resolución de la ecuación de Schrödinger para el caso de un sistema de muchos cuerpos* y se avanza hasta llegar al sistema de ecuaciones diferenciales acopladas cuya resolución tiene por objeto la **Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)**: Las ecuaciones de Kohn-Sham.

### 2.1. Teoría del Funcional de la Densidad, DFT

La DFT es un procedimiento variacional aplicado a sistemas cuánticos de muchos cuerpos que permite, de una manera alternativa a la resolución de la ecuación de Schrödinger, estudiar la estructura electrónica de dichos sistemas. Permite realizar simulaciones de átomos, moléculas, agregados atómicos y sólidos con una alta precisión y unos costes computacionales no excesivamente altos. Debido a esto, actualmente es una de las herramientas más usadas en disciplinas como la Física, la Química, la Física de la Materia condensada o la Nanotecnología.

La DFT fue desarrollada durante la década de 1960 por Pierre Hohenberg, Walter Kohn y Lu Sham, quienes establecieron el formalismo teórico sobre el que se sustenta el método usado actualmente.

En este método la densidad electrónica es considerada como magnitud fundamental en lugar de la función de onda de  $N$  electrones. De este modo se reduce el número de coordenadas de  $3N$  espaciales (más el spín), de la ecuación de Schrödinger, a 3 (más el spín). Por otro lado, también se elimina la necesidad de antisimetrizar<sup>1</sup> la función de onda total del sistema de  $N$  electrones. Esto hace que el coste computacional de la DFT sea mucho menor que la de otros métodos, como el método Hartree-Fock, que necesita hallar la función de onda de cada electrón.

En los siguientes apartados se expone, de manera simplificada, un desarrollo del método de la DFT, definiendo el funcional universal de la densidad, las ecuaciones de Kohn-Sham, las aproximaciones empleadas y los pseudopotenciales.

---

<sup>1</sup>Los electrones son fermiones, partículas que siguen la *Estadística de Fermi-Dirac*. Estas partículas deben cumplir el *Principio de exclusión de Pauli*, lo cual obliga que a la función de onda total de un conjunto de fermiones sea antisimétrica.

## 2.2. La ecuación de Schrödinger

Los sistemas nanométricos, como por ejemplo los átomos o las moléculas, presentan un comportamiento cuántico. Esto significa que su comportamiento no puede ser descrito mediante las leyes de la mecánica clásica.

El estudio de las propiedades de estos sistemas tiene lugar por medio de la resolución de la ecuación de Schrödinger, ecuación principal de la Mecánica Cuántica. Su forma más general es  $H\Psi_n = E_n\Psi_n$ , donde  $H$  es el operador Hamiltoniano, cuya definición depende de las condiciones físicas del sistema que se quiere describir,  $\Psi_n$  representa una solución a la ecuación, es decir, un posible estado del sistema bajo las condiciones descritas. Se encuentra asociado al auto valor  $E_n$  el cual es un número real y representa la energía del sistema asociado al estado  $\Psi_n$ . Se denomina estado fundamental al estado estacionario asociado a la energía más baja  $E_0$  que sea solución de la ecuación de Schrödinger.

## 2.3. Problema de muchos cuerpos

Se considera un sistema formado por  $M$  átomos con un total de  $N$  electrones. Si se pretende describir dicho sistema es necesario tener en cuenta las distintas interacciones que se dan entre los subsistemas que lo forman. Estas interacciones, de carácter Coulombiano, son las siguientes:

Repulsión entre electrones  $V_{ee}$ , repulsión entre núcleos  $V_{nn}$  y atracción entre núcleos y electrones  $V_{ne}$ .

Para un sistema así, la función de onda que satisface la ecuación de Schrödinger ha de ser función de las coordenadas electrónicas y de las nucleares  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ . Tal como se plantea el problema es imposible resolver de manera exacta el Hamiltoniano de un sistema así, por lo que es necesario tener en cuenta algunas consideraciones que simplifiquen el Hamiltoniano y con ello la labor de resolución del problema.

### 2.3.1. Aproximación de Born-Oppenheimer.

La masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones. Esto da lugar a que la respuesta de los electrones a un cambio en la configuración nuclear sea mucho más rápida que la de los propios núcleos. En primera aproximación se puede concebir como una respuesta casi instantánea a la configuración nuclear dada por  $(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)^2$ . De esta manera, los núcleos experimentan a los electrones como si fueran una nube de carga, mientras que los electrones sienten a los núcleos como si estos se encontraran estáticos.

Esto permite desacoplar la dinámica de los dos subsistemas y estudiarlos por separado. De esta manera se consigue escribir el hamiltoniano electrónico como la suma de la energía cinética más la potencial (estando esta compuesta por la energía potencial debido a los núcleos y al resto de electrones) más un término perturbativo correspondiente a la energía cinética de los núcleos (muy pequeña debido a su velocidad). La expresión del hamiltoniano<sup>3</sup> electrónico es la siguiente:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}. \quad (2.1)$$

Los estados estacionarios electrónicos  $\Psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$  son spin-orbitales: Una función de las coordenadas espaciales-spin  $\mathbf{q}_i = (\mathbf{r}_i \chi_i)$  (siendo  $\mathbf{r}_i$  el vector posición del electrón  $i$  y  $\chi_i$  el estado up o down del spin electrónico). Los estados estacionarios están normalizados y son funciones antisimétricas.

<sup>2</sup>La configuración nuclear dada por  $(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$  pasará a ser una serie de parámetros en la función de onda electrónica

<sup>3</sup>Expresado en unidades atómicas a fin de simplificarlo. En ellas se normaliza a 1 las siguientes magnitudes: masa en reposo del electrón  $m_e$ , carga elemental  $e$ , constante de Planck  $\hbar$ , constante de Coulomb  $1/(4\pi\epsilon_0)$

### 2.3.2. Densidad electrónica

Aunque la resolución de la ecuación de Schrödinger se antoje como el problema fundamental de la mecánica cuántica, es necesario señalar que la función de onda para un conjunto dado de coordenadas no puede ser observado directamente. Una cantidad que en un principio puede ser medida es la probabilidad de que  $N$  electrones se encuentren en una serie de coordenadas  $\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N$ . Esta probabilidad se expresa como el producto escalar de la función de onda electrónica  $\Psi^*\Psi$ .

La densidad electrónica es la magnitud fundamental empleada en la DFT. Es un observable y puede ser medido experimentalmente<sup>4</sup>. Se expresa de la forma

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)|^2 d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N. \quad (2.2)$$

## 2.4. El funcional universal de la densidad

La energía asociada a un estado  $\Psi$  es un funcional<sup>5</sup>.

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.3)$$

El teorema variacional asegura que la energía del estado fundamental  $E_0$  se obtiene minimizando el funcional  $E[\Psi]$ .

La DFT se construye sobre dos teoremas matemáticos fundamentales demostrados por Kohn y Hohenberg. Estos teoremas se centran en los funcionales anteriormente definidos.

**Teorema 1 (Primer teorema de Hohenberg-Kohn)** *La energía del estado fundamental de la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica.*

El teorema establece que la densidad electrónica del estado fundamental  $n(\mathbf{r})$  determina unívocamente las propiedades, incluidas la energía y la función de onda, del estado fundamental del sistema. Esto significa que la relación (2.2) entre la función de onda del estado fundamental y la densidad electrónica del estado fundamental se puede invertir.

De esta manera la función de onda del estado fundamental y el potencial son funcionales de la densidad electrónica del estado fundamental.

El funcional de la energía puede descomponerse en el **funcional universal de la densidad** y el funcional del potencial externo.

$$E[n] = F[n] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.4)$$

donde el funcional universal de la densidad se expresa

$$F[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi[n] \rangle. \quad (2.5)$$

**Teorema 2 (Segundo teorema de Hohenberg-Kohn)** *La densidad electrónica que minimiza el funcional de la energía es la densidad electrónica correspondiente al estado fundamental, correspondiente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger.*

Por lo tanto, si se conociera la forma del funcional  $F[n]$  sería posible resolver la ecuación de Schrödinger de manera exacta. Además, debido a su carácter universal, su aplicación no dependería del sistema, valiendo para todos por igual.

Sin embargo, los *Teoremas de Hohenberg-Kohn* aseguran la existencia de un único funcional de la densidad electrónica pero no aportan información acerca de la forma exacta del funcional.

<sup>4</sup>Por ejemplo, mediante difracción de rayos X

<sup>5</sup>Un funcional puede ser definido como una función que toma como argumento funciones.

## 2.5. El método Kohn-Sham

El problema de encontrar la expresión del funcional  $F[n]$  fue resuelto por Kohn y Sham empleando un sistema de  $N$  electrones no interactuantes<sup>6</sup> cuyas funciones propias son los orbitales  $\phi_i(\mathbf{r})$  de Kohn-Sham.

En este sistema la densidad electrónica se expresa

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.6)$$

de manera que el término de interacción con el potencial externo es

$$\int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d = \sum_{i=1}^N \int \phi_i(\mathbf{r})V(\mathbf{r})\phi_i^*(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$

El funcional  $F[n]$  puede descomponerse en una parte cinética y otra parte que recoge la interacción entre los electrones.

$$F[n] = T_s[n] + E_{Hxc}[n], \quad (2.8)$$

siendo  $T[n]$  el funcional de la energía cinética<sup>7</sup>. Puede expresarse como

$$T[n] = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.9)$$

Por otro lado, el funcional  $E_{Hxc}[n]$  se puede descomponer como

$$E_{Hxc}[n] = E_H[n] + E_{xc}[n], \quad (2.10)$$

donde  $E_H[n]$  es el funcional de energía de Hartree. Este término representa la interacción coulombiana entre electrones. Se expresa

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (2.11)$$

El término  $E_{xc}[n]$  es el funcional de energía de intercambio-correlación. Este término incluye todos los efectos mecánico cuánticos no incluidos en el resto de términos. La forma explícita del funcional de intercambio-correlación es desconocida. Si la forma de  $E_{xc}[n]$  fuera conocido, el método Kohn-Sham podría dar con la energía exacta del sistema.

<sup>6</sup>En un sistema así la función de onda electrónica  $\Psi$  se expresa como producto de los orbitales de cada electrón individual:  $\Psi = \phi_1(\mathbf{r})\phi_2(\mathbf{r})\dots\phi_N(\mathbf{r})$ . Esto se conoce como producto de Hartree.

<sup>7</sup>Es necesario recordar que el funcional  $T_s$  representa la energía cinética de un sistema de partículas no interactuantes y por lo tanto no es la verdadera energía cinética del sistema.

### 2.5.1. Las ecuaciones de Kohn-Sham.

El funcional de la energía  $E[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  se expresa

$$\sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n]. \quad (2.12)$$

Se aplica el cálculo variacional buscando la condición que deben satisfacer los orbitales  $\phi_i$  para minimizar el funcional de la energía  $E[n]$ . Se exige que los orbitales de Kohn-Sham satisfagan la condición de ortonormalidad  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ . Las ecuaciones resultantes se denominan **Ecuaciones de Kohn-Sham**.

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.13)$$

donde los potenciales que aparecen se definen como el funcional derivado del término de energía correspondiente con respecto a la densidad  $n(\mathbf{r})$ , i.e.  $V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}$ . Como potencial externo  $V(\mathbf{r})$  se toma el potencial de interacción núcleo-electrón.

Las ecuaciones de Kohn-Sham(2.13) son un conjunto de ecuaciones acopladas cuyas soluciones son los orbitales de Kohn-Sham  $\phi_i$  y las energías de estos orbitales  $\varepsilon_i$ .

La resolución de estas ecuaciones tiene lugar de forma autoconsistente, ya que se necesita definir los potenciales de Hartree e intercambio-correlación. Sin embargo, estas definiciones dependen de la densidad electrónica y, para encontrar la densidad electrónica, dada por la ecuación (2.2), es necesario conocer los orbitales de Kohn-Sham, que son las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham.

La principal diferencia entre las ecuaciones de Kohn-Sham (2.13) y la ecuación de Schrödinger completa, con hamiltoniano (2.1) es que en las ecuaciones de Kohn-Sham se pierden los sumatorios. Esto es debido a que las soluciones KS son funciones de onda de electrones independientes que únicamente dependen de las tres variables espaciales.

Puesto que no se conoce la forma explícita de  $E_{xc}$  es necesario, para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, emplear una aproximación para definir el funcional de energía de intercambio-correlación.

### 2.5.2. Aproximaciones para el funcional $E_{xc}$

Un caso en el que el funcional puede ser derivado exactamente es el de un gas de electrones uniforme en el cual los electrones no interactúan entre sí. En esta situación, la densidad electrónica es constante en todos los puntos del espacio. Los sistemas físicos reales son inhomogéneos e interaccionantes, por lo que la comparación de la energía de correlación de materiales reales con la de un gas de electrones uniforme podría parecer limitada debido a las variaciones de la densidad electrónica.

Para solventar esto se aplica la **Aproximación de Densidad Local** (LDA) la cual se basa en considerar que la energía de intercambio y correlación en cada punto depende únicamente de la densidad en ese punto. Por tanto, la LDA aproxima la energía de intercambio y correlación por partícula de un sistema físico en cada punto (con densidad  $n(\mathbf{r})$ ) por la correspondiente energía de un gas de electrones uniforme y con densidad electrónica constante igual a la densidad  $n(\mathbf{r})$ .

