

Cálculos electrónicos de la disociación del Hidrógeno en nanopartículas de Cobalto



Universidad de Valladolid

Kevin Garcia Diez

Tutores:

María José López.

Julio Alfonso Alonso.

5 de julio de 2017

Índice general

1. Introducción a los nanomateriales y la nanofísica.	7
1.1. Incremento relación superficie-volumen	8
1.2. Quantum size effect	9
1.3. Almacenamiento de hidrógeno.	9
2. Teoría del Funcional de la Densidad.	11
2.1. El problema de muchos cuerpos	11
2.1.1. La ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos.	12
2.1.2. Aproximación de núcleos fijos.	12
2.1.3. Aproximación de electrones independientes.	13
2.2. Método de Hartree-Fock.	14
2.2.1. Principio de exclusión de Pauli.	15
2.2.2. Aproximación de campo medio.	15
2.2.3. Las ecuaciones de Hartree-Fock.	17
2.3. Teoría del funcional de la densidad.	18
2.3.1. Teorema de Hohenberg-Kohn.	19
2.3.2. Ecuaciones de Kohn-Sham.	19
2.3.3. Cálculo autoconsistente.	22
3. Simulaciones computacionales. Resultados.	23
3.1. Software DACAPO.	24
3.2. Simulaciones y resultados teóricos.	24
3.2.1. Nanopartícula Co_6	24
3.2.2. Cluster $Co_6 + H_2$	26
3.2.3. $Co_6 + 2H_2$	29
3.2.4. $Co_6 + 3H_2$	30
3.2.5. $Co_6 + 4H_2$	31
3.2.6. $Co_6 + 5H_2$	33
3.2.7. $Co_6 + 6H_2$	34
3.2.8. $Co_6 + 7H_2$	36
3.2.9. $Co_6 + 8H_2$	36
3.2.10. $Co_6 + 9H_2$	37
3.2.11. $Co_6 + 10H_2$	37
3.2.12. $Co_6 + 11H_2$	38
3.2.13. $Co_6 + 12H_2$	38
3.2.14. $Co_6 + 13H_2$	39
3.2.15. $Co_6 + 14H_2$	39
3.2.16. $Co_6 + 15H_2$	40
3.2.17. $Co_6 + 16H_2$	41
3.3. Resumen de resultados.	43

4. Comparaciones.	45
5. Conclusiones.	49

Resumen

En este TFG se expondrán algunos resultados sobre la disociación del Hidrógeno en nanopartículas de Cobalto, concretamente para nanopartículas de 6 átomos de Cobalto, obtenidos mediante simulaciones basadas en la *teoría del funcional de la densidad* (DFT). El objetivo es la posible utilización de las nanopartículas como dopante en materiales para poder almacenar Hidrógeno y utilizarlo como combustible en pilas y baterías eléctricas de bajo impacto ambiental.

En el primer capítulo se da una introducción a la nanociencia y se exponen los nuevos efectos que se observan en la nanoescala y por qué se dan. A escala nanométrica hay una fuerte dependencia de las propiedades de un material con el número de átomos en el material, estas propiedades se deben a la mayor proporción superficie-volumen en estos materiales, lo que los hace más reactivos y muy útiles como catalizadores. Además en esta escala la longitud de onda de las excitaciones presentes en el material es del orden del tamaño del material en alguna de sus dimensiones (láminas, nanohilos, puntos cuánticos), lo que da lugar a la aparición de efectos cuánticos muy interesantes en aplicaciones tecnológicas.

En el segundo capítulo se realiza una introducción teórica a la teoría del funcional de la densidad, una teoría desarrollada por Pierre Hohenberg, Walter Kohn y Lu Sham en la década de 1960. Esta teoría es actualmente utilizada en la investigación de las propiedades y la estructura de nuevos materiales. Al igual que en la teoría de Hartree-Fock, DFT consiste en un conjunto de ecuaciones que se resuelven de manera autoconsistente obteniendo el estado fundamental de un sistema, en estas ecuaciones están incluidos los efectos de intercambio y de correlación, a diferencia de las técnicas utilizadas hasta esa fecha que no eran capaces de dar cuenta de estos efectos.

En el tercer capítulo se expondrán los resultados obtenidos. Las simulaciones fueron realizadas en el cluster de procesadores LARISA de la UVA mediante el software DACAPO que utiliza el grupo de física de nanoestructuras de la UVA. El análisis consistió en obtener la estructura de las nanopartículas de Co_6 , que resultó ser un octaedro regular, después se realizaron diversas simulaciones con un número creciente de moléculas de hidrógeno, tanto en estado disociado como molecular y se obtuvieron las energías de adsorción del Hidrógeno hasta conseguir la saturación de la estructura. Por último se compara el Cobalto como catalizador en la disociación del Hidrógeno con otros elementos estudiados por el grupo de física nanoestructuras de la UVA.

Finalmente se adjunta una tabla con las diversas estructuras calculadas, la energía de sus estados fundamentales y las energías de adsorción de Hidrógeno en sus diversas formas para cada una de ellas.

Capítulo 1

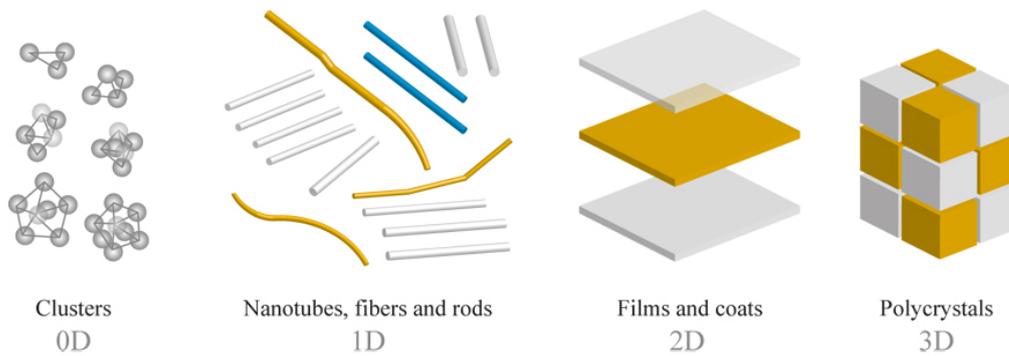
Introducción a los nanomateriales y la nanofísica.

Según la física del estado sólido las propiedades de los sólidos dependen de su composición química, su estructura cristalina, el número de electrones por celdilla primitiva en el cristal, el tipo de enlace entre los átomos que componen el sólido, etc... En general, para los sólidos macroscópicos a los que estamos acostumbrados la mayoría de las propiedades no dependen del tamaño del sólido (densidad, calor específico, conductividad...). Pero cuando alguna de las dimensiones del material se reduce hasta la escala de los nanómetros ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$), en estos casos se dice que nos encontramos ante un nanomaterial.

Los nanomateriales, tienen una fuerte dependencia con el tamaño y número de átomos en el material, lo que da lugar a una gran variación de sus propiedades, esto tiene un gran interés en aplicaciones tecnológicas ya que nos da la posibilidad de crear "materiales a la carta". El inicio de la nanociencia como un campo de estudio se sitúa en la conferencia que impartió Richard Feynmann en Caltech "There is plenty of room at the bottom". En 1959, donde Feynmann habló de la manipulación de materiales a escala atómica. Desde entonces hasta hoy el campo de la nanotecnología ha experimentado un crecimiento sin precedentes llegando a prácticamente todas las áreas de conocimiento, como la química, biología, medicina, electrónica... Llegando a convertirse en uno de los campos con mayor auge y que mayor número de patentes genera al año. Sin duda alguna la nanotecnología promete ser uno de los campos que revolucionen nuestra tecnología en un futuro.

Hay tres tipos de nanomateriales, dependiendo de cuantas dimensiones tengan un tamaño dentro de la nanoescala:

- **Materiales 2D:** Láminas delgadas de unos pocos átomos de espesor. Pueden utilizarse como superficies protectoras de la corrosión, aislantes... Algunos ejemplos son el grafeno o el nitruro de boro.
- **1D:** Nanohilos y nanotubos cuyo diámetro es mucho menos que su longitud. Pueden utilizarse como cables nanométricos o refuerzo de otros materiales. El ejemplo más conocido son los nanotubos de carbono.
- **0D:** nanopartículas o puntos cuánticos (quantum dots), son agregados de unos pocos átomos en los que las 3 dimensiones espaciales se encuentran en la nanoescala. Son utilizados en diversas aplicaciones como dopantes de otros materiales o catalizadores de reacciones químicas.



Representación de los diferentes tipos de materiales.

¿Por qué las propiedades de los materiales son tan diferentes en la escala nanométrica? La respuesta se debe a dos efectos: la mayor proporción superficie-volumen de los nanomateriales, que los convierte en más reactivos, lo que permite su aplicación como catalizadores en reacciones químicas. La otra causa es el "quantum size effect" o efecto cuántico de tamaño, que se da cuando las dimensiones de un material son del orden de la longitud de onda de las excitaciones presentes en dicho material, esto se traduce en la aparición de efectos puramente cuánticos en estos materiales que no se observan en sus versiones macroscópicas. En las próximas secciones describiremos en mayor detalle cada uno de estos efectos.

1.1. Incremento relación superficie-volumen

Las propiedades de los materiales dependen, entre otras cosas, de la estructura atómica. Es la periodicidad de la red la que nos permite predecir las propiedades de un sólido cristalino, pero la periodicidad que existe en el interior del sólido se rompe en la superficie del material, donde las capas atómicas más cercanas a la superficie poseen una estructura cristalina ligeramente diferente a la presente en el volumen, el estudio de las superficies y su estructura forma en sí un gran campo de estudio actual, conocido como física de superficies.

Si tenemos un cubo de 1 m^3 de un determinado material, la superficie de este bloque es 6 m^2 , pero si dividimos este cubo en 6 cubos de $0,5\text{ m}$ de arista la superficie total del material será de 12 m^2 . Si dividimos el bloque en cubo de 1 cm de arista la superficie total aumenta hasta los 600 m^2 es decir, disminuyendo el volumen de las partículas que componen un volumen de material se incrementa la relación superficie-volumen de este. Las reacciones químicas se dan entre los átomos más próximos a la superficie de los reactivos, por lo que este aumento de la superficie vuelve a los materiales mucho más reactivos, lo que permite entender su uso como catalizadores.

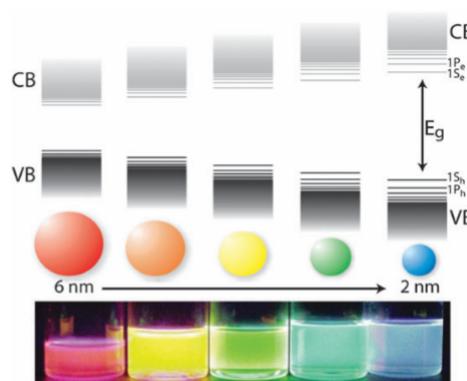
Según lo dicho anteriormente la estructura se modifica en las cercanías de la superficie, por lo que en los nanomateriales, en los que prácticamente todos los átomos están cerca de la superficie, por lo que la estructura de los nanomateriales puede ser completamente diferente a la del material tridimensional. El estudio de la estructura superficial de los sólidos cristalinos se realiza mediante difracción de electrones ya que estos solo penetran unos pocos nanómetros en el material.

1.2. Quantum size effect

Se conoce con el nombre de *quantum size effect* al cambio en las propiedades de los materiales en el que alguna de sus dimensiones es del orden de las excitaciones presentes en el material, lo que recibe el nombre de *confinamiento cuántico*.

En un material ordinario, los electrones pueden ser descritos mediante bandas de energía, conjuntos de valores para la energía y el momento de los electrones presentes en el material. En estas bandas los posibles valores que pueden tomar la energía y el momento forman un conjunto discreto pero cuasi-continuo, es decir los diferentes valores entre energías y vector de onda de los electrones están muy próximos dentro de una misma banda. En el material existen diferentes bandas, que podrán superponerse con bandas inferiores o superiores, como en el caso de los semimetales, o tener una banda prohibida de energías entre ambas bandas (GAP) como es el caso de los semiconductores y los aislantes.

El confinamiento cuántico se da cuando el tamaño del material se reduce de forma que alguna de sus dimensiones sea del orden de la función de onda de los electrones presentes en el material, así surgen niveles de energía discretos como los de una partícula en un pozo de potencial o en una caja. En estos casos la adición o sustracción de un pequeño número de átomos en el material provocara variaciones en los niveles de energía y en la anchura de las bandas prohibidas, resultando en diferentes propiedades como por ejemplo la absorción o emisión de radiación electromagnética.



Suspensión coloidal de nanopartículas de CdSe NCs de diferentes diámetros ante excitación UV.

1.3. Almacenamiento de hidrógeno.

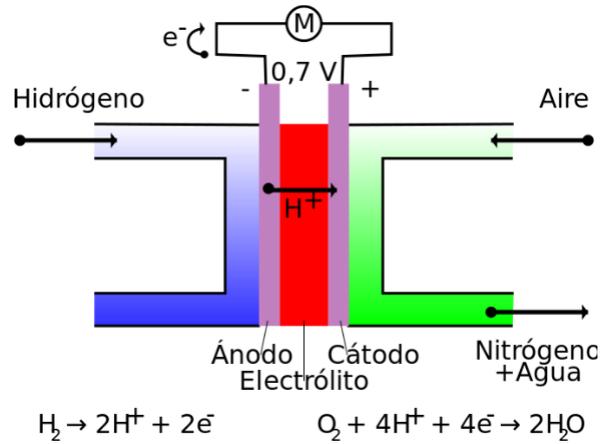
El hidrógeno es el elemento mas abundante del universo, componiendo aproximadamente el 75% de la materia ordinaria del universo, aunque en la Tierra no es un elemento tan común. El hidrógeno se extrae mediante diversos procesos físico-químicos de hidrocarburos como el metano y otros compuestos. El hidrógeno presenta una gran solubilidad en metales de transición y tierras raras, por lo que también puede formar diversos compuestos con estos elementos.

El hidrógeno puede ser utilizado como combustible en la obtención de energía tanto en futuras centrales nucleares de fusión nuclear, como en otras aplicaciones mas cercanas, como las baterías eléctricas de hidrógeno, que son unas pilas eléctricas que utilizan como combustibles hidrógeno y oxígeno produciendo agua como *residuo*.

El funcionamiento de una pila de hidrógeno se basa en la reacción química:



Un esquema básico del interior de una batería de hidrógeno es:



Esquema básico de una pila de hidrógeno y oxígeno.

Uno de los principales problemas que presenta la utilización de hidrógeno de forma industrial es su almacenamiento, ya que su capacidad energética por unidad de volumen es menor que el de otros combustibles como los hidrocarburos, por esto para almacenar una cantidad suficiente de hidrógeno se depositan en tanques a gran presión, o disuelto en otros compuestos sólidos. Pero estas formas de almacenamiento hacen inviable la fabricación de pilas eléctricas portátiles y ligeras. Como alternativa a estos métodos se está estudiando la posibilidad de almacenamiento de hidrógeno en materiales porosos, especialmente materiales de carbono, que por sus propiedades químicas permite la absorción de grandes cantidades de hidrógeno en sus poros.

Varios estudios demuestran que el dopado de materiales porosos de carbono con metales de transición aumenta notablemente la capacidad de almacenamiento de estos materiales. Además, si el tamaño de los poros del material es nanométrico, la superficie del material aumenta considerablemente, permitiendo una mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

Por tanto la utilización de materiales nanoporosos de carbono o nanoespumas dopadas con nanopartículas de metales de transición y otros elementos son un candidato con muchas opciones para el almacenamiento de hidrógeno en baterías eléctricas portátiles, con un tamaño, capacidad y peso que les permita ser utilizadas en diversas aplicaciones industriales como baterías de vehículos eléctricos.

El estudio realizado en este TFG se centra en el análisis de la capacidad de absorción de hidrógeno en nanopartículas libres de cobalto, concretamente Co_6 , realizando simulaciones atómicas. Estas simulaciones arrojarán datos sobre las propiedades del cobalto en la disociación y absorción de hidrógeno y su posible utilización en el dopado de materiales carbonosos. En un análisis posterior se realizarán nuevas simulaciones en las que las nanopartículas estarán sustentadas sobre una lámina de grafeno, que servirá como aproximación a las superficies de los poros del material de carbono.

Capítulo 2

Teoría del Funcional de la Densidad.

La teoría del funcional de la densidad (DFT), es uno de los métodos teóricos de mayor uso en la actualidad para la descripción de materiales, ya sean materiales macroscópicos con un gran número de átomos como en pequeños clusters atómicos o moléculas. Esta teoría fue desarrollada por P. Hohenberg, W.Kohn y L. J. Sham durante 1964 y 1965 cuando publicaron varios artículos que sentarían las bases de la teoría, mas tarde M. Levy y E.H. Lieb desarrollarían matemáticamente la teoría, proponiendo funcionales y solucionando el problema de la representabilidad. En la actualidad esta teoría permite predecir propiedades tanto del estado fundamental como de los estados excitados de múltiples sistemas, ajustándose bien a los resultados experimentales, por lo que es utilizada por diversos grupos de investigación en todo el mundo y sigue a día de hoy en desarrollo.

Las técnicas de DFT se basan en el teorema de Hohenberg-Kohn, el cual establece que la densidad del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes determina de manera implícita todas las propiedades derivables del hamiltoniano del sistema.

2.1. El problema de muchos cuerpos

El problema de calcular la estructura de un conjunto de átomos en interacción, gobernados por la ecuación de Schrödinger, es en general imposible, por eso en la práctica se realizan aproximaciones o simplificaciones que reduzcan la dificultad del problema. A lo largo de esta sección comentaremos algunas de estas aproximaciones, sus implicaciones y qué propiedades de nuestro sistema nos permitirán explicar y cuales no.

El camino que seguiremos en la exposición de estas aproximaciones es el mas natural, ya que es como fueron desarrollándose a lo largo de la historia del siglo anterior. Comenzaremos exponiendo el problema, presentando el hamiltoniano de un sistema de muchos cuerpos en interacción, comenzaremos por las aproximaciones mas bruscas como la aproximación de núcleos de masa infinita y la aproximación adiabática. El siguiente paso consiste en desprestigiar la repulsión electrostática entre los electrones. Los siguientes métodos consisten en la utilización de pseudopotenciales y funciones de prueba que se minimizan mediante técnicas de cálculo variacional, estas son los métodos de Hartree-Fock y finalmente del DFT que es el que nos interesa en este TFG.

2.1.1. La ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos.

La evolución del cualquier sistema cuántico no relativista está gobernada por la ecuación de Schrödinger, la cuál determina el estado de un sistema en cualquier instante de tiempo conociendo su hamiltoniano, es decir las interacciones que se dan en el sistema. El hamiltoniano de un conjunto de átomos bajo interacción electrostática contiene diversos términos, la energía cinética de electrones y núcleos, la atracción entre núcleos y electrones y la repulsión electrostática entre los electrones y entre los propios núcleos. Para un conjunto de N núcleos de masa M_j con $j = 1, 2, \dots, N$ y n electrones de masa m el hamiltoniano del sistema es:

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \frac{-\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 + \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{j>i} \frac{e^2 Z_j}{|R_j - r_i|} + \sum_{j>i}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_j - R_i|} + \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad (2.1.1)$$

Donde el primer término corresponde a la energía cinética de los núcleos atómicos, el segundo término es la energía cinética de los electrones, el tercer término corresponde a la energía potencial entre los electrones y los núcleos, este término reduce la energía del sistema ya que esta fuerza es atractiva. Los dos últimos términos aumentan la energía del sistema ya que son términos de potenciales repulsivos, el cuarto es el correspondiente a la repulsión entre los núcleos situados en las posiciones R_j con carga Z_j y R_i con carga Z_i y el quinto a la repulsión electrostática entre los electrones.

En los cálculos teóricos en física atómica es conveniente introducir un conjunto de unidades que simplificaran notablemente las expresiones al eliminar constantes. Son conocidas como *unidades naturales* y son ampliamente utilizadas en física teórica y atómica, en estas unidades la carga del electrón, e , la constante de Planck, \hbar , y la velocidad de la luz, c , son iguales a la unidad. En lo siguiente en este trabajo utilizaremos estas unidades. Con estas unidades el hamiltoniano del sistema se escribe de manera mas breve:

$$\mathcal{H} = - \sum_{j=1}^N \frac{1}{2M_j} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{j>i} \frac{Z_j}{|R_j - r_i|} + \sum_{j>i}^N \frac{Z_i Z_j}{|R_j - R_i|} + \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_j - r_i|} \quad (2.1.2)$$

Podemos ver que este hamiltoniano es muy general, pero no podemos obtener mucha información de él de esta manera, por lo que se realizan diversas aproximaciones, que pueden servir para explicar algunos resultados experimentales en ciertas condiciones.

2.1.2. Aproximación de núcleos fijos.

En los sólidos y en algunas moléculas, sobre todo a bajas temperaturas los núcleos ocupan unas posiciones bastante definidas en el espacio. A pesar del principio de incertidumbre, en sólidos los núcleos de los átomos vibran en torno a unas posiciones de equilibrio, como la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones estos se moverán con mayor velocidad, por lo que en el sólido podemos estudiar de manera aproximada el movimiento de la nube electrónica y de los núcleos, ya que la nube electrónica seguirá el movimiento del núcleo, a esto se le conoce como aproximación adiabática. En este caso consideraremos fijas las posiciones de los núcleos en una primera aproximación, esto es equivalente a considerar núcleos de masa infinita, estudiaremos el movimiento de los electrones de manera independiente.

Con la aproximación de núcleos de masa infinita el término de cinético correspondiente a estos desaparece, además al tener posiciones fijas el término de repulsión entre dos núcleos es constante, con lo que podemos ignorarlo ya que no intervendrá en las ecuaciones de movimiento del sistema y ya que el origen de referencia donde tomamos el *çero* en la energía es arbitrario. Nuestro hamiltoniano se simplifica hasta:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{j>i} \frac{Z_j}{|R_j - r_i|} + \sum_{j>i} \frac{1}{|r_j - r_i|} \quad (2.1.3)$$

Este hamiltoniano es mucho más sencillo pero sigue siendo un problema irresoluble en general debido al término de interacción entre los electrones. Para abordar el problema podemos recurrir a otras aproximaciones como recurrir a pseudopotenciales que promedien estas interacciones, consiguiendo de esta manera un potencial local, que no tenemos antes debido a las repulsiones entre nubes electrónicas. Otra aproximación mucho más brusca pero que puede llegar a dar algún resultado interesante en algunos casos consiste en la aproximación de electrones independientes, es decir despreciar totalmente la repulsión electromagnética entre electrones, esto se conoce como aproximación de electrones independientes y hablaremos sobre ella en la siguiente sección.

2.1.3. Aproximación de electrones independientes.

Esta aproximación es demasiado brusca, pero en algunos casos este tratamiento puede dar algunos resultados de interés, además DFT utiliza esta aproximación, unida con pseudopotenciales que incluyen los términos de correlación e intercambio.

En la aproximación de electrones independientes se desprecia la interacción entre los electrones. Con esto el hamiltoniano resultante es separable en n hamiltonianos independientes de cada uno de los electrones, lo que simplifica notablemente la resolución del problema. El hamiltoniano en la aproximación de electrones independientes es:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{j>i} \frac{Z_j}{|R_j - r_i|} \quad (2.1.4)$$

Este hamiltoniano es separable en varios hamiltonianos idénticos, cada uno de ellos correspondiente a un electron, de la forma:

$$h_i = - \frac{1}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Z_j}{|R_j - r_i|} \quad (2.1.5)$$

Entonces el hamiltoniano puede escribirse como:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^n h_i \quad (2.1.6)$$

De esta manera la función de onda que describe el estado del sistema se puede escribir como producto de las funciones de onda de los electrones individuales. Si $\phi(r)$ es una solución de la ecuación para un único electrón:

$$h_i\phi(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi(\mathbf{r}) \quad (2.1.7)$$

Donde ϵ_i es la energía del i -ésimo electrón. La función de onda del sistema de electrones se puede descomponer mediante separación de variables en un producto de las n funciones de cada uno de los electrones:

$$\Psi(r_1, \dots, r_n) = \prod_i \phi_i(r) \quad (2.1.8)$$

Este tipo de hamiltonianos son muy comunes en diversas áreas de la física, como el estudio de un conjunto de osciladores armónicos independientes y sus aplicaciones al estudio de la radiación electromagnética. También será de esta forma la función de onda que utilizaremos en los cálculos con DFT.

Y la ecuación del sistema completo será:

$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.1.9)$$

Donde los estados de energía vienen dados por:

$$E = \epsilon_1 + \dots + \epsilon_n \quad (2.1.10)$$

Esta aproximación, en sistemas atómicos tiene dos inconvenientes, el primero es que el término de repulsión electrostática entre los electrones no es despreciable frente a la atracción nuclear, llegando a ser incluso del orden de la mitad de la atracción nuclear en átomos como el Helio. El segundo inconveniente reside en que la función de onda debe obedecer el principio de exclusión de Pauli, esto es, la función de onda debe ser antisimétrica ante el intercambio de dos partículas. En las próximas secciones trataremos como incluir estos efectos en la descripción de sistemas atómicos.

2.2. Método de Hartree-Fock.

La dificultad de encontrar soluciones exactas a los problemas de sistemas reales en física cuántica llevó al desarrollo de múltiples métodos numéricos y aproximaciones para poder abordar problemas como el estudio de átomos multielectrónicos, la mayoría de estos métodos se basan en métodos variacionales que tratan de minimizar la energía de un sistema partiendo de una función de onda de prueba que elegiremos siguiendo unos criterios físicos razonables y adecuados al sistema de estudio.

El método de Hartree-Fock fue desarrollado por D. R. Hartree y V. A. Fock a finales de la década de 1920, esta basado en métodos variacionales y cumple el principio de exclusión de Pauli. En este método se utiliza una función de onda de prueba dada por un *determinante de Slater*, lo que garantiza que se cumple la antisimetría de la función de onda. Esta función de onda contiene cierto número de parámetros que podemos variar, esta función de prueba se

introduce en la ecuación de Schrödinger y se calcula un valor para la energía del sistema. El método consiste en variar los parámetros hasta alcanzar la solución de mínima energía del sistema.

Los métodos de cálculo variacional son de gran utilidad en muchas áreas de la física, sobre todo en física teórica donde el *principio de mínima acción de Hamilton* permite obtener las ecuaciones que dan la evolución de un sistema a partir de la minimización de un funcional de ciertas variables del sistema denominado *acción*. El cálculo variacional se ocupa de encontrar la solución al problema de minimizar, o hacer máximo, un cierto funcional, variando una función con unas condiciones iniciales y finales dadas fijas. Podría considerarse una extensión del cálculo de máximos y mínimos de funciones ordinarias. Se expondrán a continuación algunas nociones de cálculo variacional, como la derivada funcional que serán necesarias para la obtención de las ecuaciones del método de Hartree-Fock.

2.2.1. Principio de exclusión de Pauli.

En mecánica cuántica podemos clasificar las partículas en dos grandes grupos, bosones y fermiones, los primeros obedecen la estadística de Bose-Einstein y su función de onda es simétrica ante el intercambio de dos partículas. Varios bosones pueden estar en un mismo estado cuántico, lo que a bajas temperaturas hace que se acumulen todos los bosones en el mismo estado dando lugar a interesantes fases como los condensados de Bose. Los fermiones en cambio, siguen la estadística de Fermi-Dirac y poseen una función de onda antisimétrica ante el intercambio de partículas. A diferencia de los bosones los fermiones no pueden encontrarse en el mismo estado cuántico, es decir, con todos sus números cuánticos iguales, esto se conoce como *Principio de exclusión de Pauli* y fue introducido por W. Pauli en 1925. El *Teorema spin-estadística* demostrado en 1940 establece que los fermiones tienen spin semientero y los bosones tienen spin entero.

Como los electrones son fermiones deben obedecer el principio de exclusión, por lo tanto la función de onda que describa los electrones de nuestro sistema debe ser antisimétrica ante el intercambio de dos electrones. Una receta para construir una función de onda que cumpla con el principio de exclusión fue dada por J. C. Slater en 1929, y se conoce con el nombre de *determinante de Slater*.

Si un sistema está compuesto de n fermiones, y cada uno de estos fermiones puede estar en n diferentes estados $|u_n\rangle$, escribiremos $|u_i(j)\rangle$ para hablar de la función de onda del estado i -ésimo ocupado por la partícula número j . La función de onda del sistema estará dada por:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} |u_1(1)\rangle & \cdots & |u_1(n)\rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ |u_n(1)\rangle & \cdots & |u_n(n)\rangle \end{vmatrix} \quad (2.2.1)$$

El factor constante que multiplica al determinante garantiza la normalización de la función de onda.