El potencial bajo esta aproximación se define

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \int n(\mathbf{r}) V_{xc}^{unif}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.14)$$

El siguiente paso a la LDA es la **Aproximación de Gradiente Generalizado** (GGA). La GGA considera, al igual que la LDA, la información de la densidad  $n(\mathbf{r})$  en un cierto punto del espacio  $\mathbf{r}$  y, considera a mayores, el efecto del gradiente de dicha densidad  $\nabla n(\mathbf{r})$ , de manera que tiene en cuenta la inhomogeneidad de la densidad electrónica de los sistemas físicos reales.

El potencial de intercambio-correlación bajo esta aproximación se define

$$V_{xc}^{GGA}(\mathbf{r}) = \int \Gamma(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.15)$$

donde  $\Gamma$  es una función que usa el valor de la densidad  $n(\mathbf{r})$  y su gradiente  $\nabla n(\mathbf{r})$ . De esta manera se consigue una mejor aproximación.

Debido a que hay muchas maneras de incluir la información del gradiente de la densidad electrónica en el funcional  $E_{xc}^{GGA}[n]$ , hay una gran cantidad de funcionales GGA distintos. Uno de los más ampliamente utilizados y que, particularmente usa el software empleado, es el funcional de intercambio-correlación de Perdew-Wang (PW91). Este funcional se fundamenta en la idea de que cada electrón genera a su alrededor un hueco de densidad electrónica. La repulsión coulombiana entre las cargas da la contribución de correlación al hueco mientras que la contribución de intercambio se da debido al Principio de exclusión de Pauli. La GGA es la aproximación que emplea el software utilizado para encontrar las estructuras electrónicas y la energía del estado fundamental de las distintas estructuras estudiadas en este TFG.

### 2.5.3. Pseudopotenciales

Desde el punto de vista electrónico, un átomo presenta dos tipos de electrones: Los electrones *de valencia* y los electrones *de core*.

Los electrones de valencia son aquellos que se encuentran en la capa más externa del átomo, es decir, la de mayor energía. Son los responsables de la interacción entre los átomos, dando lugar a los enlaces atómicos. Por otro lado, los electrones del *core* son aquellos que se encuentran fuertemente ligados al núcleo, en las capas electrónicas llenas. Debido a esto mantienen prácticamente los niveles de energía y funciones de onda del átomo aislado. No cambian con la interacción atómica. Esto da lugar a un apantallamiento de la carga nuclear que será experimentado por los electrones de *valencia*.

Por tanto, la contribución de los electrones internos y del núcleo fuera de la región de *core* se describe mediante un potencial efectivo o *pseudopotencial*, el cual experimentan los electrones de valencia en vez del potencial debido a la carga nuclear real (*all electron*).

Esto hace que los electrones de *valencia* se representen por *pseudofunciones de onda* en lugar de funciones de onda comunes. Las *pseudofunciones de onda* y el *pseudopotencial* describen correctamente el comportamiento real del sistema en la zona fuera del *core*. Las *pseudofunciones de onda* no presentan nodos en la

zona de *core*, sino que se atenúan suavemente, pero su probabilidad en esa región es la misma que para la función de onda sin el *pseudopotencial*, debido a la conservación de la norma.

Existen unos *pseudopotenciales ultrasoft* que no conservan la norma. Empleando estos *pseudopotenciales ultrasoft* se reduce el coste computacional del cálculo al reducir el tamaño de la base ya que la expansión de la *pseudofunción de onda* en dicha base se puede truncar a una menor energía .

## 2.6. Trabajo en el espacio recíproco.

Como se ha indicado, las *pseudofunciones de onda* no presentan nodos, lo cual permite (en un análisis de Fourier) describirlas con un número mucho menor de modos de Fourier. Esto hace que sea útil emplear bases de ondas planas en el espacio real, de vector reticular  $\mathbf{a}$ . Ante esta situación, se utiliza el método de las *superceldas*, el cual considera el clúster que vamos a estudiar en una red periódica con un parámetro de red lo suficientemente grande como para que no haya interacción posible entre los clústers de distintas celdas. Haciendo uso de la transformada rápida de Fourier (FFT) se pasa a operar en el espacio recíproco, en el cual se resuelve el problema para todos los valores de  $k_i$ , siendo  $\mathbf{k}$  el vector característico del espacio recíproco. Este vector cumple la condición  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a} = 2\pi N$ , con  $N \in \mathbb{Z}$ .

Teniendo en cuenta esta relación, para valores altos del parámetro de red  $\mathbf{a}$  se tendrá que las componentes  $k_i$  necesariamente serán pequeñas, de manera que forman un continuo y la primera zona de Brillouin también es muy pequeña.

Debido a que el vector del espacio recíproco se relaciona con la energía a través de la relación de dispersión  $E(\mathbf{k})$ , lo que se tiene es una serie de bandas de energía con poca dispersión. Es por ello que es posible hallar la energía del cluster resolviendo el problema no para todos los  $k_i$ , sino para un número reducido de ellos.

## 2.7. Software utilizado

Los cálculos computacionales se han llevado a cabo mediante el software DACAPO en el clúster LARISA, empleado por el Grupo de Física de Nanoestructuras de la Universidad de Valladolid.

El programa DACAPO es un programa de simulaciones fundamentado en la DFT. Utiliza una base de ondas planas y *pseudopotenciales ultrasoft de Vanderbilt*. También usa la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA), mediante el potencial de intercambio-correlación PW91.

Las ecuaciones de Kohn-Sham son resueltas de forma autoconsistente por el programa. Para ellos es necesario introducir como *input* las posiciones y los momentos magnéticos de spin de los átomos que constituyen el cluster. El programa devuelve como *output* la geometría, la energía y el momento magnético de spin de la estructura de mínima energía. A esta estructura de mínima energía se le llama *estructura relajada*.

Las simulaciones se realizan en condiciones de temperatura de 0.005K. La temperatura tomada es tan baja puesto que cuanto más cercana sea la temperatura al cero absoluto, más abrupta es la distribución de los estados electrónicos (siguiendo el principio de exclusión de Fermi y la regla de ocupación de los estados en orden creciente de energía) lo cual asegura que la ocupación de los estados electrónicos va a ser 0 o 1.

Se toman  $2 \times 2 \times 1$  puntos  $k$  en la primera zona de Brillouin para una supercelda cúbica de parámetro de red  $|\mathbf{a}| = 15 \text{ \AA}$ .

El cálculo termina cuando la diferencia de fuerza del sistema entre dos iteraciones consecutivas es inferior al valor del *cutoff* escogido:  $0.05 \text{ eV/\AA}$ .



# Capítulo 3

## Resultados

A continuación se exponen los resultados del estudio de adsorción de una molécula de hidrógeno en nanopartículas compuestas por seis átomos. Estos átomos son metales del *periodo* 4 y del bloque *3d*. Puesto que la estructura final puede presentar al hidrógeno adsorbido en forma molecular o en forma disociada, se estudia por separado las distintas configuraciones finales de los dos modos de adsorción del hidrógeno, de manera que la estructura más favorable es aquella que tiene una mayor energía de ligadura.

Más adelante se exponen las conclusiones obtenidas de los resultados del trabajo.

### 3.1. Cálculo de resultados

El primer paso es, tomado un metal para su estudio, determinar cuál es la geometría de mínima energía, es decir, qué estructura es la más estable. Esto se obtiene gracias al software DACAPO, el cual devuelve la estructura de energía mínima, la energía<sup>1</sup> correspondiente y el momento magnético de espín<sup>2</sup> del cálculo. Puesto que los resultados dependen de la estructura y del momento magnético de espín iniciales del cálculo que se introduce en DACAPO, es necesario probar distintas geometrías y distintos momentos magnéticos de espín iniciales para asegurarse de que el resultado realmente se trata de la configuración de mínima energía.

A continuación se prueba todas las configuraciones posibles de hidrógeno molecular y disociado sobre la estructura de mínima energía del metal. El software devuelve la estructura más estable, la energía y el momento magnético de espín final para la geometría optimizada, que se obtiene a partir de la geometría inicial introducida. Al igual que ocurría con la nanopartícula metálica, es necesario probar distintos momentos magnéticos de espín iniciales para cada configuración inicial del hidrógeno a fin de encontrar la estructura más estable con el hidrógeno adherido, ya sea molecular o disociado.

---

<sup>1</sup>Es necesario tener en cuenta que el valor de la energía que devuelve el programa depende del pseudopotencial utilizado. La diferencia de energías, como puede ser la energía de adsorción o la energía de formación de enlace, sí que tiene sentido físico.

<sup>2</sup>Se define el momento magnético de espín como  $\mu = (-2/\hbar)\mu_B\mathbf{S}$ , donde  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr y  $\mathbf{S}$  el operador de espín del sistema, cuyo auto valor se toma como  $S \equiv (1/2)(n^\circ e_{up} - n^\circ e_{down})$ .  
En los siguientes resultados, se da el módulo del momento magnético de espín en unidades de magnetón de Bohr.

## 3.2. Análisis de los resultados

A continuación se describen los conceptos empleados en el análisis de los resultados de las simulaciones.

### 3.2.1. Energía de adsorción

La energía de adsorción se define como la diferencia entre las energías de la estructura metálica junto a la de la molécula  $H_2$  y la energía de la estructura final con el hidrógeno adherido.

$$E(ads) = E(nanop.metal) + E(H_2) - E(nanop.metal + hidrógeno), \quad (3.1)$$

donde el hidrógeno puede encontrarse adherido en forma molecular o disociada en la estructura final. La energía de la molécula de hidrógeno aislada  $E(H_2)$  se obtiene por simulación y su valor es  $E(H_2) = -31.807337$  eV.

Un valor positivo de la energía de adsorción  $E(ads) > 0$  indica que la estructura final con el hidrógeno adherido es más estable que el hidrógeno y la estructura metálica por separado y por tanto tendrá lugar el proceso de adsorción.

### 3.2.2. Diferencia de densidades electrónicas

Tomando la estructura final más estable para un determinado caso a estudiar, se repite el cálculo. Por un lado la estructura metálica a geometría fija (sin dejar que evolucione a una estructura más estable) sin la presencia del hidrógeno, y por otro lado el hidrógeno a geometría fija, sin la presencia del clúster metálico. El software permite calcular la diferencia de densidades electrónicas entre la estructura final con el hidrógeno adherido y las componentes de la estructura por separado. El resultado nos permite observar cómo cambia la densidad electrónica del sistema para hacer posible la formación de los enlaces y la consiguiente estructura final estable.

En cada punto del espacio la diferencia de densidad electrónica es

$$\Delta n(\mathbf{r}) = n(nanop.metal + hidrogeno) - n(nanop.metal) - n(H_2). \quad (3.2)$$

En las imágenes correspondientes a la diferencia de densidades electrónicas que se muestran en los resultados se puede observar la diferencia de distribución de la densidad electrónica antes y después de la adsorción del hidrógeno. Las zonas verdes corresponden a zonas con menor densidad electrónica en el sistema final que en sus componentes independientes y las zonas amarillas aquellas con mayor densidad electrónica.

### 3.2.3. Diferencia de densidades de espín

Puesto que los electrones pueden presentar dos valores posibles de momento orbital de espín: *up* ( $\uparrow$ ) y *down* ( $\downarrow$ ), la densidad electrónica se divide en una densidad *up* y una densidad *down*.

En cada punto del espacio la diferencia de las densidades de espín es

$$\Delta n_s(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r}). \quad (3.3)$$

Integrando esta diferencia de densidad a todo el espacio se puede obtener el espín.

$$S = \int \Delta n_s(\mathbf{r}) dv. \quad (3.4)$$

En las imágenes correspondientes a la diferencia de densidad de espín que se representan isosuperficies para valores determinados de la diferencia de densidad de espín. Esto proporciona información acerca del comportamiento magnético de la estructura final. Si la diferencia de la densidad de espín es nula en todos los puntos del espacio, el clúster tiene un comportamiento diamagnético. De lo contrario, es decir, si la integral no se anula, el sistema tiene un momento magnético de espín no nulo.

Las zonas que no presentan isosuperficie corresponden a regiones con *espín compensado*.

### 3.2.4. Densidad de estados

El concepto de la densidad de estados es muy utilizado en la *física del estado sólido*. Representa el número de estados en un intervalo de energía ( $E, E + dE$ ). En el estado sólido los niveles de energía se representan como un cuasi-continuo, por tanto, la densidad de estos se puede representar como una función de la energía. Sin embargo, para el caso que se trata en este estudio (sistemas con un número finito de átomos), los niveles de energía son discretos. Para que la densidad de estados sea comparable a la de un sólido cada nivel de energía es ensanchado artificialmente por medio de una función lorentziana. La densidad de estados obtenida permite conocer cuales son los estados asociados a la formación de la estructura estable.

Dado que los estados correspondientes a espín *up* y a espín *down* son diferentes, ya que los electrones con diferente espín interactúan de forma diferente (debido al término de intercambio-correlación), se representa en color rojo los estados con espín *up* y en verde los estados con espín *down*.

## 3.3. Resultados de las simulaciones

### 3.3.1. Manganeso

El estudio del manganeso muestra dos estructuras estables con energías que se diferencian en menos de 0.2 eV. Es por ello que es necesario tener en cuenta ambas geometrías a la hora de estudiar la adsorción del hidrógeno pues este proceso puede hacer que el clúster sea más estable, al adherirse el hidrógeno sea más estable que la otra geometría con hidrógeno adherido.