2.2.2. Aproximación de campo medio.

Como ya hemos comentado la aproximación de electrones independientes es demasiado brusca, es necesario tener en cuenta la interacción coulombiana entre los electrones de al-

guna manera. Una primera aproximación puede hacerse desde la electrostática clásica, una densidad de carga electrónica $n(\mathbf{r})$ creará un potencial eléctrico $\phi(\mathbf{r})$ según la ley de Poisson:

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}) \quad (2.2.2)$$

Un electrón inmerso en el potencial creado por esta densidad de carga tendría, en unidades de Hartree con las que estamos trabajando, una energía potencial $V_H(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r})$, este potencial se denomina potencial de Hartree y fue introducido en 1928. Una solución general de la ecuación es:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.2.3)$$

Que no es más que el potencial generado por una densidad de carga coulombiana arbitraria. Podemos incluir ahora este término en nuestra ecuación de electrones independientes, promediando en cierta manera los efectos de la repulsión eléctrica a la vez que mantenemos el modelo de electrones independientes que facilita notablemente los cálculos.

La densidad electrónica, que en estas unidades coincide con la densidad de carga, al ser independientes los electrones se calcula como la suma de las probabilidades de encontrar a cada uno de ellos en el punto \mathbf{r} :

$$n(\mathbf{r}) = \sum^n |\phi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (2.2.4)$$

Entonces simplemente añadimos el potencial de Hartree como un término adicional en el hamiltoniano de electrones independientes que teníamos antes, por lo que tenemos el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\left[\frac{-1}{2m} \nabla_i^2 - \frac{1}{|R_j - r|} + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi(\mathbf{r}) \quad (2.2.5)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum^n |\phi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (2.2.6)$$

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.2.7)$$

Este sistema de ecuaciones debe resolverse de manera simultánea, se introduce una densidad electrónica inicial, y se calculan el potencial y las funciones de onda correspondientes, que se utilizan para calcular una nueva densidad electrónica hasta alcanzar un mínima en la energía del sistema. A este método se le conoce como *resolver un sistema de manera auto-consistente*.

Esta técnica ya que hemos reducido el problema $3n$ -dimensional inicial a n problemas en 3 dimensiones que son mucho mas sencillos de resolver computacionalmente.

La aproximación del campo medio puede ser útil en sistemas clásicos de cargas, pero en sistemas atómicos necesitamos incluir los efectos cuánticos de correlación e intercambio, que desarrollaremos en los próximos apartados.

2.2.3. Las ecuaciones de Hartree-Fock.

Vamos a exponer ahora la obtención de las ecuaciones del método de Hartree-Fock, este método ha sido ampliamente utilizado desde su desarrollo en 1927 por *D. R. Hartree*, y su posterior perfeccionamiento por *V. A. Fock* en 1930. Este método ha ido modificándose y perfeccionándose para adaptarlo a la resolución de diferentes sistemas. En la actualidad otras técnicas son más utilizadas, pero esta fue la primera y todas las posteriores tienen bastante en común con ella por eso es necesario conocerla como una introducción a las técnicas más modernas.

La obtención de las ecuaciones que describan al sistema se obtiene mediante cálculo variacional. Comenzamos con una función de onda de la forma de un determinante de Slater, esta es la clave del método de Hartree-Fock.

El valor medio de la energía se calcula como:

$$\langle \Psi(\mathbf{r}) | H | \Psi(\mathbf{r}) \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \Psi(\mathbf{r}) H \Psi^*(\mathbf{r}) \quad (2.2.8)$$

Como ya hemos dicho la función de onda de prueba utilizada en el método es de la forma de un determinante de Slater (o una combinación lineal de muchos), debemos de minimizar la energía ante pequeñas variaciones de las funciones de onda monoparticulares $\psi_i(\mathbf{r})$:

$$\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*} = 0 \quad (2.2.9)$$

Como la función de onda es en general compleja, debemos tratar de forma independiente la parte real e imaginaria, otra forma más habitual en teoría cuántica de campos es tratar como independientes a la función de onda y su conjugada.

Derivada funcional.

Dado que la energía es un funcional, que depende de la función de onda de varios electrones requiere que introduzcamos una nueva definición matemática, la *derivada funcional*.

Dado un funcional \mathcal{F} aplicado a una función $g(\mathbf{r})$, y dada una función arbitraria $h(\mathbf{r})$ y un parámetro real ξ , se define la *derivada funcional de \mathcal{F} respecto de $g(\mathbf{r})$* como:

$$\int d\mathbf{r} h(\mathbf{r}) \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta g} = \frac{d}{d\xi} \mathcal{F} [g(\mathbf{r}) + \xi h(\mathbf{r})] \quad \text{Cuando } \xi = 0 \quad (2.2.10)$$

Además requerimos que las funciones de onda monoeléctricas que forman el estado de nuestro sistema sean ortonormales:

$$\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \quad (2.2.11)$$

donde δ_{ij} representa la *delta de Kronecker*, que toma el valor 1 cuando $i = j$ y es igual a 0 cuando $i \neq j$.

Con esto se obtienen las llamadas *ecuaciones de Hartree-Fock*:

$$\left[\frac{-1}{2m} \nabla_i^2 - \frac{1}{|R_j - r|} + V_H(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') = \epsilon_i \psi(\mathbf{r}) \quad (2.2.12)$$

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}) \quad (2.2.13)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_k^n |\psi_k(\mathbf{r})|^2 \quad (2.2.14)$$

Donde el potencial V_{HF} se define como:

$$V_{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_k \frac{\psi_k^*(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.2.15)$$

donde el subíndice k todos los estados ocupados de una única partícula con el mismo spin que la función de onda $\psi_i(\mathbf{r})$.

Este conjunto de ecuaciones se debe resolver de forma autoconsistente. Las ecuaciones de Hartree-Fock incluyen ya algunos efectos cuánticos de nuestro sistema, como el principio de exclusión de Pauli, pero para esto hemos tenido que introducir un potencial no local $V_{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, este potencial es no local en el sentido de que involucra una integración sobre otra variable adicional \mathbf{r}' . La introducción de este potencial no local complica enormemente la resolución del sistema de ecuaciones.

2.3. Teoría del funcional de la densidad.

A pesar de que el método de Hartree-Fock incluye ya muchos efectos de los sistemas cuánticos y consigue algunos buenos resultados, no incluye aún los efectos de intercambio y correlación existentes en todos los sistemas cuánticos de muchas partículas. Además, es posible demostrar que el estado fundamental de un sistema de varios electrones interactuantes no puede ser descrito por una combinación lineal de determinantes de Slater. todo esto nos lleva a la necesidad de dar un siguiente paso en incluir estos efectos de intercambio y correlación de alguna manera en nuestras ecuaciones para tener una descripción completa de nuestro sistema.

La teoría del funcional de la densidad engloba un conjunto de teorías y técnicas, todas estas teorías tienen en común que la energía del sistema en su estado fundamental se puede expresar como un funcional de la densidad del estado fundamental y de unos ciertos potenciales. La primera de estas teorías es la *teoría de Thomas-Fermi* que fue introducida por ambos científicos de manera independiente en 1927. Dirac añadió una corrección que incluía efectos de correlación en 1930 y Weizsäcker introdujo correcciones a la energía cinética en 1935. Pero no sería hasta 1964 hasta que Hohenberg y Kohn establecieron los resultados que permitirían una formulación matemática correcta y rigurosa de la teoría.

Las teorías del funcional de la densidad, DFT por sus siglas en inglés, incluyen en principio todos los efectos cuánticos de intercambio y de correlación entre las partículas de nuestro sistema. Además estas teorías tienen la ventaja de trabajar únicamente con la densidad

electrónica total del sistema, no con cada una de las funciones de onda de cada uno de los electrones, lo que permite reducir el problema de $3n$ a un problema en 3 dimensiones, esto simplifica enormemente los cálculos computacionales, lo que ha dado gran popularidad a esta técnica.

2.3.1. Teorema de Hohenberg-Kohn.

Este resultado es una de las bases de la DFT, puesto que establece la densidad electrónica como única variable que determina el estado fundamental de un sistema de electrones, esto reduce enormemente el número de variables que determinan el estado fundamental de nuestro sistema.

La energía del estado fundamental de cualquier sistema de electrones interactuantes es un funcional de la densidad electrónica únicamente.

La prueba de este teorema es sencilla y se realiza por reducción al absurdo, no se demostrará aquí pero se puede consultar una sencilla demostración en el artículo original de P. Hohenberg y W. Kohn de 1964 citado en la bibliografía.

2.3.2. Ecuaciones de Kohn-Sham.

El teorema anterior permite reducir el número de variables en nuestro problema considerablemente, únicamente necesitamos conocer la densidad electrónica de nuestro sistema en cada punto del espacio. La dificultad reside en que no conocemos una expresión exacta que nos de la energía de correlación e intercambio de nuestro sistema. La idea de la DFT (Kohn-Sham, 1965) consiste en incluir todos estos efectos en un único término E_{xc} conocido como energía de intercambio-correlación, que incluiremos a la energía de nuestros modelos de electrones independientes anteriores.

Entonces incluyendo el término de intercambio-correlación y escribiendo la energía en función de la densidad electrónica, en virtud del teorema de Hohenberg-Kohn, podemos escribir el funcional de la energía como:

$$E = F[n] = \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \sum_{i,j} \left[\psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{-\nabla_i^2}{2m} \psi_i(\mathbf{r}) - \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} + \frac{1}{2} \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right] + E_{xc}[n] \quad (2.3.1)$$

Donde la suma en el índice i se extiende a todos los electrones, mientras que el subíndice j se extiende a todos los cores de los átomos (el núcleo atómico y los electrones mas internos que no intervienen en el enlace químico). El primer término es la energía cinética de los electrones, el segundo término, corresponde a la energía potencial de los electrones independientes sumergidos en el potencial coulombiano de los cores, el tercer término es la energía de Hartree-Fock que hemos calculado anteriormente escrita en función de la densidad electrónica en lugar de que aparezcan las funciones de onda de cada uno de los electrones. El último término es la energía de intercambio-correlación, que incluye la diferencia entre la energía del modelo de Hartree-Fock y la energía del sistema real por definición.

Lo que hemos hecho es agrupar todos los términos que no conocemos en un único término, no conocemos la expresión del funcional de intercambio-correlación, pero existen varias expresiones aproximadas a este funcional como la *aproximación de densidad local*.

Ahora tenemos que encontrar la manera de calcular la densidad electrónica, lo haremos a partir de principios variacionales como en el caso de las ecuaciones de Hartree-Fock. Sabemos que la densidad electrónica del estado fundamental de nuestro sistema, n_0 , es aquella que minimiza el funcional de la energía de nuestro sistema:

$$\left[\frac{\delta F[n]}{\delta n} \right]_{n_0} = 0 \quad (2.3.2)$$

Esto nos da un conjunto de ecuaciones para las funciones de onda monoeléctricas $\psi_i(\mathbf{r})$ con las que construimos la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$.

Puesto que las funciones de onda $\psi(\mathbf{r})$ son en general complejas, debemos tratar la parte real y la parte imaginaria como dos funciones independientes, otro tratamiento equivalente y más habitual en física teórica consiste en considerar como independientes a la función de onda y su conjugada. De esta forma aplicando la regla de la cadena tenemos:

$$\frac{\delta F}{\delta \psi_i^*} = \frac{\delta F}{\delta n} \frac{\delta n}{\delta \psi_i^*} = \frac{\delta F}{\delta n} \psi_i \quad (2.3.3)$$

La condición (2.4.2) implica que:

$$\frac{\delta F}{\delta \psi_i^*} = 0 \quad (2.3.4)$$

Otro requisito que debemos imponer a las funciones de onda monoeléctricas es que sean ortonormales:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.3.5)$$

Estamos entonces ante un problema de optimización de una función sujeta a las restricciones dadas por la ortonormalidad de las funciones de onda, para resolverlo recurrimos al método de los multiplicadores de Lagrange.

Multiplicadores de Lagrange.

Sea $\mathcal{U}(\mathbf{x})$ con $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^m$ una función de varias variables sujeta a k ligaduras:

$$g_i(\mathbf{x}) = 0 \quad (2.3.6)$$

Con $i = 1, 2, \dots, k$. Los extremos de la función:

$$h(\mathbf{x}, \lambda_i) = \mathcal{U}(\mathbf{x}) - \sum_i^k \lambda_i g_i(\mathbf{x}) \quad (2.3.7)$$

Con λ_i constantes, son:

$$\frac{\partial h}{\partial x_i} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial x_i} = \sum_i^k \lambda_i \frac{\partial g_i}{\partial x_i} \quad (2.3.8)$$

Entonces, aplicando el *método de los multiplicadores de Lagrange* introducimos un nuevo funcional en el que están incluidas las ligaduras mediante los multiplicadores λ_{ij} :

$$\mathfrak{L} = F - \sum_{i,j} \lambda_{ij} [\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}] \quad (2.3.9)$$

Ahora buscamos los extremos de este nuevo funcional:

$$\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \psi_i^*} = 0 \Rightarrow \frac{\partial F}{\partial \psi_i^*} = \sum_{i,j} \lambda_{ij} \psi_j \quad (2.3.10)$$

Y derivando (2.4.1) siguiendo la regla de la cadena como en (2.4.3) tenemos:

$$-\frac{\nabla_i^2}{2m} \psi_i(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta n} \left[\int d\mathbf{r} V_n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}) \quad (2.3.11)$$

Podemos diagonalizar los multiplicadores de Lagrange introduciendo unas funciones de onda *rotadas* $\phi_i(\mathbf{r})$:

$$\left[\frac{-\nabla_i^2}{2m} + V_n(\mathbf{r}) + V_{HF}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.3.12)$$

Donde $V_n(\mathbf{r})$ es el potencial creado por los cores atómicos, $V_{HF}(\mathbf{r})$ el potencial de Hartree-Fock definido anteriormente y $V_{xc}(\mathbf{r})$ el potencial de intercambio correlación definido como:

$$V_{xc} = \left[\frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right]_{n(r)} \quad (2.3.13)$$

$$V_n(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \quad (2.3.14)$$

Ya tenemos un conjunto de ecuaciones que describen completamente nuestro sistema, incluyendo todos los efectos de correlación e intercambio. Ahora el único problema es que aunque el potencial V_{xc} incluye todos los efectos de correlación e intercambio no conocemos una expresión para este potencial. Debemos entonces buscar aproximaciones para el funcional E_{xc} . En palabras de Kohn en la entrega del premio Nobel en 1999:

'The Kohn–Sham theory may be regarded as the formal exactification of Hartree theory. With the exact Exc and Vxc all many-body effects are in principle included. Clearly this directs attention to the functional Exc[n]. The practical usefulness of ground-state DFT depends entirely on whether approximations for the functional Exc[n] could be found, which are at the same time sufficiently simple and sufficiently accurate.'