#### Clúster de $Mn_6[oct]$

Una de las geometrías estables formada por 6 átomos de manganeso es un octaedro como se muestra en la **Figura 3.1**. La energía de esta geometría es  $E_{oct}[Mn_6] = -3788.022751$  eV. Su momento magnético de espín es  $\mu_{oct}[Mn_6] = 8 \mu_B$ . La estructura presenta comportamiento ferrimagnético pues tiene una mayor densidad de espín *up* que espín *down* sin llegar a anularse por completo la integral del espín (En la **Figura 3.1** se puede observar la diferencia de densidades de espín del clúster aislado: en color verde las regiones con espín *down*, en amarillo las regiones con espín *up*). Este comportamiento se da de igual manera en los casos de hidrógeno adherido en forma molecular y en forma disociada.

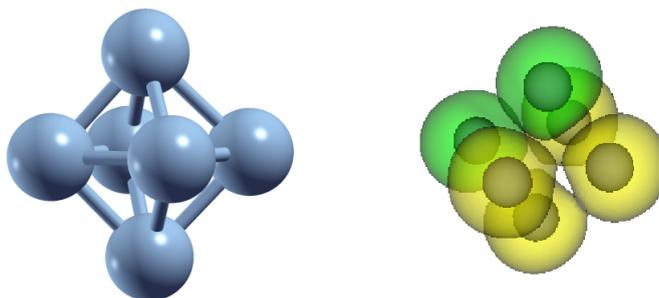


Figura 3.1: Estructura  $Mn_6[oct]$  y diferencia de densidad de espín.

#### Clúster de $Mn_6[oct]$ con hidrógeno molecular $H_2$

La estructura más estable con hidrógeno molecular adsorbido tiene energía  $E_{oct}[Mn_6 + H_2] = -3819.94774$  eV. La energía de la molécula de  $H_2$  es  $E(H_2) = -31.807337$  eV, por lo que su energía de adsorción es  $E(ads) = 0.117653$  eV, es decir, la estructura aumenta su estabilidad con respecto a sus componentes por separado. Presenta un momento magnético de espín  $\mu_{oct}[Mn_6 + H_2] = 8 \mu_B$ . La molécula de hidrógeno se sitúa sobre uno de los vértices del octaedro (ver **Figura 3.2**).

Si representamos la diferencia de densidades electrónicas entre la estructura global y sus componentes por separado se observa que la densidad electrónica pasa de los átomos de la estructura metálica a su interior y a la región ocupada por los átomos de hidrógeno (ver **Figura 3.2**). De esta manera se consigue que el  $H_2$  se mantenga unido al clúster de  $Mn_6$  a través de un enlace covalente.

La diferencia de densidad de espín muestra un predominio de espín *up* (en amarillo) en los átomos del plano horizontal, mientras que los átomos situados en los vértices verticales superior e inferior presentan espín *down* (en verde). La molécula de  $H_2$  está *spín compensado*, lo cual explica que no varíe el  $\mu$  de la estructura sin hidrógeno.

La **Figura 3.3** muestra la densidad de estados de la molécula de hidrógeno, del clúster octaédrico de manganeso y de la estructura final con la molécula adherida por unidad de energía<sup>3</sup> Se observa una falta de simetría entre los estados con espín *up* y los estados con espín *down*. Esto se debe al comportamiento ferrimagnético del clúster.

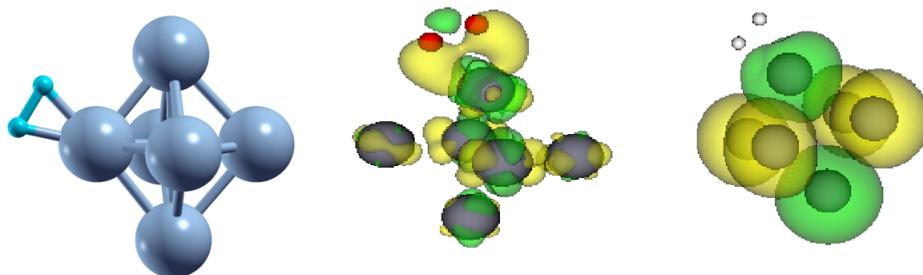


Figura 3.2: Estructura  $Mn_6[oct] + H_2$  (izquierda), Diferencia de densidades electrónicas en el  $Mn_6[oct]+H_2$  (centro), Densidades de espín en  $Mn_6[oct] + H_2$  (derecha).

<sup>3</sup>El nivel de Fermi es el nivel de energía más alto ocupado por electrones. En los gráficos representa el origen del eje de abscisas.

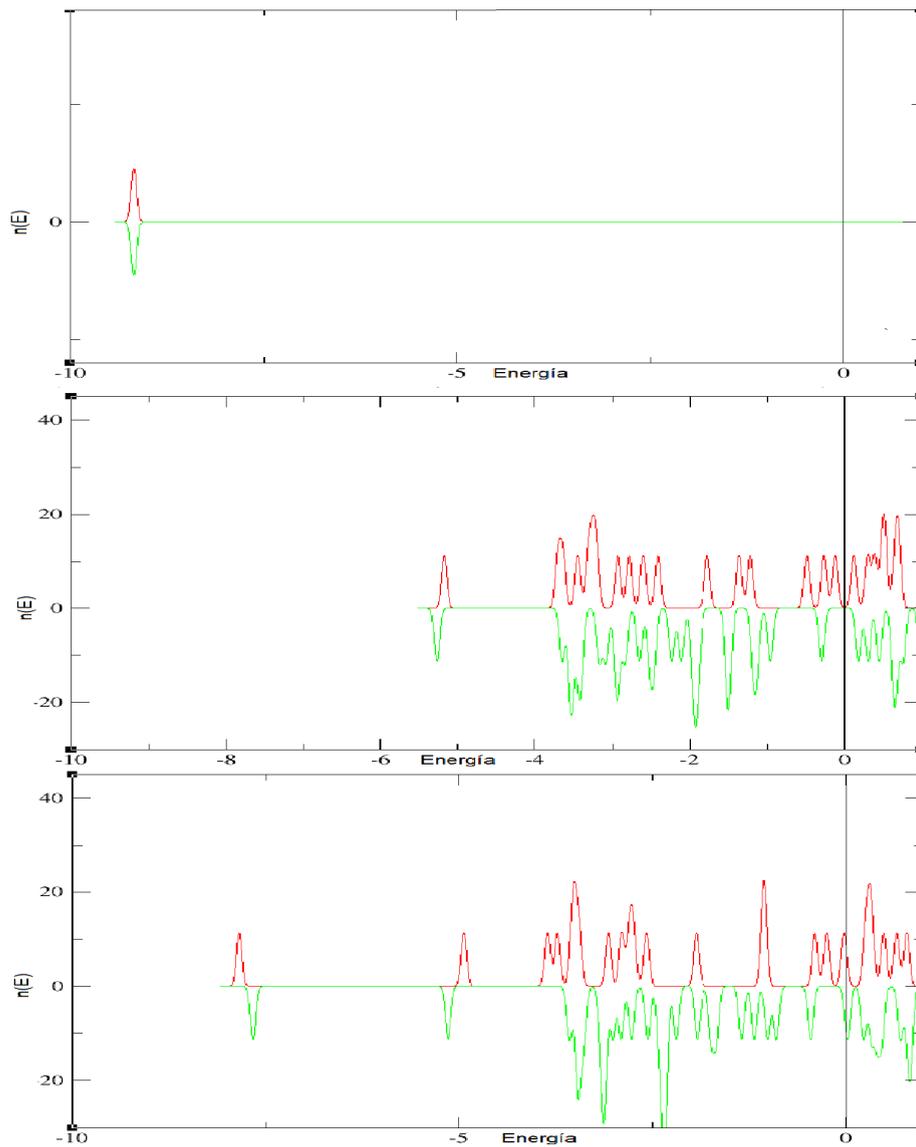


Figura 3.3: DOS de  $H_2$  (imagen superior),  $Mn_6[oct]$  (imagen central) y  $Mn_6[oct] + H_2$  (imagen inferior).

### Clúster de $Mn_6[oct]$ con hidrógeno disociado $2H$

La estructura más estable con hidrógeno en forma disociada que presenta la estructura octaédrica del manganeso tiene energía  $E_{oct}[Mn_6 + 2H] = -3821.01083$  eV y por tanto, la energía de adsorción es  $E(ads) = 1.180738$  eV. El momento magnético de spín es  $\mu_{oct}[Mn_6 + 2H] = 6 \mu_B$ . Uno de los átomos de hidrógeno se sitúa en una de las aristas (la horizontal en la imagen) y el otro se sitúa en la arista siguiente, ligeramente desplazado (ver **Figura 3.4**).

La diferencia de densidades electrónicas muestra cómo la carga eléctrica se desplaza de la zona interior del clúster a la región donde se sitúan los átomos de hidrógeno, formando el enlace del tipo hidruro metálico. En la región opuesta a donde se unen los átomos H no hay un cambio de densidad electrónica.

La diferencia de densidad de espín muestra un predominio de regiones de densidad eléctrica con espín *up* (en amarillo) frente a regiones de densidad eléctrica con espín *down* (en verde). Esto da lugar a un comportamiento ferrimagnético de la estructura. Los átomos de hidrógeno están prácticamente compensados en espín, y cada átomo de hidrógeno compensa el espín de un electrón del clúster de  $Mn_6$ , lo que explica que varíe el  $\mu$  de la estructura sin hidrógeno.

A partir de la densidad de estados del  $Mn_6[oct] + 2H$  (**Figura 3.5**) se observa la aparición de nuevos estados debidos a la presencia de los átomos de hidrógeno.

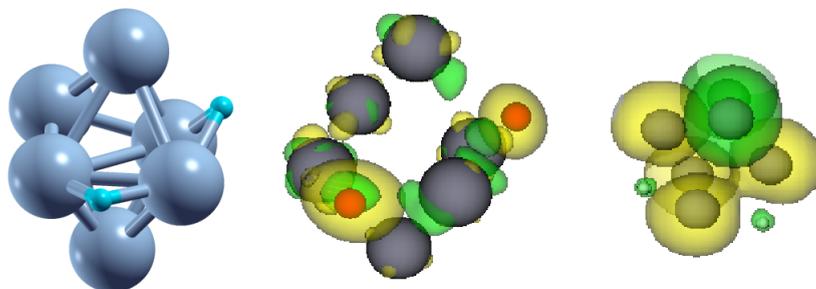


Figura 3.4: Estructura  $Mn_6[oct] + 2H$  (izquierda), Diferencia de densidades electrónicas en el  $Mn_6[oct] + 2H$  (centro), Densidades de espín en  $Mn_6[oct] + 2H$  (derecha).

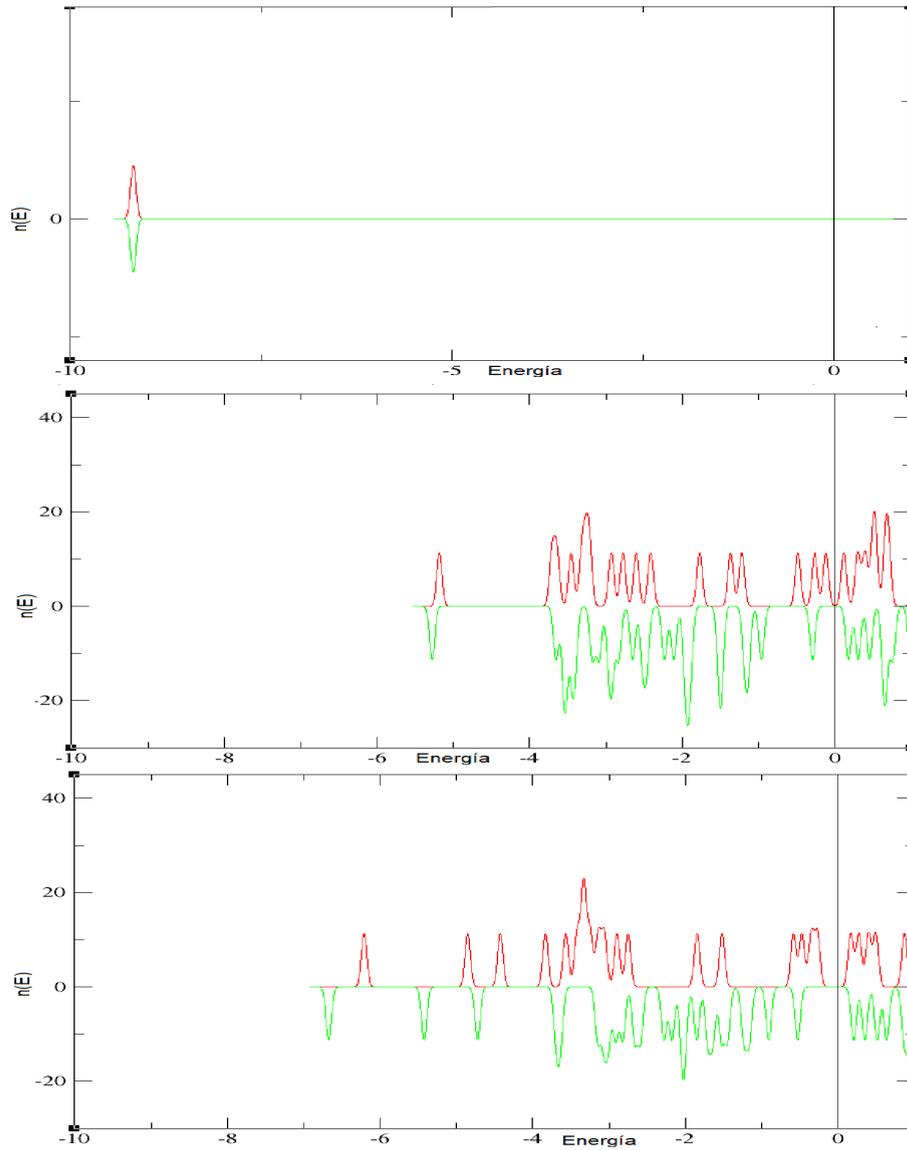


Figura 3.5: DOS de  $H_2$  (imagen superior),  $Mn_6[oct]$  (imagen central) y  $Mn_6[oct] + H_2$  (imagen inferior).

### Clúster de $Mn_6[IPB]$

La otra estructura estable que presenta el manganeso es la llamada IPB: Una bipirámide pentagonal incompleta. Su energía es  $E_{IPB}[Mn_6] = -3787.876944$  eV. Se diferencia únicamente en 0.14581 eV de la geometría octaédrica. Su momento magnético de spín es  $\mu_{ipb}[Mn_6] = 10 \mu_B$ . Al igual que la otra estructura posible, presenta comportamiento ferrimagnético (en amarillo regiones con spín *up* y en verde regiones con spín *down*).

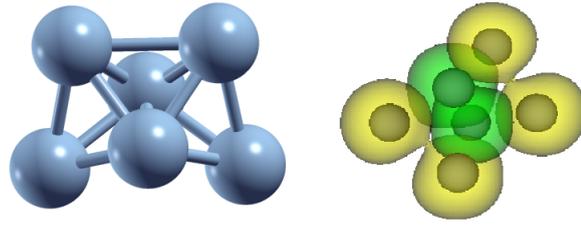


Figura 3.6: Estructura IPB  $Mn_6$  y diferencia de densidad de spín.

### Clúster de $Mn_6$ [IPB] con hidrógeno molecular $H_2$

La molécula de hidrógeno se sitúa sobre el vértice superior de la geometría IPB (ver **Figura 3.7**), formando una estructura estable de energía  $E_{IPB}[Mn_6 + H_2] = -3820.28101$  eV. La energía de adsorción de la molécula es  $E(\text{ads}) = 0.596723$ . El momento magnético de spín que presenta es  $\mu_{ipb}[Mn_6 + H_2] = 6 \mu_B$ .

La diferencia de densidades electrónicas muestra una redistribución de la carga eléctrica desde las regiones externas de los átomos hacia el interior y hacia el vértice superior de la pirámide, donde se sitúan la molécula de  $H_2$ . De esta manera la molécula se une a la estructura de manganeso formando un enlace covalente.

Las regiones de spín *up* predominan frente a las de spín *down*, presentando esta densidad únicamente los átomos inferior izquierda y el vértice inferior (en la imagen). Los átomos de la moléculas e  $H_2$  son spín compensado.

Al igual que en  $Mn_6[\text{oct}] + H_2$ , la densidad de estados de  $Mn_6[ipb] + H_2$  introduce los estados del hidrógeno molecular y varía los estados del clúster  $Mn_6[ipb]$  aislado (ver **Figura 3.8**).

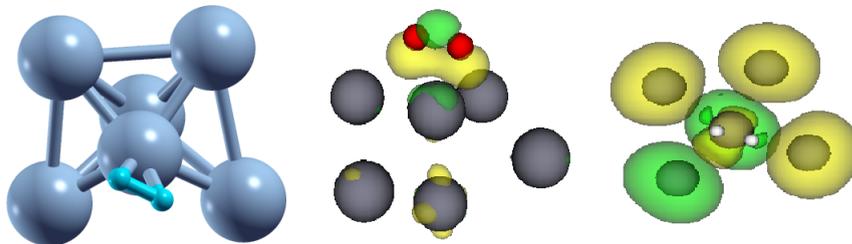


Figura 3.7: Estructura  $Mn_6[ipb] + H_2$  (izquierda), Diferencia de densidades electrónicas en el  $Mn_6[ipb] + H_2$  (centro), Densidades de spín en  $Mn_6[ipb] + H_2$  (derecha).

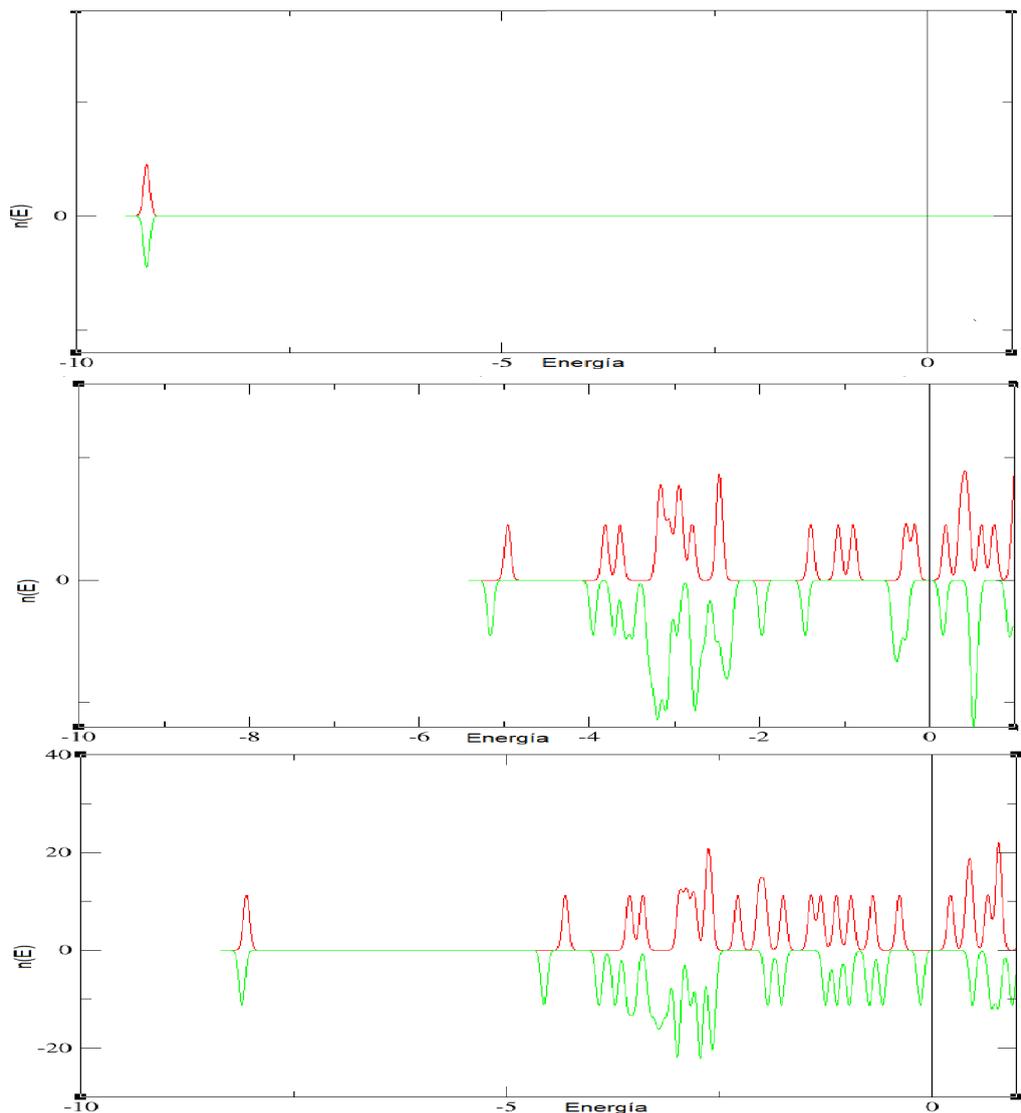


Figura 3.8: DOS de  $H_2$  (imagen superior),  $Mn_6[ipb]$  (imagen central) y  $Mn_6[ipb] + H_2$  (imagen inferior).

### Clúster de $Mn_6[IPB]$ con hidrógeno disociado $2H$

En la estructura más estable de un clúster IPB de  $Mn_6$  con hidrógeno disociado, los átomos de H se sitúan en dos aristas (ver **Figura 3.9**). La energía asociada a la estructura final es  $E_{ipn}[Mn_6 + 2H] = -3820.91073$  eV. La energía con la que se encuentra el hidrógeno adsorbido es  $E(ads) = 1.226445$  eV. Su momento magnético de espín final es  $\mu_{ipb}[Mn_6 + 2H] = 4\mu_B$ .

A partir de la diferencia de densidades electrónicas se puede observar la reorganización de la carga del sistema para formar enlaces del tipo hidruro entre los átomos de hidrógeno y los de manganeso.

La diferencia de densidad de espín da cuenta del comportamiento magnético que se esperaba que tuviera la estructura y que han venido teniendo todas las estructuras expuestas hasta el momento.

La **Figura 3.10** muestra la densidad de estados de la estructura final con hidrógeno disociado adsorbido. Se puede observar que existe prácticamente una igualdad entre el número de estados con espín *up* y estados con espín *down*. Eso explica el valor del momento magnético de espín  $\mu$ .

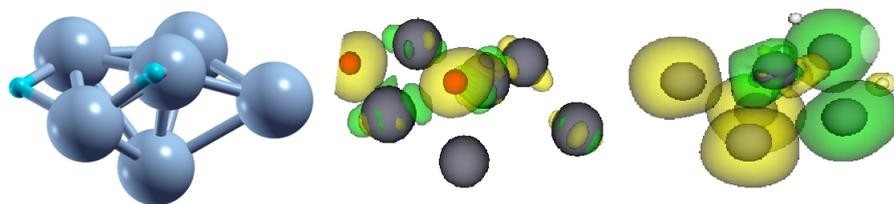


Figura 3.9: Estructura  $Mn_6[ipb] + 2H$  (izquierda), Diferencia de densidades electrónicas en el  $Mn_6[ipb] + 2H$  (centro), Densidades de spín en  $Mn_6[ipb] + 2H$  (derecha).

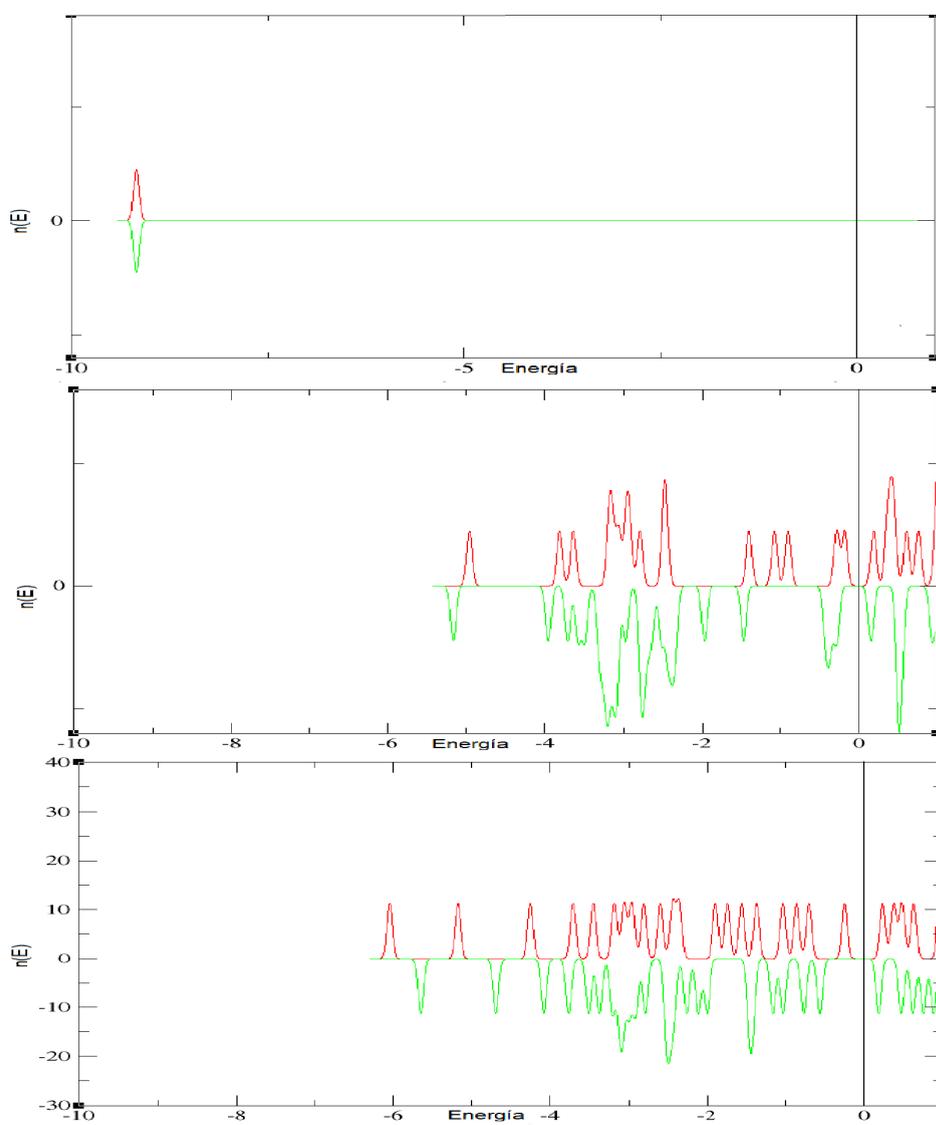


Figura 3.10: DOS de  $H_2$  (imagen superior),  $Mn_6[ipb]$  (imagen central) y  $Mn_6[ipb] + 2H$  (imagen inferior).