2.3.3. Cálculo autoconsistente.

Al igual que las ecuaciones de Hartree-Fock, las ecuaciones de Kohn-Sham son un conjunto de ecuaciones diferenciales que se resuelven numéricamente de manera autoconsistente. El conjunto de ecuaciones que debemos resolver es:

$$\left[\frac{-\nabla^2}{2m} + V_n(\mathbf{r}) + V_{HF}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.3.15)$$

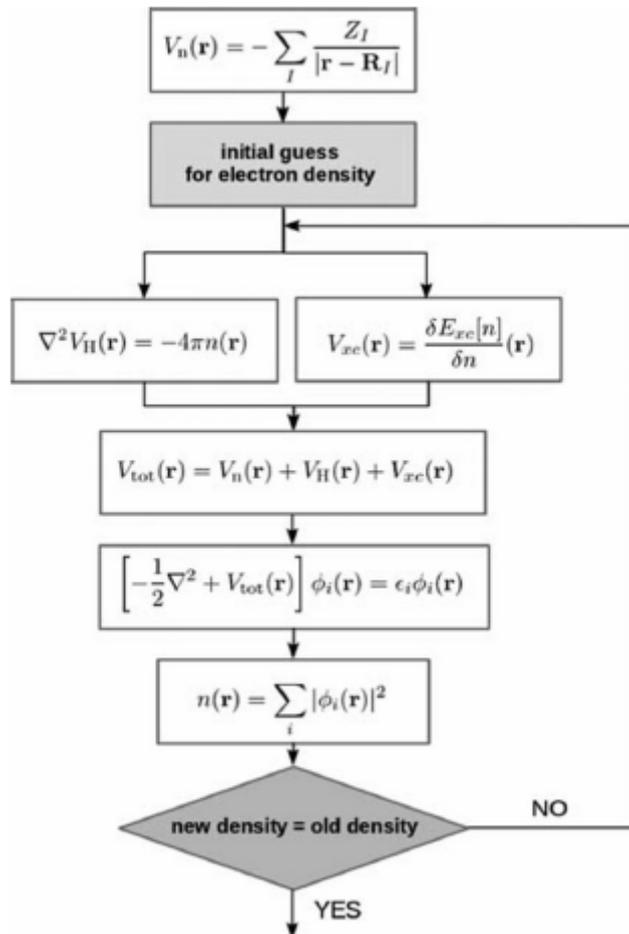
$$n(\mathbf{r}) = \sum^n |\phi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (2.3.16)$$

$$\nabla^2 V_{HF}(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}) \quad (2.3.17)$$

$$V_{xc} = \left[\frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right]_{n(r)} \quad (2.3.18)$$

$$V_n(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \quad (2.3.19)$$

El esquema básico de la resolución numérica de un cálculo autoconsistente es:



Capítulo 3

Simulaciones computacionales. Resultados.

En este capítulo explicaremos brevemente las principales características del programa que se utilizó para las simulaciones atómicas de este TFG, el software *DACAPO*, utilizado por el grupo *FTAO* de la *UVa*. Seguidamente expondremos los principales resultados obtenidos en las simulaciones, esto es las geometrías del estado fundamental de las nanopartículas de cobalto con un número creciente de moléculas de hidrógeno. El estudio realizado durante este TFG se centra en las nanopartículas de Co_6 , formadas por seis átomos de cobalto. Comenzamos calculando la geometría del estado fundamental de estas nanopartículas, que como sabemos será el de menor energía. El método consiste en introducir las coordenadas atómicas de una cierta geometría en el programa, el software *dirigirá* al sistema hacia nuevas posiciones en la dirección con un gradiente más negativo de la hipersuperficie energética del sistema, hasta llegar a un mínimo local en la energía. Se realizan varias simulaciones con distintas geometrías iniciales para asegurarnos de que el mínimo que hemos encontrado es realmente el mínimo absoluto de la energía del sistema.

Como ya hemos mencionado, primero obtenemos la geometría de las nanopartículas de Co_6 . Después realizamos simulaciones añadiendo moléculas de H_2 tanto disociado como molecular, en distintas geometrías, modificando posiciones tanto del hidrógeno como de los átomos de cobalto, ya que al introducir un mayor número de átomos la estructura original de la nanopartícula puede variar. Una vez obtenida una energía aceptable para el estado fundamental calculamos la energía de adsorción del hidrógeno sobre la última estructura calculada, si esta energía es positiva, significa que el sistema tiene menor energía cuando la molécula de H_2 se adhiere a la nanopartícula, si por el contrario la energía de adsorción es negativa el sistema total tiene mayor energía con la molécula de H_2 adherida que la nanopartícula y la molécula de hidrógeno separadas y por tanto este proceso no se dará de manera natural. Para cada geometría final, obtendremos también valores para el momento de spin total del sistema y realizaremos representaciones gráficas tanto de la densidad de estados del sistema, como de la densidad electrónica que nos permitirán obtener información sobre qué tipo de enlace químico se da entre los átomos.

El objetivo de este estudio es investigar las posibles aplicaciones de las nanopertículas de cobalto como dopante en materiales porosos, lo que incrementaría la capacidad de almacenamiento de estos materiales, impulsando el desarrollo de pilas eléctricas de hidrógeno.

3.1. Software DACAPO.

El programa con el que se han realizado las simulaciones es el software *DACAPO*, un programa para la simulaciones atómicas, tanto de clusters de unos pocos átomos como para estructuras cristalinas periódicas como sólidos. El software Dacapo utiliza el DFT con una base de ondas planas para representar los estados de valencia electrónicos y también los llamados *pseudopotenciales Vanderbilt ultrasoft* y la aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew y Wang (GGA-PW91) para la energía de intercambio correlación. Las simulaciones se realizan en una supercelda cúbica de 15Å, por lo que la primera zona de Brillouin es muy pequeña, los valores de los resultados de las simulaciones se toman en dos puntos k de la primera zona de Brillouin.

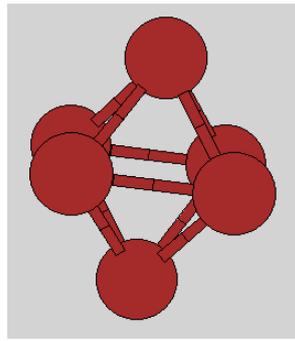
3.2. Simulaciones y resultados teóricos.

En esta sección se presentan los resultados de las simulaciones realizadas durante el TFG, se muestran las imágenes de la configuración geométrica de mínima energía, la energía de formación de las nanopartículas de Co_6 y la energía de adsorción de las moléculas de hidrógeno, en sus diferentes comas, absorción molecular y la quimisorción disociativa. También se realizaron representaciones de la *densidad de estados (DOS)*, tanto para los estados con spin up como para los estados con spin down, lo que nos permite observar el GAP de energías entre los orbitales moleculares ocupados de mayor energía (*HOMO*) y los orbitales desocupados de menor energía (*LUMO*). Las imágenes en tridimensionales de las diferencias entre densidades electrónicas antes y después de la adsorción de la molécula de hidrógeno nos permiten obtener información sobre el tipo de enlace que se produce entre los átomos.

3.2.1. Nanopartícula Co_6 .

El primer paso de este trabajo consiste lógicamente en determinar la estructura que tendrán nanoprtículas formadas por seis átomos de coblato, sobre las que luego *depositaremos* moléculas de hidrógeno. Se introdujeron varias estructuras geométricas don diferentes spines iniciales, y se dejó *relajar* hasta alcanzar un mínimo en la energía, comparamos las energías finales de las diferentes geometrías y configuraciones de spin hasta encontrar la de mínima energía entre todas, que se corresponderá con el *auténtico* mínimo absoluto del la hipersuperficie de potencial.

Tras introducir diferentes geometrías: piramidales, triangulares y pentagonales planas, la geometría de mínima energía resultó ser una configuración octaédrica regular, con un momento de spin igual a 14. En la siguiente imagen se representan las posiciones atómicas y los enlaces existentes entre los átomos.

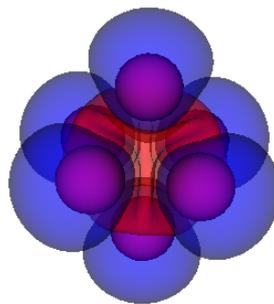
Geometría de mínima energía de las nanopartículas de Co_6 .

$$\Delta E_{formacion} = 18,170825\text{eV}$$

Podemos observar como cada átomo de Co esta enlazado a otros 4 átomos, lo que le da una estructura muy compacta y simétrica a la nanopartícula. El momento total de spin resultante es de 14. La energía de formación por cada átomo de cobalto es de 3,0284 eV, mientras que la energía de cohesión para el bulk de cobalto macroscópico es de 4,39 eV.

Estas simulaciones nos dan un valor para la energía de la nanopartícula, el mínimo valor obtenido fue $E_{Co_6} = -6549,349937$, pero esta energía no tiene un significado físico, ya que depende del pseudopotencial utilizado en las simulaciones y de la precisión con la que incluya las correlaciones. Pero las diferencias entre energías entre sistemas que han sido simulados con los mismos pseudopotenciales si nos dan una información real sobre *energías de formación*, disociación, adsorción, etc. La energía de formación de las nanopartículas, es decir, la diferencia entre las energías de los 6 átomos de Co *libres* y la energía que poseen formando la nanopartícula, resultó en una energía de $\Delta E = 18,170825\text{eV}$.

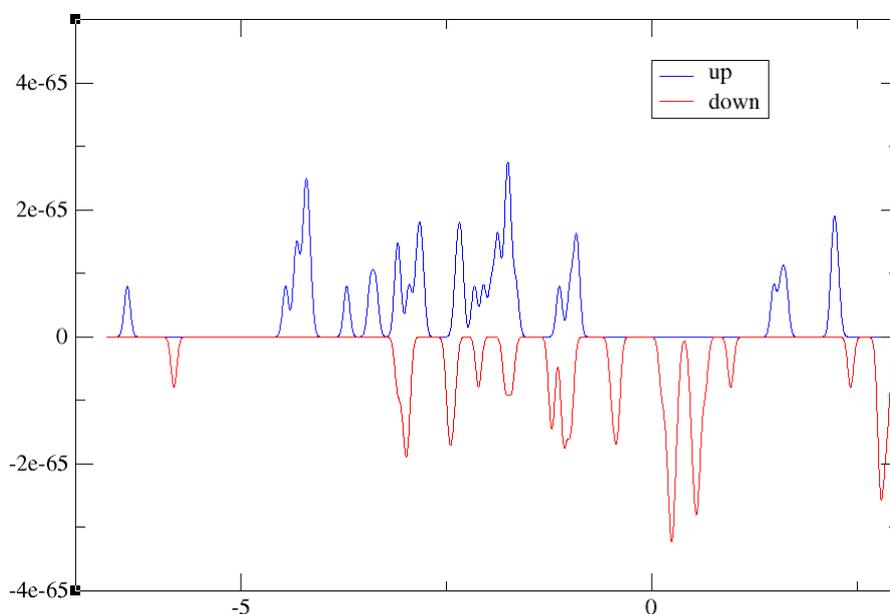
Podemos representar los orbitales moleculares para las densidades electrónicas con spin up (en azul) y down (rojo) para observar la distribución de spines, que puede ser una distribución uniforme o puede tener regiones en las que predominen los orbitales con spin up y otras en las que los mayoritarios sean los que tienen spin down .

Distribución de spin up (azul) y down (rojo) en las nanopartículas de Co_6 .

Como se puede observar aunque la nanopartícula posee un momento de spin de 14, tenemos regiones en las que predominan los orbitales con spin down, situadas en el centro del icosaedro. Estos orbitales con spin down, como veremos después son los que forman los enlaces con átomos de hidrógeno, mientras que los orbitales con spin up rodean los átomos de Co.

Finalmente representamos esquemáticamente la densidad de estados del sistema, es decir el número de estados en cada rango de energías del sistema. Al tratarse de un sistema cuántico los estados de energía son discretos, y debido al *principio de incertidumbre de Heisenberg* no toman un valor totalmente definido, si no que tenemos una cierta incertidumbre en el valor de la energía de cada estado, por esto representamos la densidad de estados mediante *curvas*

Lorentzianas centradas en un cierto valor de la energía, que tomaremos como la energía de ese estado. La altura de estas *Lorentzianas* nos da información sobre el número de estados posibles en el sistema con esa energía, aunque los valores numéricos que aparecen en la gráfica no tienen un significado físico real estas representaciones nos servirán para analizar como se modifica en número de estados al introducir moléculas de hidrógeno.



Densidad de estados de spin up (azul) y down (rojo) en las nanopartículas de Co_6 . Con un parámetro de anchura de las *Lorentzianas* $\Gamma = 0'05$

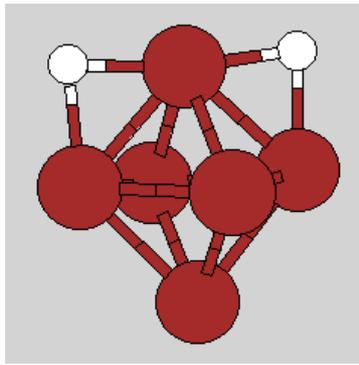
En la representación de la densidad de estados (DOS) observamos que el GAP energético entre los estados ocupados de mayor energía y los estados desocupados de menor energía se debe a estados con spin down.

3.2.2. Cluster $Co_6 + H_2$

El siguiente paso en nuestro estudio teórico consiste en añadir una molécula de hidrógeno en las simulaciones y observar si las nanopartículas de cobalto son capaces de disociar la molécula, si la molécula quedará adherida al cluster o por el contrario el H_2 no reacciona ante esta nanopartícula y ninguna de las moléculas cambia su estructura. Se realizaron simulaciones con hidrógeno tanto disociado como molecular, en todas las posibles configuraciones posibles, vértices, aristas y caras, teniendo en cuenta que dado a la gran simetría geométrica del icosaedro muchas de estas configuraciones son equivalentes entre ellas.

También se realizaron simulaciones en las que se añadía H_2 molecular y disociado a otras estructuras, para comprobar si añadir átomos de H al cluster modifica su estructura, ya sabemos que la configuración que se adoptará en la naturaleza será la de mínima energía siempre, y si existe una configuración geométrica de menor energía el sistema evolucionará hasta alcanzarla.

Tras probar las diferentes configuraciones posibles tanto moleculares como disociadas, la configuración de mínima energía resultó en que la estructura octaédrica de la nanopartícula no se ve modificada y la que la molécula de hidrógeno se disocia y se adhiere sobre dos aristas no consecutivas con un vértice común:



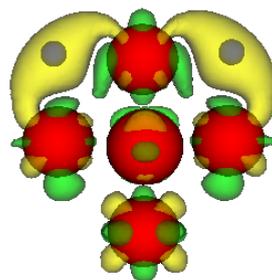
Geometría de mínima energía de las nanopartículas de Co_6 (rojo) con una molécula de hidrógeno (blanco) (disociada).