### 3.3.2. Hierro

El hierro únicamente presenta como estructura estable una geometría octaédrica. Las pruebas realizadas con una geometría inicial IPB dieron como resultado una estructura final octaédrica.

#### Clúster de $\text{Fe}_6[\text{oct}]$

La estructura más estable del hierro es un octaedro con los vértices del eje vertical (ver **Figura 3.11**) ligeramente más separados que los que se encuentran en el plano horizontal. Su energía  $E_{\text{oct}}[\text{Fe}_6] = -4981.334993$  eV. Su momento magnético de espín es  $\mu_{\text{oct}}[\text{Fe}_6] = 20\mu_B$ . El hierro muestra un comportamiento ferromagnético que se mantiene al adsorber hidrógeno. En la **Figura 3.11** se muestra el predominio de espín *up* en todo el clúster.

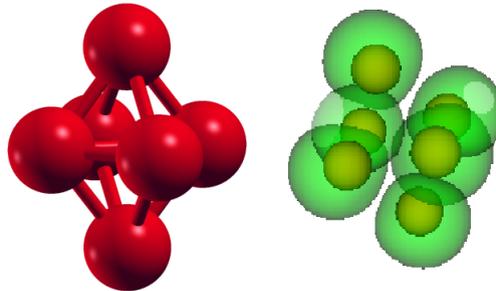


Figura 3.11: Estructura  $\text{Fe}_6[\text{oct}]$  y diferencia de densidad de espín.

#### Clúster de $\text{Fe}_6[\text{oct}]$ con hidrógeno molecular $\text{H}_2$

La molécula de hidrógeno se sitúa sobre uno de los átomos del octaedro (ver **Figura 3.12**). La energía de la estructura final es  $E_{\text{oct}}[\text{Fe}_6 + \text{H}_2] = -5013.20053$  eV. Con esto, la energía con la que se encuentra la molécula unida a la estructura de hierro es  $E(\text{ads}) = 0.058201$  eV. Su momento magnético de espín es  $\mu_{\text{oct}}[\text{Fe}_6 + \text{H}_2] = 18\mu_B$ . La presencia de la molécula de  $\text{H}_2$  disminuye en dos unidades el momento magnético de espín.

La diferencia de densidad electrónica muestra una polarización de la densidad electrónica cerca de la molécula de  $\text{H}_2$ .

La representación de la diferencia de densidad de espín en la estructura con la molécula de hidrógeno muestra un claro predominio de la densidad electrónica con espín *up*. Esto demuestra el comportamiento ferromagnético del clúster de hierro que no cambia a pesar de haber incorporado la molécula de hidrógeno.

En la densidad de estados (**Figura 3.13**) se observa los estados correspondientes a la molécula de hidrógeno (uno *up* y uno *down*). Los estados del clúster final se modifican ligeramente: la banda *down* se desplaza hacia energías menores dando lugar a la reducción del momento magnético en dos magnetones de Bohr.

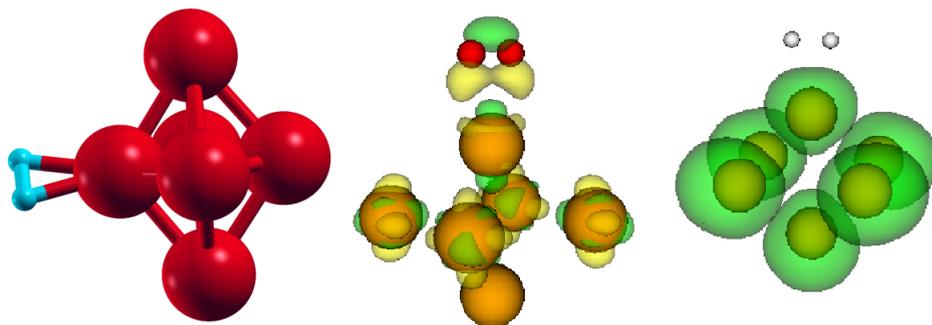


Figura 3.12: Estructura  $Fe_6[oct] + H_2$  (izquierda), Diferencia de densidades electrónicas en el  $Fe_6[oct] + H_2$  (centro), Densidades de espín en  $Fe_6[oct] + H_2$  (derecha)

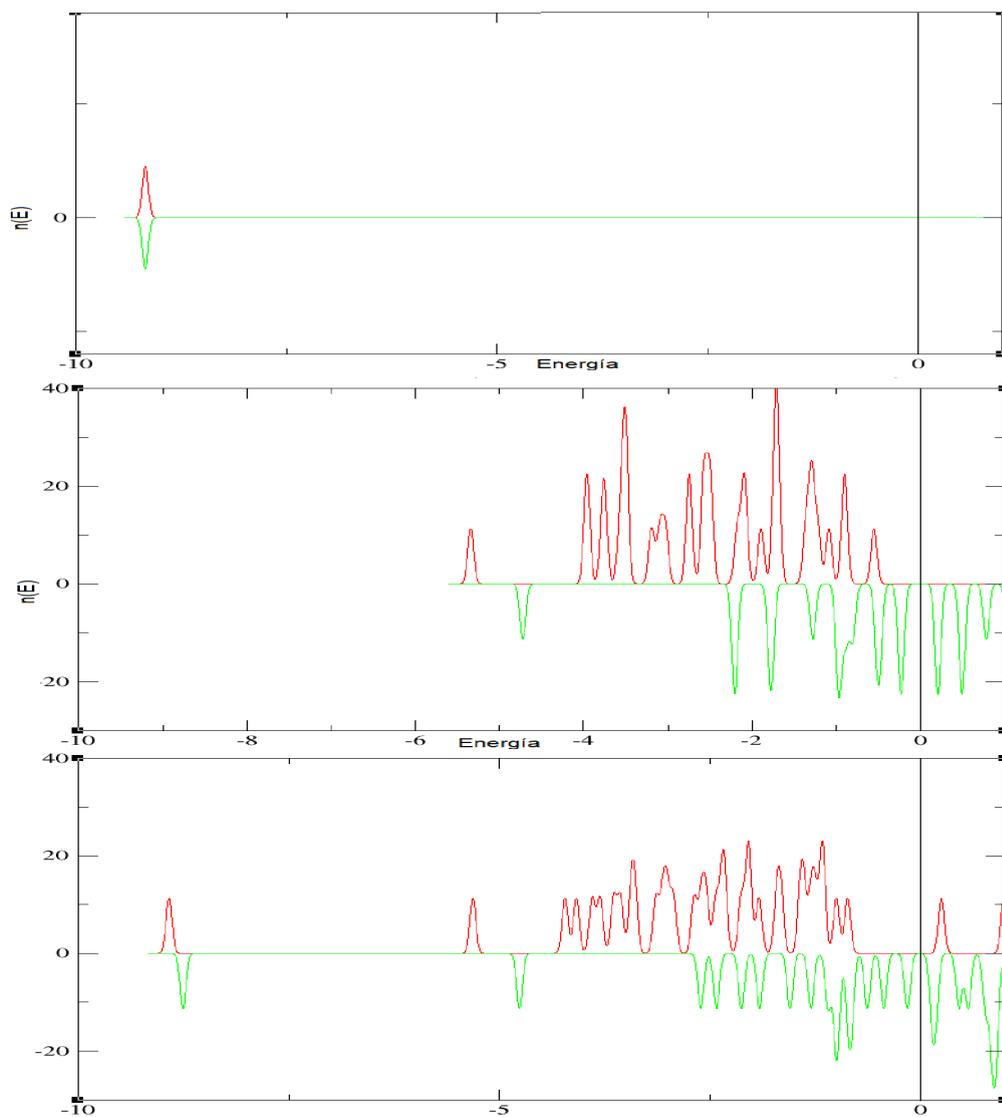


Figura 3.13: DOS de  $H_2$  (imagen superior),  $Fe_6[oct]$  (imagen central) y  $Fe_6[oct] + H_2$  (imagen inferior).

### Clúster de $Fe_6[oct]$ con hidrógeno disociado 2H

La estructura más estable con hidrógeno disociado presenta los átomos de H situados sobre dos aristas opuestas (ver **Figura 3.14**). La energía de esta estructura es  $E_{oct}[Fe_6 + 2H] = -5014.26462$  eV. Por tanto, la energía con la que se encuentran los átomos ligados al clúster metálico es de  $E(ads) = 1.122284$  eV. Su momento magnético de espín es  $\mu_{oct}[Fe_6 + 2H] = 18 \mu_B$ . Al igual que en el caso molecular, la presencia del hidrógeno disminuye dos unidades de momento magnético de espín.

La diferencia de densidades electrónicas muestra cómo los átomos de hidrógeno se ligan formando enlaces de tipo hidruro con el hierro.

En la imagen de la diferencia de densidad de espín se observa como la estructura de hierro mantiene el predominio de densidad electrónica con espín *up*, mientras que los átomos de hidrógeno tienen espín prácticamente compensado.

En la densidad de estados del  $Fe_6[oct] + 2H$  (**Figura 3.15**) se aprecia cómo cada átomo de hidrógeno introduce dos niveles electrónicos, uno *up* y uno *down*, en la zona profunda de la densidad de estados del  $Fe_6$ , que hibridan con los dos niveles (uno *up* y uno *down*) más profundos del  $Fe_6$ . Se observa un predominio de los estados con espín *up*, lo cual se corrobora con la representación de la densidad de espín.

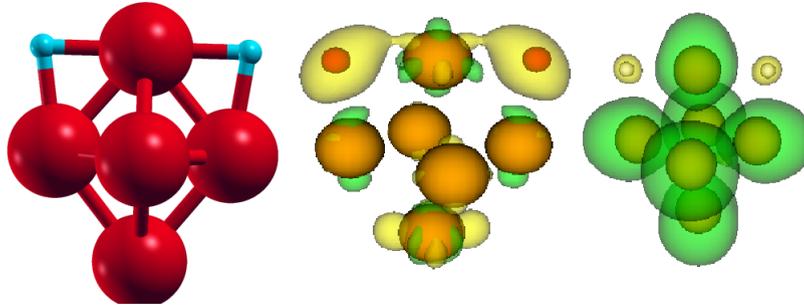


Figura 3.14: Estructura  $Fe_6[oct] + 2H$  (izquierda), Diferencia de densidades electrónicas en el  $Fe_6[oct] + 2H$  (centro), Densidades de espín en  $Fe_6[oct] + 2H$  (derecha).

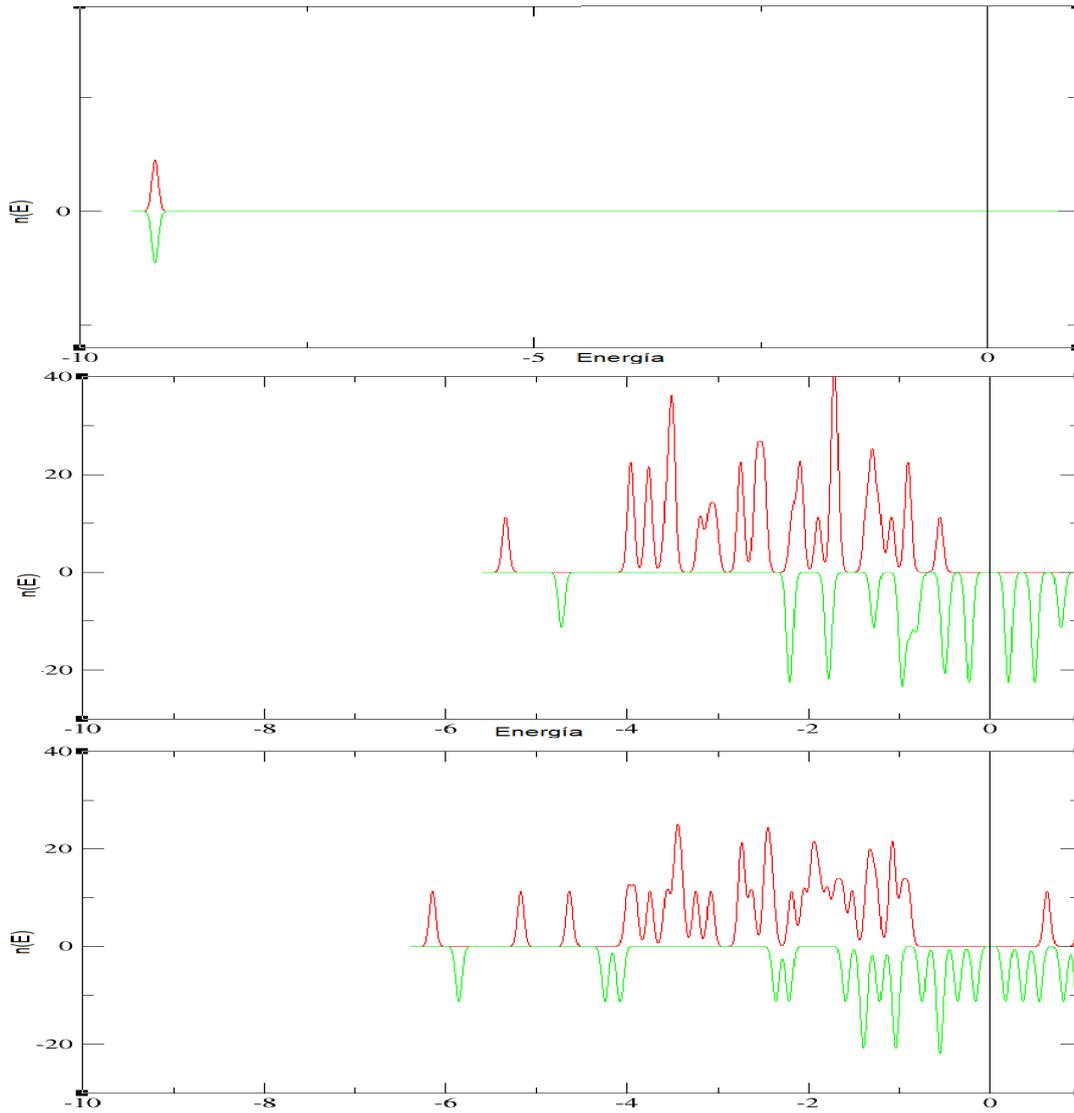


Figura 3.15: DOS de  $H_2$  (imagen superior),  $Fe_6[oct]$  (imagen central) y  $Fe_6[oct] + 2H$  (imagen inferior).