Momento de spin total 12. $E_{ads} = 0,603227 eV$.

Podemos ver como cada átomo de hidrógeno está enlazado a los dos átomos de cobalto mas próximos. El momento de spin total en este caso se reduce a 12, es decir, el electrón de cada hidrógeno se empareja con un electron de spin opuesto del cluster. El valor de energía total obtenida en la simulación es $E_{Co_6+H_2} = -6581,760500$ La energía de adsorción, es decir la diferencia de energías entre el cluster con hidrógeno enlazado y la molécula de hidrógeno con la nanopartícula por separado, se calcula a partir de la energía obtenida en la anterior simulación mas la energía que obtenemos en la simulación de una molécula de hidrógeno libre, que resulto ser de $E_{H_2} = -31,807336 eV$, a estas dos energías se resta la energía obtenida en la simulación. esta diferencia de energías nos informa de si el enlace es energéticamente favorable o no, dependiendo de si la energía de adsorción es positiva, el enlace se dará en la naturaleza, o negativa y el enlace no será favorable energéticamente y no se dará de manera natural. La *energía de adsorción* es:

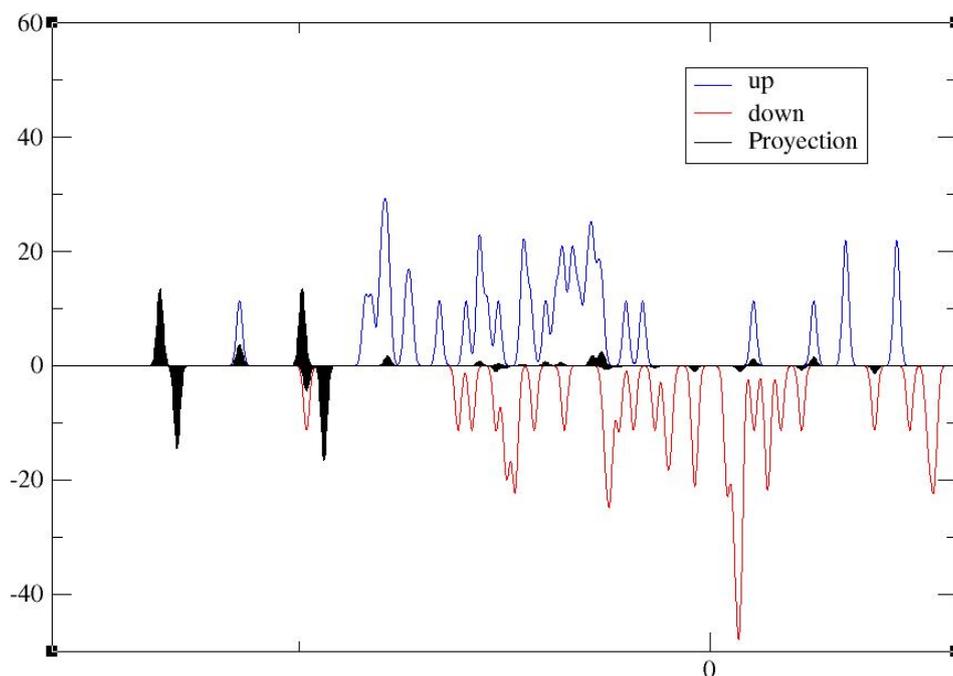
$$E_{ads} = E_{Co_6} + E_{H_2} - E_{Co_6+H_2} = 0,603227 eV \quad (3.2.1)$$

Es de gran ayuda representar la diferencia entre las densidades electrónicas que tiene la nanopartícula sin ningún hidrógeno y los dos átomos por separado, sin estar enlazados al cluster, y el cluster completo, en el que los hidrógenos están enlazados. Esta diferencia de densidades electrónicas nos informa sobre donde hay una menor densidad (nube en color verde) y donde una mayor (en color amarillo), donde tengamos una mayor densidad en el sistema *completo* que con las dos moléculas por separado significará que al reaccionar para formar los nuevos enlaces parte de la nube electrónica que teníamos en unas zonas se reorganiza en posiciones entre los *nuevos* átomos que se han depositado en el cluster. Tenemos por tanto que parte de la carga electrónica se ha movido de las zonas verdes (menor densidad) a las amarillas (mayor densidad electrónica) para formar los nuevos enlaces.



Representación de la diferencia de densidades entre $Co_6 + H_2$ enlazados y Co_6 Y H_2 por separado. Las nubes de color amarillo representar zonas donde la densidad electrónica es mayor en el cluster enlazado que por separado, las zonas verdes representar zonas con una densidad menor.

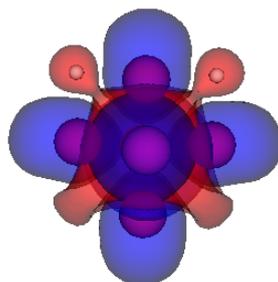
Se observa claramente que los átomos de hidrógeno se rodean de carga eléctrica formado un enlace del tipo hidruro metálico. La densidad electrónica se reorganiza en todo el cluster, disminuyendo en el interior de este. La densidad de estados para el cluster es:



Densidad de estados (DOS) en $Co_6 + H_2$. Con un parámetro de anchura de las Lorentzianas $\Gamma = 0'05$.

Se observa la aparición de nuevos estados respecto al DOS del Co_6 como es lógico ya que estamos añadiendo más partículas a nuestro sistema. Hemos representado en color azul y con valores positivos los estados con spin up y en rojo y con valores negativos la densidad de estados con spin down. La línea coloreada de negro corresponde a la proyección de los estados del cluster sobre los diferentes orbitales de los átomos de hidrógeno, con esto podemos intuir que estados son los que están siendo ocupados por los electrones correspondientes a la molécula de H_2 que ha sido absorbida. Podemos ver que los estados que tienen una proyección significativa sobre los orbitales del hidrógeno corresponden a los estados más profundos energéticamente, viéndose muy poco modificados los estados con energías superiores cercanas a la energía de Fermi.

También representamos la diferencia de densidades electrónicas con estados de spin up y de spin down, y representarlo de forma similar a como hemos hecho anteriormente con la densidad electrónica. En este caso representaremos en color azul las superficies que tengan una mayor densidad electrónica con estados up y en rojo las superficies correspondientes a regiones con una densidad mayor de estados down.



Diferencia de densidades electrónicas con spin up (en azul) y down (rojo).

Se representan superficies con un valor de $\pm 0,1$

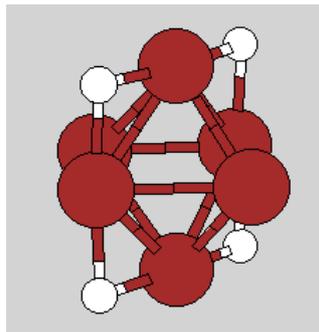
Se observa claramente como los átomos de cobalto se rodean de una densidad electrónica con

un mayor spin up mientras que los átomos de hidrógeno disociados se enlazan rodeándose de una densidad electrónica con mayor spin down, que antes se concentraba en el interior del cluster.

3.2.3. $Co_6 + 2H_2$

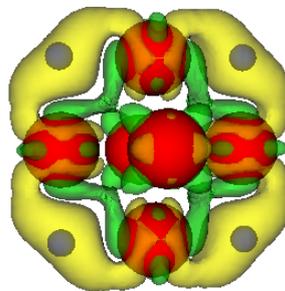
Añadimos una nueva molécula de H_2 al cluster en las simulaciones, considerando las diferentes posiciones que puede ocupar el hidrógeno tanto disociado como molecular. De nuevo probaremos también otras geometrías para el cluster completo de $Co_6 + 2H_2$ ya que al añadir nuevos átomos la geometría del cluster podría variar bastante, como siempre la geometría que se adoptará cualquier sistema de la naturaleza será la de menor energía.

El resultado de mínima energía de las simulaciones fue una configuración en el que la segunda molécula de hidrógeno se disocia de nuevo en las aristas del octaedro. El momento de spin se reduce hasta 10 en este caso. El valor de energía que nos arroja el software *DACAPO* para este caso es $10 E = -6614,987721$ y el valor para la energía de adsorción de la segunda molécula de hidrógeno sobre el cluster de $Co_6 + H_2$ es $E_{ads} = 1,419885 eV$, que ha aumentado considerablemente respecto al valor para la primera molécula que se disocia, por lo que la adsorción de la primera molécula de hidrógeno sobre la nanopartícula de cobalto funciona como un catalizador para la disociación de la siguiente molécula de H_2



Geometría de mínima energía para $Co_6 + 2H_2$.
Momento de spin = 10. $E_{ads} = 1,419885 eV$.

Si representamos la diferencia de densidades electrónicas entre Co_6 y $Co_6 + 2H_2$ podemos observar como se modifica la densidad electrónica de la nanopartícula para formar los enlaces con los átomos de hidrógeno. En amarillo se representan las zonas con una densidad mayor, en verde las zonas con una densidad menor:

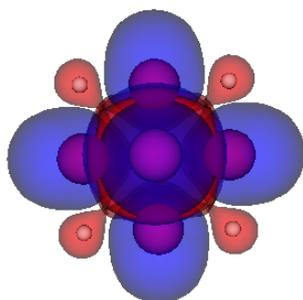


Diferencia de densidades electrónicas entre Co_6 y $Co_6 + 2H_2$.

En amarillo se representan las zonas con una densidad mayor, en verde las zonas con una densidad menor.

Se aprecia como los átomos de hidrógeno se rodean de carga eléctrica, mientras que la carga se reduce en las caras del icosaedro y en su interior. Una representación de la densidad de estados con spin up (azul) y spin down (rojo) nos muestra que los átomos de hidrógeno están

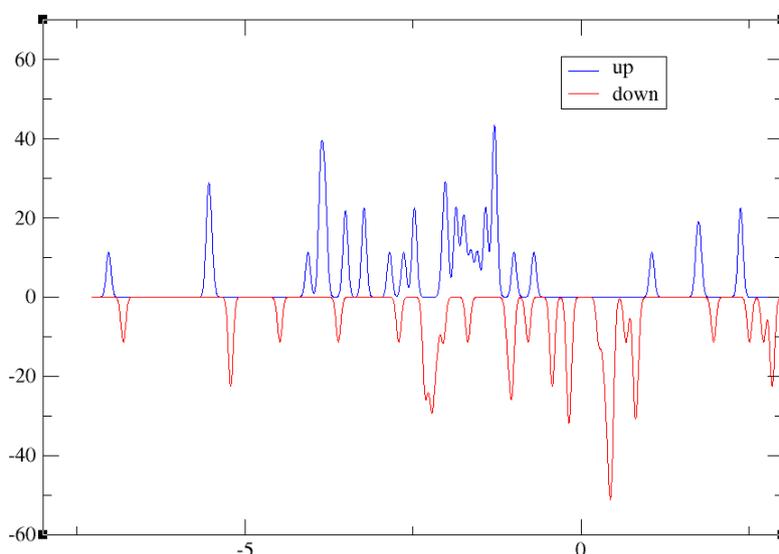
rodeados de una densidad electrónica con spin down mientras que los átomos de cobalto están rodeados de una densidad con spin up.



Diferencia de densidades de spin entre Co_6 y $Co_6 + 2H_2$.

En azul se representan las zonas con una densidad mayor con spin up, en rojo las zonas con una densidad con spin down.

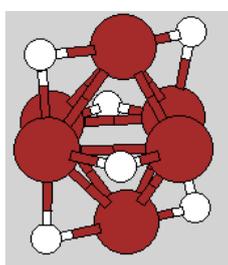
En la gráfica de la densidad de estados podemos ver como aumenta de nuevo el número de estados de nuestro sistema y que los estados se desplazan de nuevo hacia valores menores en energía.



Densidad de estados (DOS) en $Co_6 + 2H_2$. Con un parámetro de anchura $\Gamma = 0'05$.

3.2.4. $Co_6 + 3H_2$

Al añadir otra molécula de H_2 , probando como siempre en diferentes geometrías, obtenemos que en este caso el momento de spin se mantiene en 10, mientras que redujo su valor en dos unidades cuando añadimos cada una de las moléculas de hidrógeno anteriormente. El mínimo valor para la energía total del cluster encontrado fue $E = -6647,072634$ con una energía de adsorción para la tercera molécula de hidrógeno de $E_{ads} = 0,277577eV$

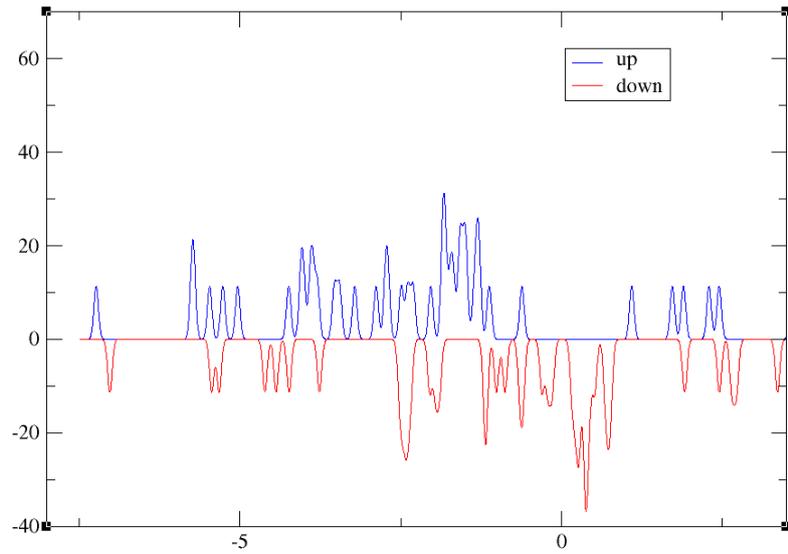


Geometría de mínima energía para $Co_6 + 3H_2$.

Momento de spin = 10. $E_{ads} = 0,277577eV$.

En este caso la molécula de H_2 también se disocia, pero esta vez se coloca en aristas que forman un plano perpendicular al plano que forman los 4 átomos de hidrógeno que ya hay adheridos al cluster. La energía de adsorción de esta molécula es baja en comparación a las anteriores, posiblemente debido a la baja energía que tenía el cluster con dos moléculas de H_2 .

Si representamos la densidad de estados veremos como estos cada vez poseen una menor energía y como el número de estados aumenta con el número de átomos.