### 3.3.3. Cromo

Del estudio del cromo se obtienen dos estructuras estables con una diferencia de 0.49594 eV en su energía. Es por ello que es necesario, como en el caso anterior del manganeso, estudiar ambas geometrías.

#### Clúster de $Cr_6[oct]$

Una de las geometrías estables es un octaedro formado por 6 átomos de cromo. La energía de esta estructura es  $E_{oct}[Cr_6] = -14228.49817$  eV. Su momento magnético de espín es  $\mu_{oct}[Cr_6] = 10 \mu_B$ . Este clúster presenta un comportamiento ferrimagnético y esto se observa en todas las geometrías con hidrógeno que se han calculado.

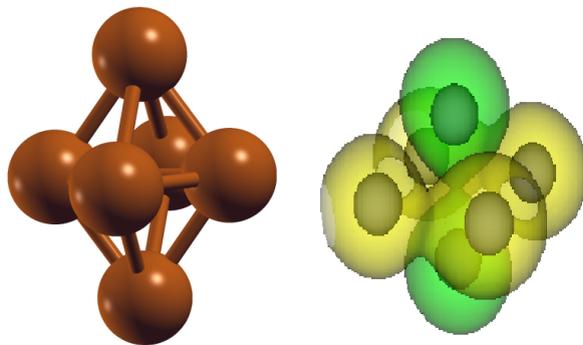


Figura 3.16: Estructura  $Cr_6[oct]$  y diferencia de densidad de spín.

### Clúster de $Cr_6[oct]$ con hidrógeno molecular $H_2$

La molécula de hidrógeno  $H_2$  se sitúa en uno de los vértices del octaedro de cromo (ver **Figura 3.17**). La energía que presenta esta estructura es  $E_{oct}[Cr_6 + H_2] = -14260.3471$  eV. La energía de adsorción de la molécula es  $E(ads) = 0.041639$  eV. Esto indica que la presencia de la molécula estabiliza el sistema global pero se encuentra débilmente ligada. El momento magnético de spín que presenta es  $\mu_{oct}[Cr_6 + H_2] = 8 \mu_B$ .

La diferencia de densidades electrónicas muestra una reorganización de los electrones para dar lugar a una polarización de la densidad electrónica en el entorno de la molécula de  $H_2$ .

La densidad de spín nos muestra un predominio de regiones con spín *up*. Los átomos de la molécula de  $H_2$  se encuentran con spín compensado.

La representación de la densidad de estados<sup>4</sup> (**Figura 3.18**) del  $Cr_6[oct] + H_2$  muestra estados ligados con energías más bajas que las de los otros metales estudiados. Se observa el estado asociado a la molécula de hidrógeno en la densidad de estados de la estructura final a una energía de unos -9 eV, similar a las energías a las que se encuentran los niveles de la molécula de hidrógeno adsorbida en forma molecular para los otros metales estudiados.

---

<sup>4</sup>Por razones ajenas al estudio, el pseudopotencial empleado en el cálculo del cromo se incluyen como core solo 10 electrones ([Ne]) y se consideran 14 electrones de valencia. En el caso del manganeso y del hierro los pseudopotenciales se incluyen como core 18 electrones ([Ar]).

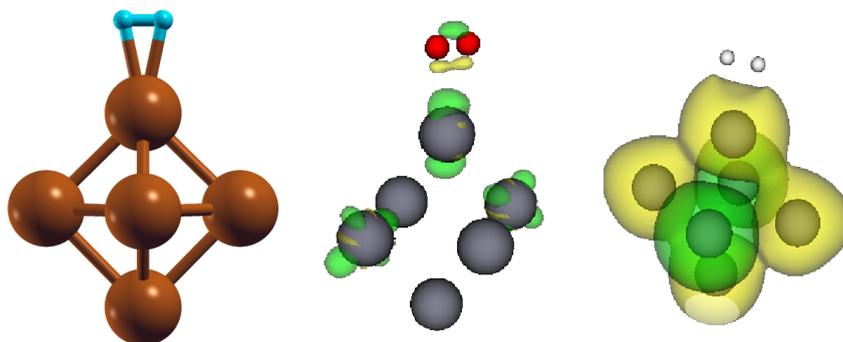


Figura 3.17: Estructura  $Cr_6[oct] + H_2$  (izquierda), Diferencia de densidades electrónicas en el  $Cr_6[oct] + H_2$  (centro), Densidades de espín en  $Cr_6[oct] + H_2$  (derecha).

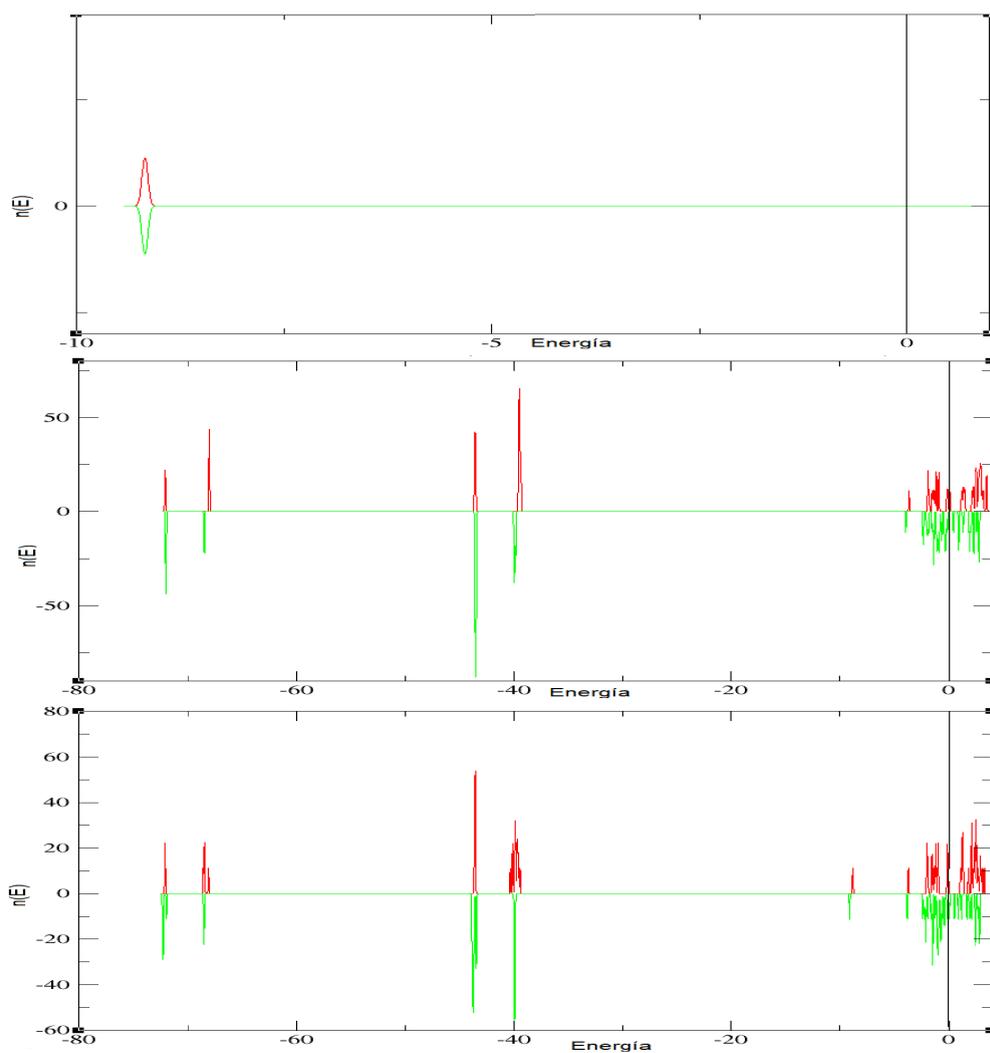


Figura 3.18: DOS de  $H_2$  (imagen superior),  $Cr_6[oct]$  (imagen central) y  $Cr_6[oct] + H_2$  (imagen inferior).

### Clúster de $Cr_6[oct]$ con hidrógeno disociado 2H

La estructura más estable con hidrógeno disociado para la geometría octaédrica del cromo tiene los átomos de hidrógeno sobre dos caras (ver **Figura 3.19**). La energía de esta estructura es  $E_{oct}[Cr_6 + 2H] = -14261.7316$  eV. Su energía de adsorción de los átomos de hidrógeno es  $E(ads) = 1.426186$  eV. El momento magnético de espín es  $\mu_{oct}[Cr_6 + 2H] = 10 \mu_B$ . La presencia del hidrógeno no disminuye el momento magnético de espín.

La diferencia de densidades electrónicas muestra la redistribución de los electrones hacia los átomos de hidrógeno para formar los enlaces de tipo hidruro que permiten a estos átomos adherirse.

La densidad de espín muestra a los átomos del plano horizontal (en la imagen) con espín *up*, mientras que los que se encuentran en la vertical presentan espín *down*. Esta es una distribución de tipo ferrimagnético. Los átomos de hidrógeno tienen espín compensado.

La densidad de estados de la estructura final (**Figura 3.20**) varía levemente con respecto a la del clúster metálico aislado, debido a la presencia de los átomos de hidrógeno. Se observan en la zona de -7 eV 4 niveles adicionales (dos *up* y dos *down*) introducidos por los dos átomos del hidrógeno disociado.

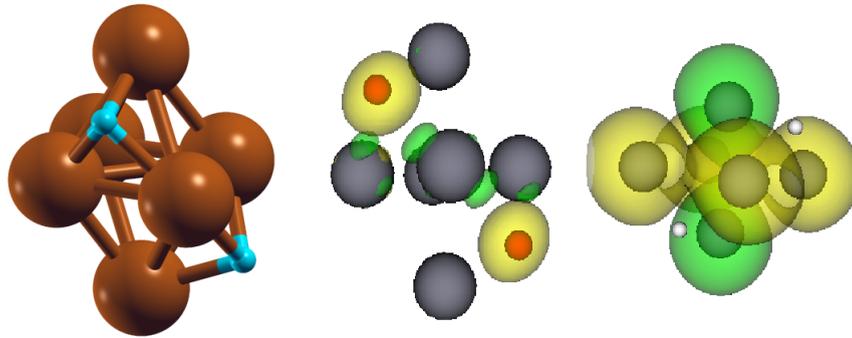


Figura 3.19: Estructura  $Cr_6[oct] + 2H$  (izquierda), Diferencia de densidades electrónicas en el  $Cr_6[oct] + 2H$  (centro), Densidades de espín en  $Cr_6[oct] + 2H$  (derecha).

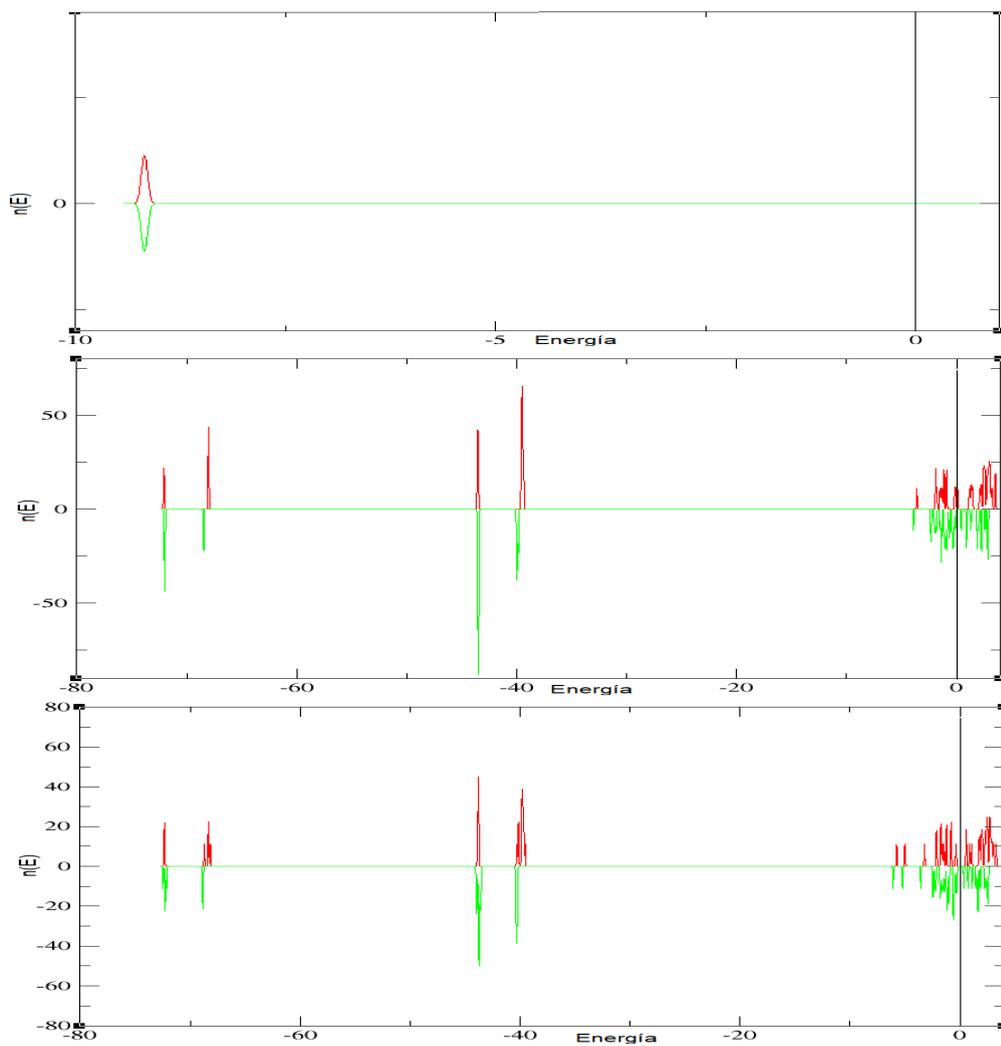


Figura 3.20: DOS de  $H_2$  (imagen superior),  $Cr_6[oct]$  (imagen central) y  $Cr_6[oct] + 2H$  (imagen inferior).

### Clúster de $Cr_6$ [IPB]

La otra estructura estable de 6 átomos de cromo es un IPB (**Figura 3.21**), como se vio en el caso del manganeso. En esta situación, una de las aristas se abre, deformando ligeramente la geometría IPB. La energía de esta estructura es  $E_{ipb}[Cr_6] = -14228.00223$  eV. El momento magnético de espín que presenta es  $\mu_{ipb}[Cr_6] = 10 \mu_B$ . Para esta estructura se ha observado que únicamente se da el proceso de adsorción de hidrógeno a través de la forma disociada 2H. La estructura con hidrógeno molecular es menos estable que la molécula de hidrógeno y el clúster de  $Cr_6$  por separado.

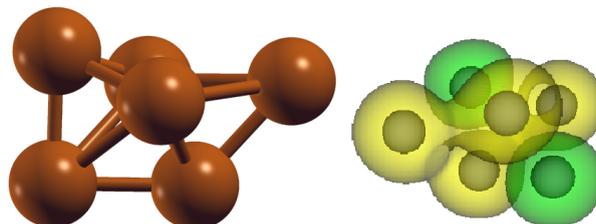


Figura 3.21: Estructura  $Cr_6[ipb]$  y diferencia de densidad de espín.

### Clúster de $Cr_6$ [IPB] con hidrógeno disociado 2H

Los átomos de hidrógeno se sitúan en las aristas de la parte incompleta del IPB (ver **Figura 3.22**). La presencia del hidrógeno cierra la estructura, devolviéndola a la geometría IPB sin encontrarse deformada. Esta es la estructura más estable con hidrógeno disociado. La energía de esta estructura es  $E_{ipb}[Cr_6 + 2H] = -14260.9426$  eV. La energía de adsorción es  $E(ads) = 1.133049$  eV. El momento magnético de espín es  $\mu_{ipb}[Cr_6 + 2H] = 2 \mu_B$ . Se observa cómo el momento magnético de espín disminuye enormemente debido a la presencia de los átomos de hidrógeno.

La diferencia de densidades electrónica muestra una redistribución de los electrones desde el átomo del vértice superior hacia los átomos de hidrógeno, permitiendo la formación de los enlaces de tipo hidruro.

La densidad de espín muestra el mismo número de átomos con espín *up* que con espín *down*. Además los átomos de hidrógeno están prácticamente con espín compensado.

La densidad de estados de la estructura final (**Figura 3.23**) es similar a las otras obtenidas para el cromo, con energías de ligadura muy profundas. La densidad de estados apenas varía en la estructura final con respecto del clúster de cromos aislado. Los 4 niveles (dos *up* y dos *down*) que introducen los dos átomos de hidrógeno de la molécula disociada se sitúan a unos -7.5 eV.

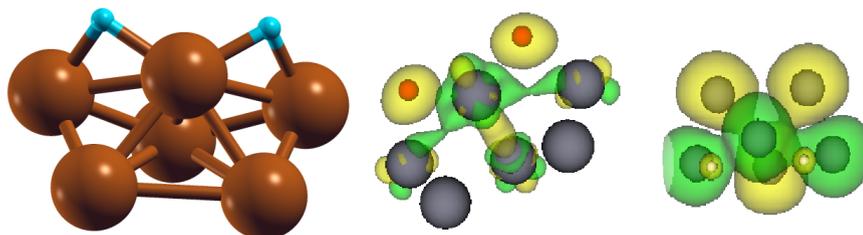


Figura 3.22: Estructura  $Cr_6[ipb] + 2H$  (izquierda), Diferencia de densidades electrónicas en el  $Cr_6[ipb] + 2H$  (centro), Densidades de espín en  $Cr_6[ipb] + H_2$  (derecha).

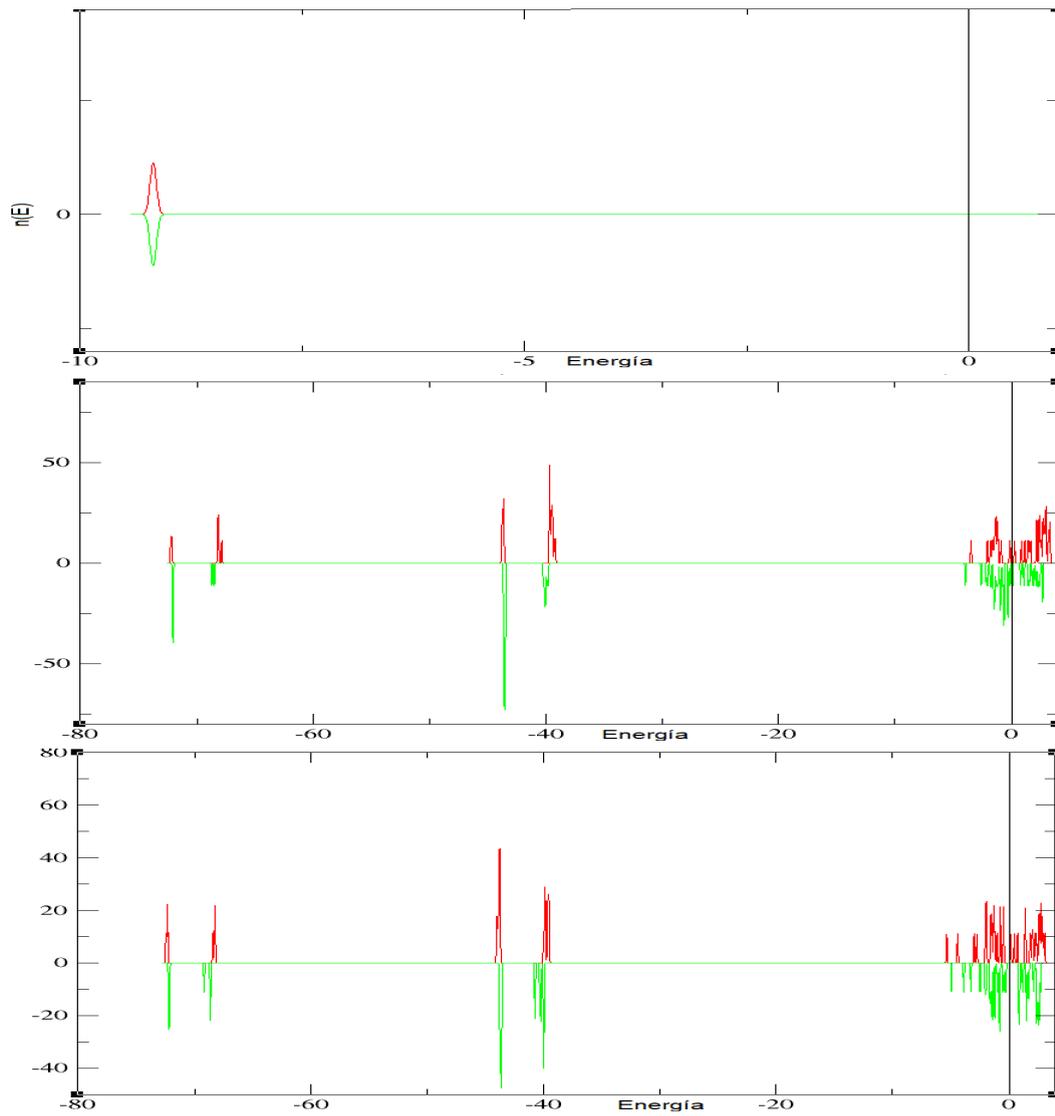
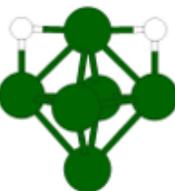
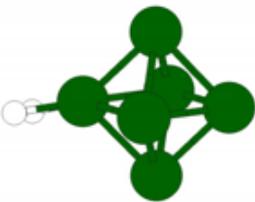
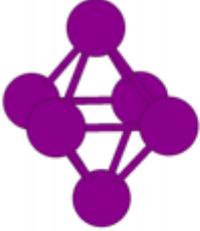
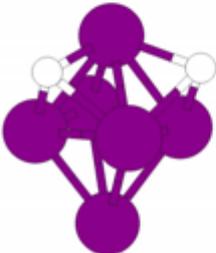
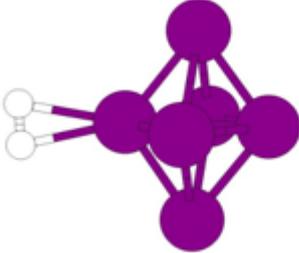


Figura 3.23: DOS de  $H_2$  (imagen superior),  $Cr_6[ipb]$  (imagen central) y  $Cr_6[ipb] + 2H$  (imagen inferior).

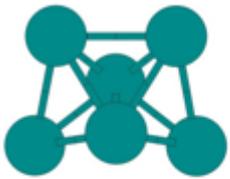
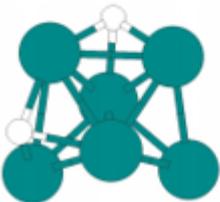
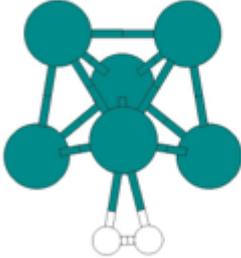
### 3.4. Resultados facilitados por el Grupo de Física de Nanoestructuras de la UVa

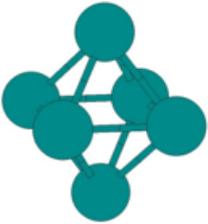
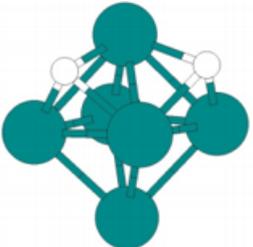
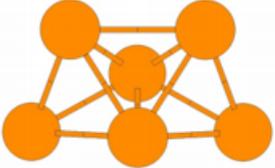
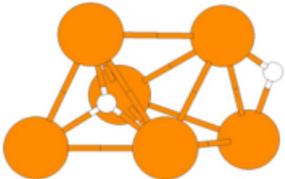
A fin de llevar a cabo un estudio comparativo más amplio sobre el proceso de disociación de hidrógeno en clúster metálicos de metales del periodo 3, el Grupo de Física de Nanoestructuras de la Universidad de Valladolid proporcionó los resultados obtenidos previamente para los siguientes metales: Níquel, vanadio, titanio y calcio. Los datos y figuras se han extraído de (1)

Nanopartícula	E / eV	$\mu / \mu_B$	E(ads) / eV
 Níquel estructura octaedro	-7827.496054	8	
 Níquel estructura octaedro con hidrogeno disociado.	-7860.414042	6	1.110649
 Níquel estructura octaedro con hidrógeno molecular.	-7859.900913	6	0.597520

Nanopartícula	E / eV	$\mu / \mu_B$	E(ads) / eV
 <p data-bbox="312 472 603 501">Vanadio estructura octaedro.</p>	-11736.681003	0	
 <p data-bbox="296 801 624 860">Vanadio estructura octaedro con hidrogeno disociado.</p>	-11770.486449	0	1.998107
 <p data-bbox="296 1160 624 1218">Vanadio estructura octaedro con hidrógeno molecular.</p>	-11768.794862	0	0.306520

3.4. RESULTADOS FACILITADOS POR EL GRUPO DE FÍSICA DE NANOESTRUCTURAS DE LA UVA41

Nanopartícula	E / eV	$\mu$ / $\mu\text{g}$	E(ads) / eV
 <p data-bbox="432 443 619 465">Titanio estructura IPB.</p>	-9545.053347	4	
 <p data-bbox="416 757 643 801">Titanio estructura IPB con hidrogeno disociado.</p>	-9578.905672	2	2.044986
 <p data-bbox="416 1126 643 1171">Titanio estructura IPB con hidrógeno molecular.</p>	-9576.973585	4	0.112899

Nanopartícula	E / eV	$\mu / \mu_B$	E(ads) / eV
 <p>Titano estructura octaedro.</p>	-9545.032873	2	
 <p>Titano estructura octaedro con hidrogeno disociado.</p>	-9578.858590	0	2.018378
 <p>Calcio estructura IPB.</p>	-6099.409264	0	
 <p>Calcio estructura IPB con hidrogeno disociado.</p>	-6132.758050	0	1.541457

### 3.5. Recopilación de los resultados y comparación

A continuación se muestran recogidos en tablas los resultados anteriormente expuestos. De esta manera se podrán comparar de una manera más sencilla la energía, el momento magnético de spín y la energía de adsorción de la estructura final de cada metal. Se han incluido, aparte de los metales calculados en este trabajo, los expuestos en la sección anterior, a fin de realizar un estudio comparativo más amplio. Los metales aparecen en orden creciente de número atómico.