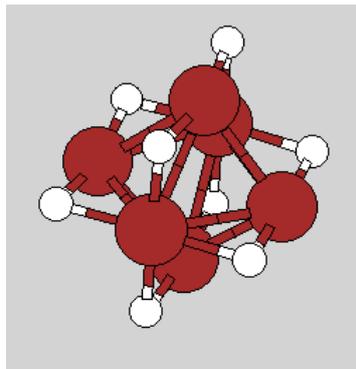


Densidad de estados en $Co_6 + 3H_2$.

El GAP de energía entre los estados ocupados de mayor energía y los estados desocupados con una energía menor se debe a estados con spin down.

3.2.5. $Co_6 + 4H_2$

Al añadir una cuarta molécula de H_2 encontramos que esta se disocia nuevamente y que los átomos de hidrógeno se colocan de nuevo sobre las aristas del icosaedro en dos planos perpendiculares entre si. El momento de spin del cluster se mantiene en 10, y la energía total al final de la simulación es $E = -6679,904313$ con una energía de adsorción para la cuarta molécula de $E_{ads} = 1,024343eV$.

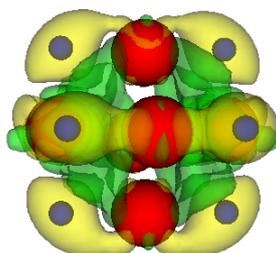


Geometría de mínima energía para $Co_6 + 4H_2$.

Momento de spin = 10. $E_{ads} = 1,024343eV$.

La energía de adsorción aumenta de nuevo, tenemos por tanto que al introducir un número impar de moléculas la energía de adsorción es menor. Pero estas moléculas actúan como catalizador, haciendo mas reactivo el cluster y permitiendo que la siguiente molécula de hidrógeno se disocie con una energía de adsorción mayor.

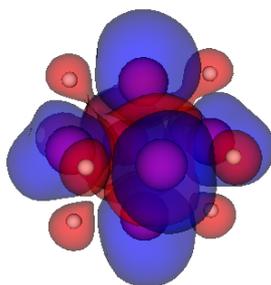
Representamos de nuevo la diferencia de densidades electrónicas entre el cluster completo y la nanopartícula de cobalto para observar como se distribuye la densidad electrónica al disociar hidrógeno.



Diferencia de densidades electrónicas entre $Co_6 + 4H_2$ y Co_6 .

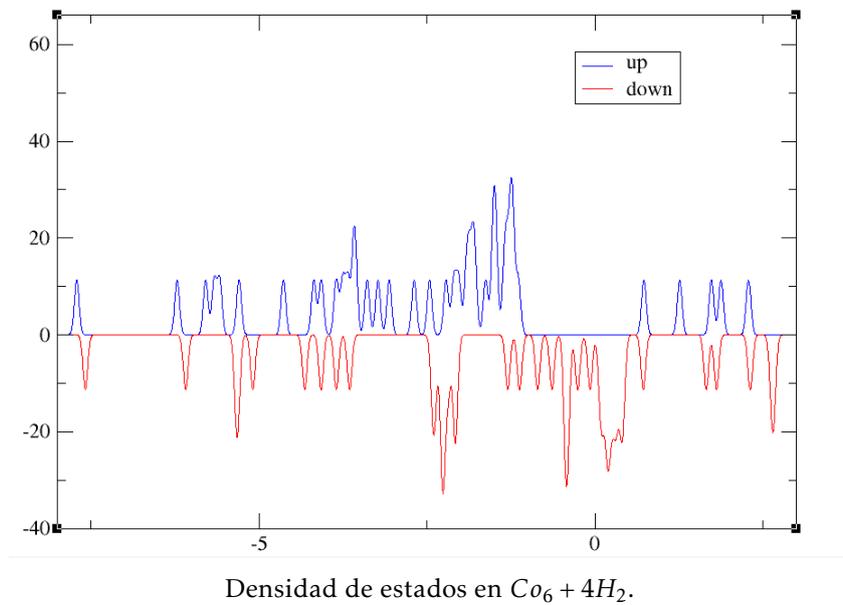
Las zonas en amarillo tienen una densidad mayor, las zonas verdes corresponden a una densidad menor.

En esta imagen se ve claramente como los hidrógenos se rodean de carga eléctrica, formando enlaces del tipo hidruro-metálico, la densidad de carga disminuye en las caras del icosaedro. El cluster posee una gran simetría, lo que hace que muchas de sus posiciones sean equivalentes para albergar nuevas moléculas de H_2 . Representamos también la densidad de estados con spin up (nube azul) y la de spin down (nubes rojas):



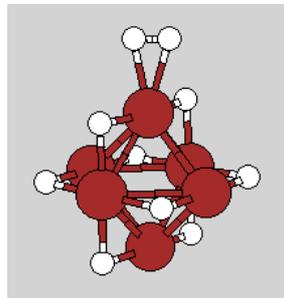
Diferencia de densidad de estados de spin en $Co_6 + 4H_2$. Las zonas con mayor densidad de spin up se representan en azul y las zonas con una mayor densidad down en rojo.

Todos los átomos de hidrógeno se rodean de una densidad electrónica con spin down mientras que los átomos de cobalto se rodean de una densidad con spin up. Al representar la densidad de estados, tanto para estados up como para estados con spin down vemos que el GAP de energía sigue estando entre estados con spin down.



3.2.6. $Co_6 + 5H_2$

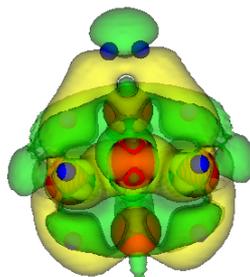
Añadimos otra molécula de hidrógeno, como siempre, probando diferentes geometrías. En este caso lo que obtenemos es que la estructura de mínima energía se consigue con H_2 molecular sobre uno de los vértices del icosaedro, ahora la nanopartícula ya no es capaz de disociar mas hidrógeno, pero es capaz de captarlo en su superficie en forma molecular.



Geometría de mínima energía para el $Co_6 + 5H_2$.

Momento de spin = 10. $E_{ads} = 0,430977 eV$

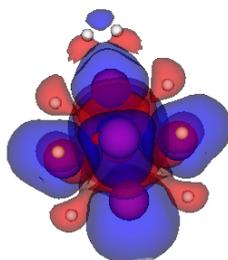
En este caso la energía total del sistema es -6712.142676, mientras que la energía de adsorción para la última molécula de hidrógeno es $E_{ads} = 0,430977 eV$, que vuelve a disminuir con respecto a las energías de adsorción obtenidas al colocar un número par de moléculas de hidrógeno. El momento de spin del cluster se mantiene en 10.



Diferencia de densidades electrónicas entre $Co_6 + 5H_2$ y Co_6 .

Al representar la diferencia de densidades entre el cluster de $Co_6 + 5H_2$ y $Co_6 + 4H_2$ vemos que en este caso la molécula de H_2 no se rodea completamente de carga, en este caso la

carga eléctrica se sitúa entre la molécula y el átomo de cobalto más próximo, dejando una zona con una menor carga en la parte superior de la molécula. Representamos también la densidad electrónica de estados con spin up y con spin down para observar su distribución en el cluster.

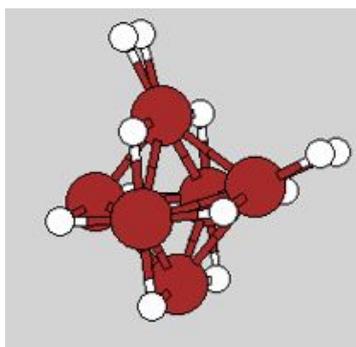


Diferencia de densidades electrónicas de estados con spin up (azul) y down (rojo) en $Co_6 + 5H_2$.

Vemos como los átomos de hidrógeno disociados siguen rodeados de una densidad electrónica con spin down y los átomos de cobalto se rodean de una densidad con spin up, pero en este caso tenemos una región con spin down entre la molécula de H_2 y el cluster y una región de spin up en la parte superior de la molécula, por tanto tenemos una polarización de spin en el enlace del H_2 que se ha adherido al cluster en forma molecular.

3.2.7. $Co_6 + 6H_2$

Añadimos más moléculas de hidrógeno tanto en forma molecular como disociado en diferentes posiciones hasta encontrar el camino de mínima energía entre los posibles. Finalmente se encuentra que las nuevas moléculas de H_2 se adsorben en forma molecular en los vértices del icosaedro.

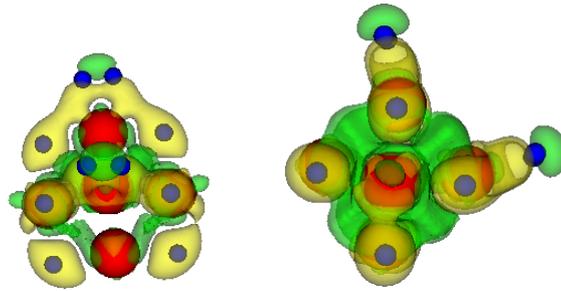


Geometría de mínima energía para $Co_6 + 6H_2$.

Momento de spin 10. $E_{ads} = 0,573901 eV$

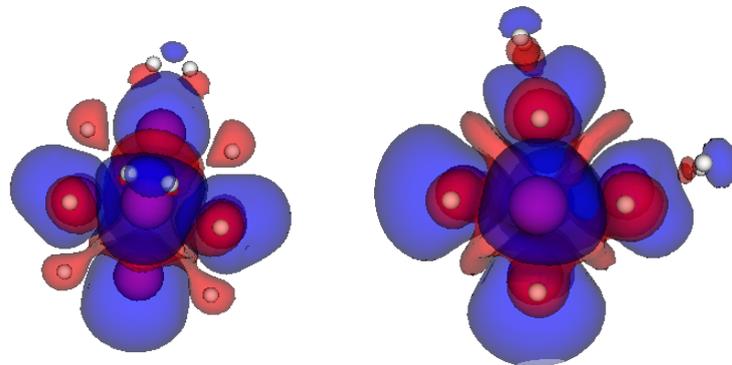
El momento de spin del cluster se mantiene en 10. La energía arrojada tras la simulación es de $E = -6744.52391$, con una energía de adsorción para la sexta molécula de H_2 de $E_{ads} = 0,573901 eV$. En este caso la energía de adsorción de la segunda molécula de hidrógeno en estado molecular aumenta con respecto al primer H_2 que se enlazó en estado molecular.

Representaremos de nuevo la diferencia de densidades electrónicas entre la nanopartícula de Co_6 y el cluster completo $Co_6 + 6H_2$:



Diferencia de densidades electrónicas entre Co_6 y $Co_6 + 6H_2$, representado desde dos perspectivas. En verde las zonas con una densidad menor, en amarillo las zonas con una densidad electrónica mayor.

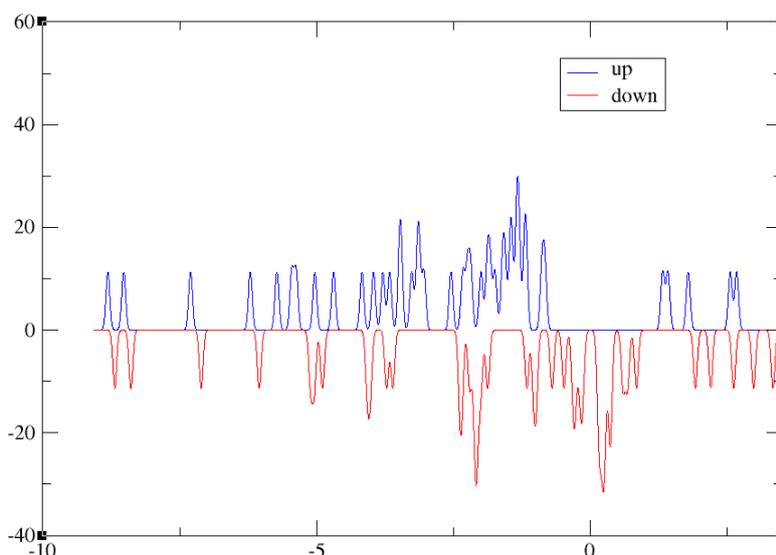
Podemos observar en la imagen claramente como los enlaces de las moléculas con la nanopartícula de cobalto tienen una cierta polarización ya que ha disminuido la densidad electrónica en la parte superior para aumentar entre el cluster y el H_2 . También podemos apreciar en la imagen derecha como las moléculas de hidrógeno no se colocan siguiendo el eje vertical del icosaedro si no que se ladean ligeramente hacia las caras de este, podemos entender esto dado que en estas zonas la densidad electrónica ha disminuido. También representaremos la densidad electrónica con spin up (azul) y con spin down (rojo).



Diferencia de densidades electrónicas con spin up (azul) y down (rojo) $Co_6 + 6H_2$, representado desde dos perspectivas.

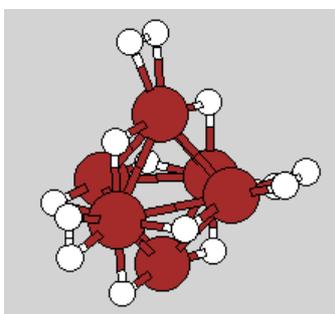
En estas imágenes se observa como los átomos de hidrógeno disociados siguen rodeados de una densidad de spin down, los átomos de cobalto están rodeados de una densidad con spin up mientras que el enlace de las moléculas de H_2 tiene una polarización de spin, concentrándose el spin down entre la molécula de H_2 y el cluster de cobalto y en la parte superior de la molécula se concentra el spin up.

Al representar gráficamente la densidad de estados en función de la energía, para spin up y down observamos como aumenta el número de estados al aumentar el número de átomos y como estos toman cada vez valores menores en energía.

Densidad de estados up y down en $Co_6 + 6H_2$.

3.2.8. $Co_6 + 7H_2$.

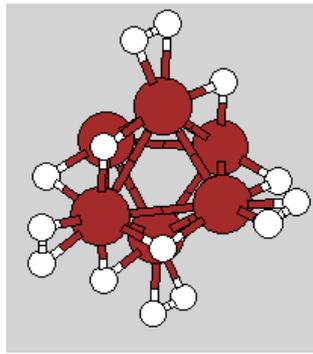
Al añadir una la séptima molécula de hidrógeno encontramos que la geometría de mínima energía se consigue añadiendo el H_2 en forma molecular sobre otro de los vértices del icosaedro, vértice además consecutivo a los dos que albergan los H_2 moleculares anteriores.

Geometría de mínima energía para $Co_6 + 7H_2$.Momento de spin 10. $E_{ads} = 0,710864eV$

La mínima energía obtenida para este cluster es $E = -6777,042113$. El momento de spin del cluster se mantiene en 10. Y la energía de adsorción para esta última molécula de hidrógeno es $E_{ads} = 0,710864eV$. Vemos como la energía de adsorción de hidrógeno molecular ha aumentado conforme hemos añadido más hidrógenos, esto es, la adsorción de H_2 molecular vuelve mas reactiva a la nanopartícula, haciendo que las nuevas moléculas de hidrógeno se adhieran con una mayor energía.