Nanopartícula	$\mu/\mu_B$
$Ca_6[ipb]$	0
$Ti_6[oct]$	2
$Ti_6[ipb]$	4
$Va_6[oct]$	0
$Cr_6[oct]$	10
$Cr_6[ipb]$	10
$Mn_6[oct]$	8
$Mn_6[ipb]$	10
$Fe_6[oct]$	18
$Ni_6[oct]$	8

Cuadro 3.1: Nanopartículas metálicas y su momento magnético de spín.

Nanopartícula	$\mu/\mu_B$	E(ads)/eV
$Ti_6[ipb] + H_2$	4	0.0112899
$V_6[oct] + H_2$	0	0.306520
$Cr_6[oct] + H_2$	8	0.041639
$Mn_6[oct] + H_2$	8	0.117653
$Mn_6[ipb] + H_2$	6	0.596723
$Fe_6[oct] + H_2$	18	0.058201
$Ni_6[oct] + H_2$	6	0.597520

Cuadro 3.2: Nanopartículas metálicas con hidrógeno adsorbido en forma molecular. Energía de adsorción y momento magnético de spín.

Nanopartícula	$\mu/\mu_B$	E(ads)/eV
$Ca_6[ipb] + 2H$	0	1.541457
$Ti_6[oct] + 2H$	0	2.018378
$Ti_6[ipb] + 2H$	2	2.044986
$V_6[oct] + 2H$	0	1.998107
$Cr_6[oct] + 2H$	10	1.426186
$Cr_6[ipb] + 2H$	2	1.133049
$Mn_6[oct] + 2H$	6	1.180738
$Mn_6[ipb] + 2H$	4	1.226445
$Fe_6[oct] + 2H$	18	1.122284

Cuadro 3.3: Nanopartículas metálicas con hidrógeno adsorbido en forma disociada. Energía de adsorción y momento magnético de spín.

A continuación se representa el momento magnético de espín y la energía de adsorción  $E(\text{ads})$  en función del número de electrones de valencia<sup>5</sup> de los metales estudiados. Se ha representado por un lado el caso de adsorción de hidrógeno en su forma molecular y por otro el disociado. Como se puede observar, en el caso de

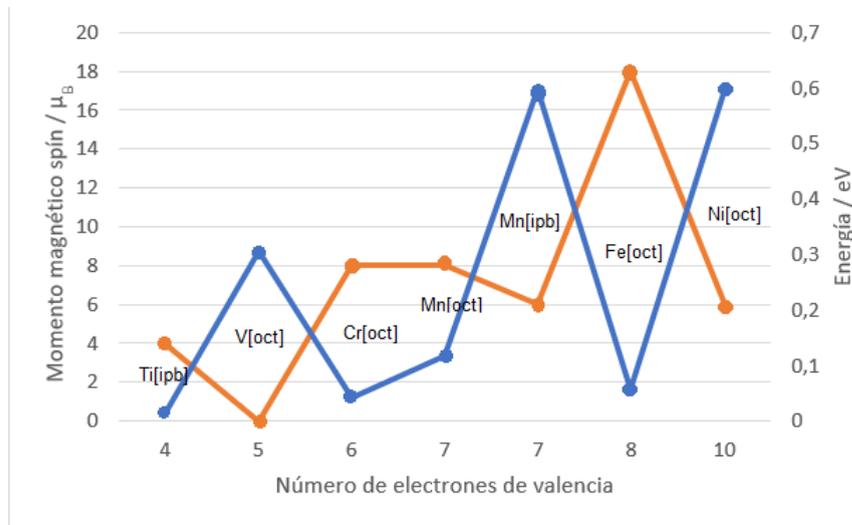


Figura 3.24: Clúster metálicos +  $H_2$ . En naranja: Momento magnético de espín  $\mu/\mu_b$ . En azul: Energía de adsorción  $E(\text{ads})/\text{eV}$ .

adsorción de hidrógeno en forma molecular  $H_2$  no hay una tendencia definida en la relación entre la energía de adsorción y el número de electrones de valencia, ni entre el momento magnético de espín y el número de electrones de valencia. Sin embargo, sí que parece existir una anticorrelación entre la energía de adsorción y el momento magnético de espín.

De las tablas **Cuadro 1** y **Cuadro 2** se puede observar que la presencia de la molécula de hidrógeno no varía el momento magnético de espín de los clústeres  $Ti_6[\text{oct}]$ ,  $Va_6[\text{oct}]$ ,  $Mn_6[\text{oct}]$  y  $Fe_6[\text{oct}]$  y que disminuye su valor en los clústeres  $Cr_6[\text{oct}]$ ,  $Ni_6[\text{oct}]$  (disminuye en dos unidades) y  $Mn_6[\text{ipb}]$  (disminuye en 4 unidades).

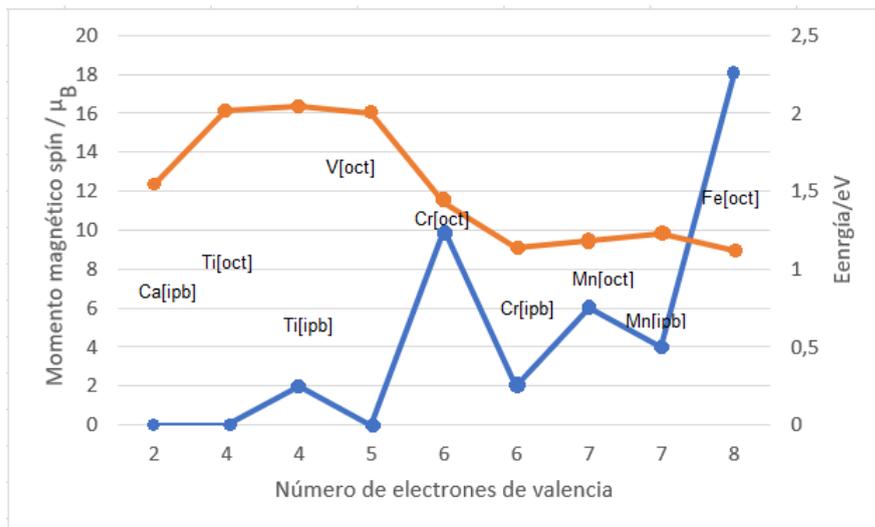


Figura 3.25: Clúster metálicos +  $2H$ . En naranja: Energía de adsorción  $E(\text{ads})/\text{eV}$ . En azul: Momento magnético de espín  $\mu/\mu_b$

<sup>5</sup>Los electrones de valencia para cada metal son: Ca = 2, Ti = 4, Va = 5, Cr = 6, Mn = 7, Fe = 8, Ni = 10.

En el caso de adsorción de hidrógeno en forma disociada 2H se observa que la energía de adsorción se mantiene en los clústers de  $Ti_6[oct]$ ,  $Ti_6[ipb]$  y  $V_6[oct]$  con un valor aproximado de 2 eV. Por otro lado, la energía de adsorción también se mantiene constante en los clústers de  $Cr_6[ipb]$ ,  $Mn_6[oct]$ ,  $Mn_6[ipb]$  y  $Fe_6[oct]$  con un valor aproximado de 1,15 eV. Sin embargo, este comportamiento no revela ninguna tendencia clara en el comportamiento de la energía en relación con el número de electrones de valencia. Comparando estas energías se puede ver que los metales de transición del principio de la serie son más activos para disociar hidrógeno que los del final de la serie. Por otro lado, no se observa una tendencia clara en la relación entre el momento magnético de espín y el número de electrones de valencia.

### 3.6. Conclusiones

En vista de los resultados obtenidos durante el estudio (teniendo en cuenta los resultados facilitados por el *Grupo de Física de Nanoestructuras de la UVA*) se obtienen las siguientes conclusiones del trabajo:

- En ausencia de hidrógeno, el clúster de hierro  $Fe_6[oct]$  posee el comportamiento magnético más intenso, con un momento magnético de espín  $\mu = 18 \mu_B$ . En presencia de hidrógeno, tanto en su forma molecular como en su forma disociada, el hierro presenta el mayor valor de momento magnético de espín. Su valor es  $\mu = 18$ , por lo que la presencia del hidrógeno no varía su valor con respecto al clúster aislado.
- La densidad de espín de los metales estudiados en este trabajo muestra un comportamiento ferrimagnético de los clúster de manganeso y de cromo. Por otro lado, se observa que el hierro es un metal claramente ferromagnético
- Los clústers con mayor capacidad de adsorción de hidrógeno en forma molecular son el  $Ni_6[oct]$  con una energía de 0.597520 eV y el  $Mn_6[ipb]$  con una energía de 0.596723 eV.
- Las energías de adsorción de hidrógeno en forma molecular son notablemente menores que las de en forma disociada. En aquellos metales que presentan para una misma geometría ambas vías de adsorción, la vía disociativa es claramente superior. Todo indica que la adsorción de hidrógeno se dará tras la disociación de la molécula en sus átomos.
- En las imágenes que representan la diferencia de densidad electrónica entre el sistema global y sus componentes se observa que la densidad electrónica, cuando la adsorción tiene lugar por vía molecular, se redistribuye en las regiones entre la molécula y el clúster, formando un enlace en parte covalente, con una clara polarización de la densidad electrónica en torno a la molécula de hidrógeno. Por otro lado, cuando se adsorbe el hidrógeno en forma disociada, la densidad electrónica se redistribuye englobando a los átomos de hidrógeno, dando lugar a enlaces de tipo hidruro. Teniendo en cuenta los resultados de las energías de adsorción, los enlaces de tipo hidruro ligan con una mayor estabilidad al hidrógeno que el enlace covalente.
- Los metales con una energía de adsorción mayor son el titanio y el vanadio, que son metales del principio de la serie de los metales de transición. En ambos, los átomos de hidrógeno se sitúan en sus caras. Esto se debe a que existe una mayor superficie de contacto y los átomos de hidrógeno tienen una mayor interacción con los átomos de la estructura metálica.
- De los metales estudiados en este trabajo (cromo, manganeso y hierro), el  $Cr_6[oct]$  presenta la mayor energía de adsorción  $E(ads) = 1.426186$ . Al igual que en los casos del titanio y el vanadio, los átomos de hidrógeno se sitúan en las caras del octaedro de cromo, teniendo una mayor superficie de contacto con los átomos de las aristas. En el resto de casos ( $Cr_6[ipb]$ ,  $Mn_6[oct]$ ,  $Mn_6[ipb]$  y  $Fe_6[oct]$ ) al menos uno de los átomos de hidrógeno si encuentran ligados en una arista.

En definitiva, el estudio de los procesos de adsorción en manganeso, hierro y cromo, junto con los resultados de un estudio anterior, permiten asegurar que el proceso de adsorción de hidrógeno por parte de una nanopartícula metálica es mucho más efectivo por medio de la vía disociativa. En concreto, el titanio (tanto en su estructura octaédrica como en su estructura IPB) y el vanadio (en su estructura octaédrica) son los metales más favorables a la hora de un posible almacenamiento de hidrógeno.

# Bibliografía

- [1] SANZ MARTÍN, C (2018) *Estudio comparativo de la adsorción y disociación de hidrógeno en nanopartículas de distintos metales de transición: aplicaciones en almacenamiento de hidrógeno y en pilas de combustible*. (Trabajo de Fin de Grado). Universidad de Valladolid, Valladolid, España.
  
- [2] Hohenberg, P.& Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136, 3B.
  
- [3] Ashcroft, N. W. & Mermin, N.D. (1976). *Solid State Physics*. Belmont, Massachusetts, United States: Brooks Cole.
  
- [4] Hook, J.R. & Hall, H.E. (1995). *Solid State Physics*. Hoboken, New Jersey, United States: Wiley.
  
- [5] Kohn, W., Becke, A.D. & Parr, R. G. (1996). Density Functional Theory of Electronic Structure. *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (31), 12974-12980.
  
- [6] Samuel S. Mao, Shaohua Shen, Liejin Guo (2012). Nanomaterials for renewable hydrogen production, storage and utilization. *Profress in Natural Science: Materials International 2012*; 22(6): 522-534.
  
- [7] G. E. Froudakis (2011) Hydrogen storage in nanotubes & nanostructures. *Materialstoday, Volume 14, Number 7-8*. 324-328.
  
- [8] Prabhukhot Prachi R., Wagh Mahesh M., Gangal Aneesh C. (2016). A Review on Solid State Hydrogen Storage Material. *Advances in Energy and Power 4(2)*: 11-22.
  
- [9] Robine Jm et al. Death toll exceeded 70.000 in Europe during the summer of 2003. *Les Comptes Rendus/Série Biologies*, 2008, 331:171-78.