3.2.9. $Co_6 + 8H_2$.

Las nuevas moléculas de hidrógeno de adhieren en forma molecular sobre los vértices del icosaedro. En este caso cualquiera de los 3 vértices libres que tenemos resulta ser equivalente por la simetría del sistema.



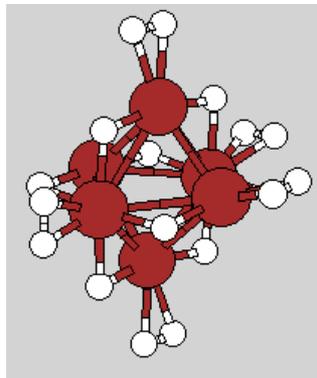
Geometría de mínima energía para $Co_6 + 8H_2$.

Momento de spin 10. $E_{ads} = 0,397863eV$

En este caso la energía total del sistema es -6809.247312, lo que nos da una energía de adsorción para la última molécula de H_2 de $E_{ads} = 0,397863eV$, en este caso ha disminuido notablemente con respecto a la anterior molécula. El momento de spin del cluster sigue tomando un valor de 10.

3.2.10. $Co_6 + 9H_2$.

De nuevo la siguiente molécula de H_2 se coloca en uno de los vértices libres, que en este caso resultan ser los dos equivalentes por simetría.



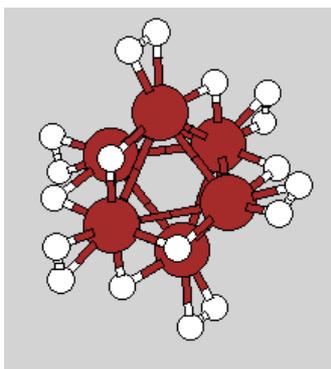
Geometría de mínima energía para $Co_6 + 9H_2$.

Momento de spin 10. $E_{ads} = 0,52708eV$

El momento de spin sigue manteniéndose en 10, la energía total para el cluster arrojada tras la simulación es de -6841.581728, lo que implica una energía de adsorción para la novena molécula de hidrógeno de $E_{ads} = 0,52708eV$, que aumenta ligeramente con respecto a la de la anterior molécula.

3.2.11. $Co_6 + 10H_2$.

Seguimos simulando en diferentes geometrías pero ahora solo queda un vértice libre donde puede colocarse el hidrógeno en forma molecular, esta es justo la configuración de mínima energía.



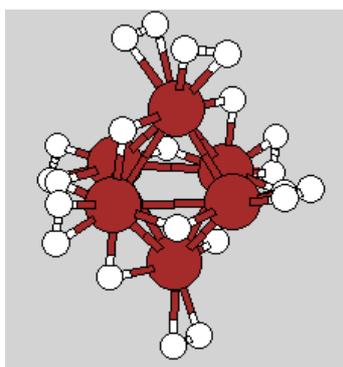
Geometría de mínima energía para $Co_6 + 10H_2$.

Momento de spin 10. $E_{ads} = 0,264321eV$.

Al ocupar todos los vértices del icosaedro con una molécula de hidrógeno la energía para el cluster es -6873.653385 . La energía de adsorción resulta de $E_{ads} = 0,264321eV$. La energía de adsorción se ha reducido considerablemente al ocupar todos los vértices del icosaedro con H_2 . El momento de spin del cluster se mantiene en 10.

3.2.12. $Co_6 + 11H_2$.

Aunque pudiera parecer que nuestro cluster no puede absorber más hidrógeno seguimos probando diferentes configuraciones geométricas en la simulaciones tanto para nuevos hidrógenos disociados como para su forma molecular. El resultado de las simulaciones es que se puede absorber una nueva moléculas de hidrógeno en un vértice, lo que nos hace pensar que podría ocurrir también esto en los demás vértices, por lo que continuaremos con las simulaciones. El resultado para la energía final del cluster proporcionado por el software es de -6905.839760 lo que implica una energía de adsorción para esta última molécula de $E_{ads} = 0,379039eV$. En este caso las dos moléculas de hidrógeno que ocupan el mismo vértice se ladean ligeramente hacia caras libres del icosaedro.



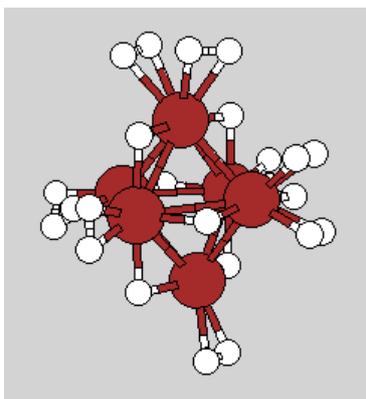
Geometría de mínima energía para $Co_6 + 11H_2$.

Momento de spin 6. $E_{ads} = 0,379039eV$.

Al recubrir un vértice con dos moléculas de hidrógeno el spin se reduce de 10 a 6, mientras que la energía de adsorción aumenta con respecto a la de la molécula anterior.

3.2.13. $Co_6 + 12H_2$.

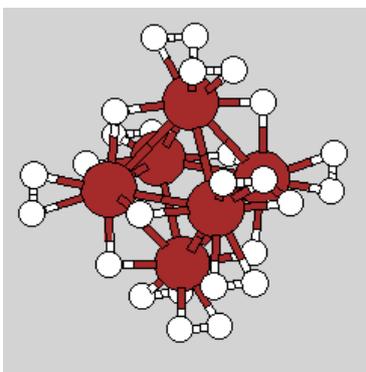
Continuamos añadiendo moléculas d hidrógeno a nuestras simulaciones hasta que resulte una energía de adsorción negativa, lo que significa que esa molécula no será absorbida por la nanopartícula. La geometría con mínima energía que obtenemos en este caso es:

Geometría de mínima energía para $Co_6 + 12H_2$.Momento de spin 6. $E_{ads} = 0,691298eV$.

La energía total para el cluster es de -6938.338394 , por lo tanto la energía de adsorción de la duodécima molécula de hidrógeno es de $E_{ads} = 0,691298eV$, que aumenta notablemente respecto a las últimas energías de adsorción anteriores. Vuelve a ocurrir que la segunda molécula de hidrógeno enlazada (en este caso en el segundo vértice con dos H_2) se adhiere con mayor energía, parece que en ciertas ocasiones los primeros enlaces de cobalto con una molécula de hidrógeno facilitan que se formen nuevos enlaces. El momento de spin del cluster se mantiene en el valor 6 en este caso.

3.2.14. $Co_6 + 13H_2$.

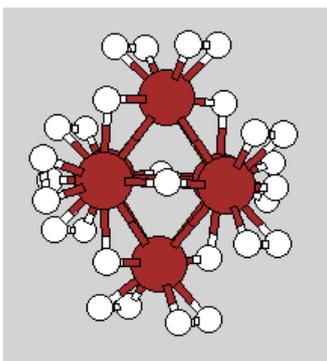
Las nuevas moléculas de hidrógeno se adhieren siempre en vértices en los que solo hay un H_2 , quedando enlazadas dos moléculas de hidrógeno formando una V en cada vértice del icosaedro de cobalto.

Geometría de mínima energía para $Co_6 + 13H_2$.Momento de spin 4. $E_{ads} = 0,229191eV$.

El momento de spin se reduce hasta 4 al ocupar la mitad de los vértices con dos moléculas de H_2 . La mínima energía total obtenida fue -6970.374921 , lo que significa que esta molécula tiene una energía de adsorción $E_{ads} = 0,229191eV$, que es la tercera parte de la energía con la que se adhiere la molécula anterior.

3.2.15. $Co_6 + 14H_2$.

En este caso hay dos diferentes vértices no equivalentes en los que el hidrógeno se puede colocar. La geometría de mínima energía obtenida fue:

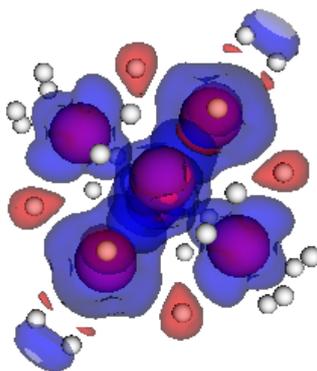


Geometría de mínima energía para $Co_6 + 14H_2$.

Momento de spin 4. $E_{ads} = 0,43049eV$.

La energía que asigna el programa a este cluster es de -7002.612747 , la energía de adsorción para esta última molécula de H_2 es $E_{ads} = 0,43049eV$, que aumenta respecto a la anterior. El momento de spin sigue siendo 4 en este caso.

Cuando representamos la diferencia de densidades electrónicas de estados con spin up (en azul) y down (rojo) obtenemos:



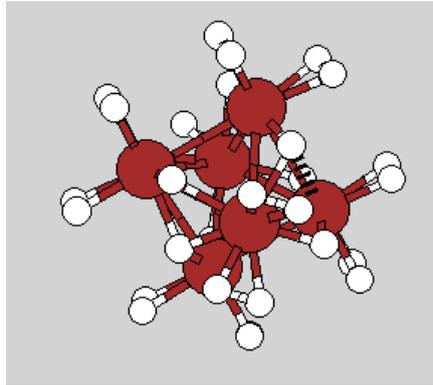
Diferencia de densidades con spin up (azul) y down (rojo) para $Co_6 + 14H_2$.

Podemos ver como cuando comenzamos a ocupar los vértices del octaedro con dos moléculas de H_2 estos enlaces pierden la polarización de spin que tenían cuando solo tenían enlazada una molécula de hidrógeno. Ahora la partícula tiene el spin mucho mas compensado, las únicas diferencias las encontramos alrededor de los átomos de cobalto, que se rodean de una densidad con spin up, mientras que los átomos de hidrógeno disociados se rodean de una densidad con spin down. En este caso la diferencia de densidades es mucho menos que en los casos en los que el momento de spin del cluster tomaba valores mas altos, en las anteriores imágenes representábamos superficies en las que la diferencia de densidades era de $0'1$, mientras que en este caso representamos superficies con una diferencia de densidades de $0'012$. Podemos observar que los enlaces en los vértices que solo tienen adherida una molécula de H_2 siguen presentado una polarización de spin en el enlace, aunque mucho menor que en los casos en los que el momento de spin total del cluster era 10.

3.2.16. $Co_6 + 15H_2$.

Ahora los dos vértices libres son equivalentes a la hora de añadir una nueva molécula de hidrógeno. El resultado es que el momento de spin se reduce hasta 2 al añadir otro H_2 . La mínima energía total obtenida fue -7034.608437 , lo que significa que esta molécula tiene

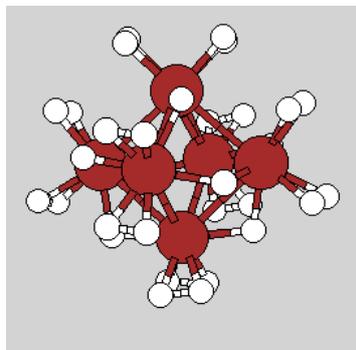
una energía de adsorción $E_{ads} = 0,530277eV$, aumenta muy ligeramente a costa de reducir el momento de spin del cluster en dos unidades.



Geometría de mínima energía para $Co_6 + 15H_2$.
Momento de spin 2. $E_{ads} = 0,530277eV$.

3.2.17. $Co_6 + 16H_2$

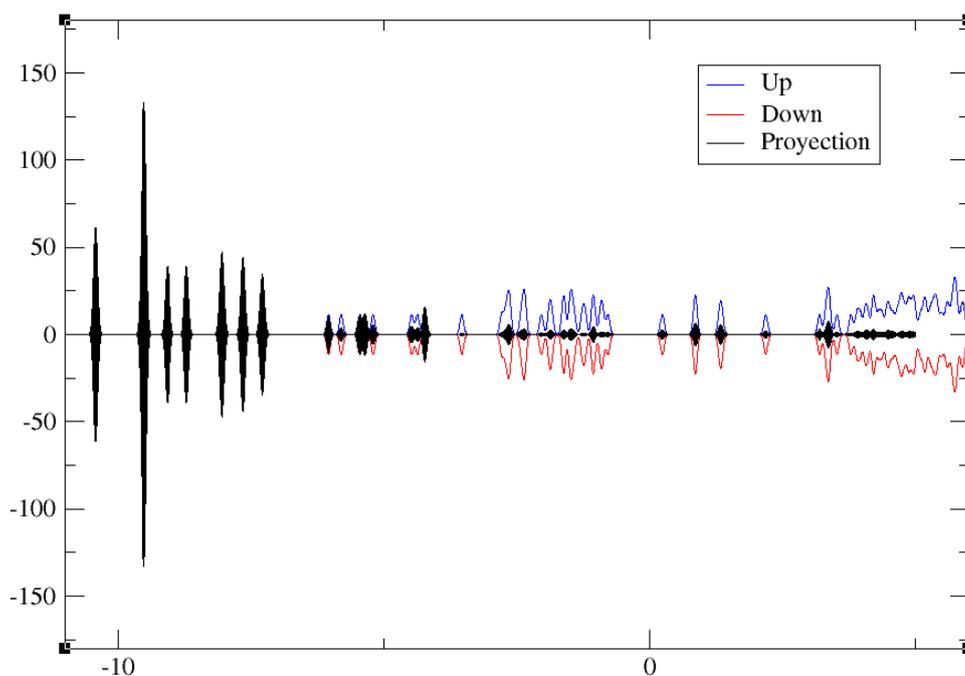
Completamos finalmente de colocar dos moléculas en cada vértice del octaedro. En esta ocasión al concluir la simulación nuestra nanopartícula se ha deformado ligeramente debido a la gran cantidad de hidrógenos que tiene enlazados.



Geometría de mínima energía para $Co_6 + 16H_2$.
Momento de spin 2. $E_{ads} = 0,4489eV$.

La energía total del cluster es ahora -7066.864673 , resultando la energía de adsorción de la decimosexta molécula de hidrógeno $E_{ads} = 0,4489eV$, que se mantiene en el orden de las dos anteriores. El momento de spin se reduce a cero, lo que parece indicar que los electrones estos últimos átomos de hidrógeno completan orbitales moleculares del cluster.

Representamos la densidad de estados (DOS) con los estados con spin up en azul y valores positivos y los estados con spin down en rojos y valores negativos, y en negro representamos la proyección de la densidad de estados sobre los estados del átomos de hidrógeno, lo que nos da una idea de que estados electrónicos en el cluster están ocupados por los electrones correspondientes a los átomos de hidrógeno enlazados.



Representación de la densidad de estados (DOS) en $Co_6 + 16H_2$.

Con valores positivos y en azul los estados con spin up, en rojo y valores negativos estados con spin down. En negro se representa la proyección sobre los distintos orbitales del átomo de hidrógeno.

Esta es la última molécula de H_2 que es capaz de enlazar la nanopartícula de Co_6 , el cluster final es compacto y esta completamente rodeado de hidrógeno. Las energías de adsorción obtenidas aunque presentan grandes oscilaciones de hasta 1eV se encuentran en un rango que hace muy factible la utilización de nanopartículas cobalto en la almacenamiento de hidrógeno.

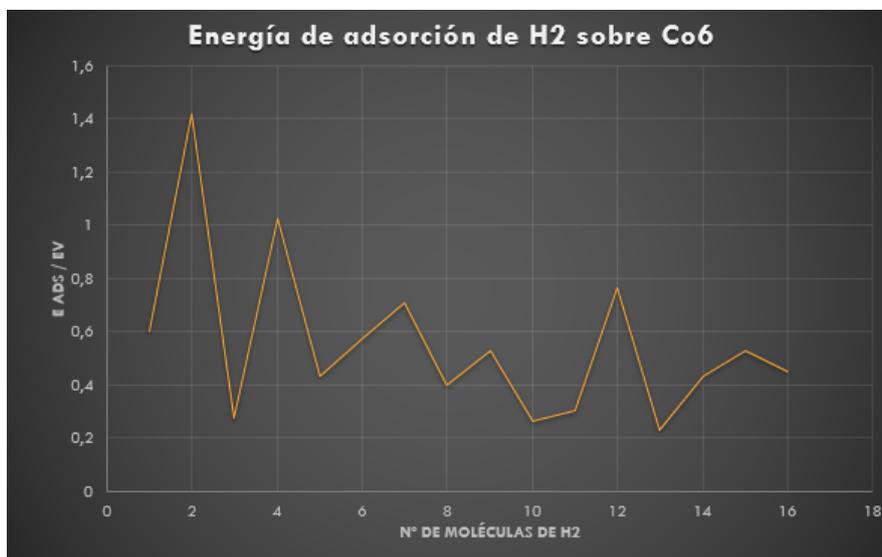
3.3. Resumen de resultados.

Los resultados de las simulaciones se recogen en la siguiente tabla:

Cluster	E_{ads}/eV	Spin
Co_6	18.170825	14
$Co_6 + H_2$	0.603227	12
$Co_6 + 2H_2$	1.419885	10
$Co_6 + 3H_2$	0.277577	10
$Co_6 + 4H_2$	1.024343	10
$Co_6 + 5H_2$	0.430977	10
$Co_6 + 6H_2$	0.573901	10
$Co_6 + 7H_2$	0.710864	10
$Co_6 + 8H_2$	0.397863	10
$Co_6 + 9H_2$	0.52708	10
$Co_6 + 10H_2$	0.264321	10
$Co_6 + 11H_2$	0.379039	6
$Co_6 + 12H_2$	0.691298	6
$Co_6 + 13H_2$	0.229191	4
$Co_6 + 14H_2$	0.43049	4
$Co_6 + 15H_2$	0.530277	2
$Co_6 + 16H_2$	0.4489	0

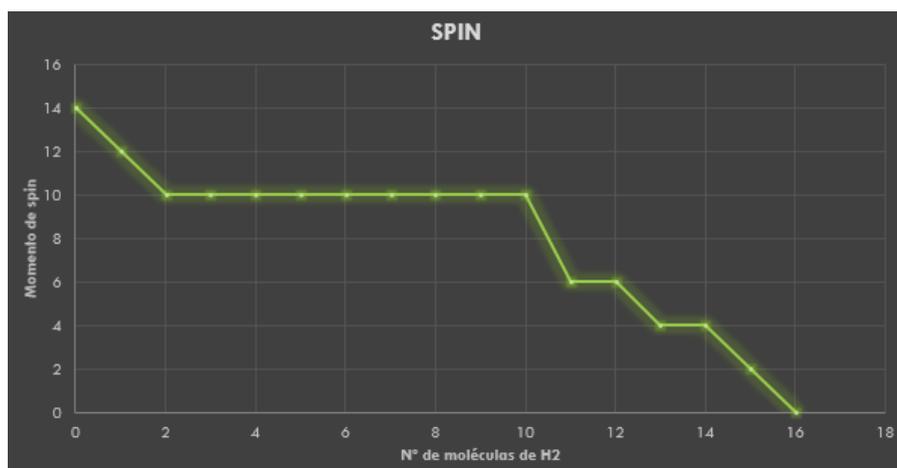
Tabla resumen de resultados de las simulaciones.

Si representamos la energía de adsorción de cada molécula de H_2 obtenemos una gráfica con oscilaciones, en la que podemos observar el efecto "par-impar", en el que la primera molécula de H_2 enlazada en una determinada posición facilita el enlace de la siguiente molécula.



Representación de la energía de adsorción de H_2 .

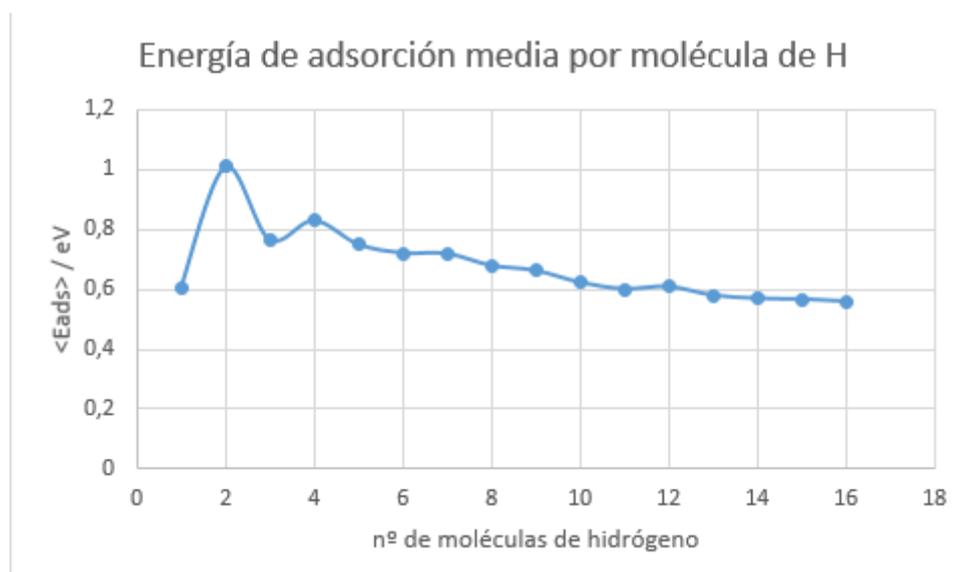
Una gráfica con los valores de spin de la nanopartícula con un número creciente de hidrógenos:



Gráfica con los valores de momento de spin para los diferentes clusters.

El spin se reduce al enlazar los 4 primeros átomos de hidrógeno disociados, después el momento de spin se mantiene en 10 hasta que todos los vértices están ocupados por un H_2 molecular, cuando comenzamos a colocar dos moléculas de H_2 en cada vértice el spin se va reduciendo hasta llegar a cero cuando hay dos H_2 en forma molecular enlazados en cada vértice del octaedro.

En la práctica puede ser más útil el uso de la energía de adsorción media por molécula de H_2 , ya que medir la energía de adsorción de cada molécula tiene una gran dificultad experimental. En cambio, si conseguimos fabricar el material, podemos medir la energía media de adsorción de hidrógeno mediante experimentos de calorimetría.



Energía de adsorción media por molécula de H_2 .

Vemos como ahora la gráfica es mucho más suave y solo presenta oscilaciones importantes en las primeras 4 moléculas que se adhieren en forma disociada.

Capítulo 4

Comparaciones.

En esta sección expondremos algunos trabajos realizados por miembros del *FTAO* de la *UVA* y otros autores sobre la absorción de hidrógeno en otros metales de transición.

El H_2 puede ser absorbido por diferentes caminos: mediante adsorción molecular a la superficie de la nanopartícula, o mediante quimisorción disociativa, esto es la molécula se disocia y los hidrógenos se adhieren en forma atómica, o una mezcla de ambas. Tras analizar los diferentes caminos en los que el hidrógeno puede ser absorbido, la conclusión es que el camino de mínima energía para la absorción de H_2 en Co_6 consiste en una combinación de ambos caminos.

La nanopartícula de Co_6 es inicialmente un material ferromagnético, puesto que posee un momento de spin total 14, pero posee regiones en las que predomina el spin up y otras en las que el spin mayoritario es down. La geometría de mínima energía es un icosaedro regular, en el que cada átomo de cobalto está enlazado a otros 3 átomos, esta geometría tiene una gran simetría.

Las primeras 4 moléculas de hidrógeno se disocian y se adhieren en aristas del octaedro. Las primeras dos moléculas reducen el spin del cluster en dos unidades cada una, manteniéndose el spin en un valor 10 después, pero el cluster presenta regiones en las que la densidad electrónica con estados con spin down es mayor que para spin up y viceversa. Las energías de adsorción presentan fuertes oscilaciones, aumentando para las moléculas de hidrógeno pares. La disociación del primer H_2 aumenta la reactividad de la nanopartícula, permitiendo que las siguientes moléculas se adhieran con una mayor energía. Otro aspecto importante a señalar es que al disociar moléculas de H_2 la geometría de la nanopartícula de Co_6 no cambia, como en otros materiales en los que las nanopartículas se deforman al disociar hidrógeno. Los átomos de hidrógeno se rodean de densidad electrónica, que además tiene mayoritariamente spin down, por lo que el enlace es del tipo hidruro metálico, mientras que los cobaltos se rodean de una densidad electrónica con spin up mayoritariamente.

Al añadir una 5ª molécula de H_2 nos encontramos con que el camino disociativo resulta en cluster con una energía mayor que mediante el camino molecular, como resultado a partir de la quinta molécula de hidrógeno se adhiere en forma molecular a los vértices del octaedro. Para el camino molecular tenemos un rango de energías de adsorción menos amplio, aunque siguen presentándose oscilaciones. Volvemos a encontrarnos que la 5ª molécula, la 1ª en forma molecular, facilita que se enlacen nuevas moléculas en otros vértices, y la energía de adsorción aumenta notablemente para la 6ª molécula. El cluster reduce su spin al comenzar a ocupar los vértices con dos moléculas de hidrógeno de 10 a 6 al añadir el decimoprimer H_2 , los átomos de cobalto se rodean con una densidad mayoritaria con spin up. Rodeando

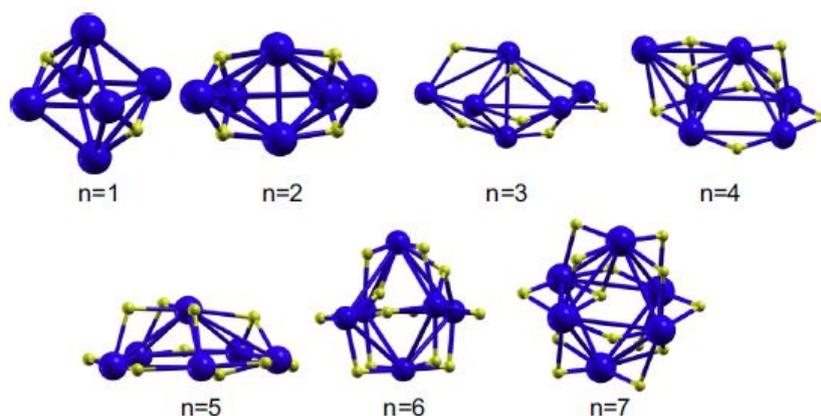
a los hidrógenos disociados la densidad es mayoritariamente de spin down, mientras que en los enlaces con los H_2 en forma molecular presentan una polarización de spin, teniendo mayor densidad de spin down entre la molécula de H_2 y el cluster y una densidad up sobre la molécula de hidrógeno. Los enlaces con los hidrógenos moleculares presentan una cierta polarización ya que la mayoría de la carga eléctrica se concentra entre el átomo de Co que ocupa el vértice y los dos átomos de hidrógeno. Al añadir la molécula número 12, el spin se mantiene en 6, reduciéndose de nuevo a 4 al añadir la siguiente y manteniéndose en ese valor cuando se adhiere la molécula número 14. Las dos últimas moléculas absorbidas reducen el spin del cluster en dos unidades hasta acabar en un momento de spin cero cuando el cluster se ha saturado de hidrógeno. Las energías de adsorción siguen oscilando, pero en un rango mucho menos que las de las moléculas disociadas.

Podemos concluir que estas nanopartículas tienen una gran capacidad de absorción de hidrógeno, tanto en estado molecular como disociado, lo que convierte al cobalto en un buen candidato como dopante de materiales porosos para el almacenamiento de hidrógeno. El gran número de moléculas que es capaz de absorber la nanopartícula y el rango de energías de adsorción es adecuado para su uso en la práctica.

Paladio.

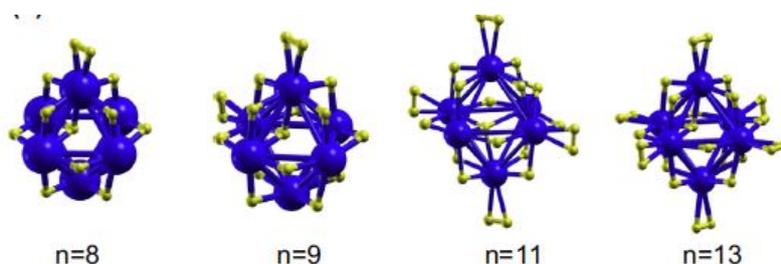
El paladio ha sido propuesto en numerosas ocasiones como un gran candidato a la utilización en el almacenamiento de hidrógeno como dopante en materiales porosos de carbono. Varios trabajos que aparecen en la bibliografía se centran en el estudio de la adsorción de hidrógeno de nanopartículas de Pd_6 tanto libres como sustentadas sobre grafeno, puro y con defectos, que se utiliza como aproximación a las superficies porosas del material.

En el caso de nanopartículas de seis átomos de paladio libres, el hidrógeno se absorbe primeramente mediante el camino disociativo, hasta disociar 7 moléculas de H_2 .



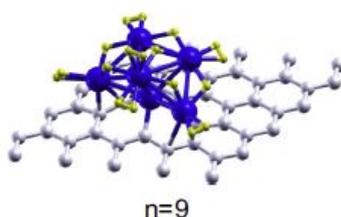
Geometrías de mínima energía para clusters de $Pd_6 + nH_2$.

En el caso del Pd_6 , a diferencia del cobalto, la geometría del cluster presenta grandes variaciones cuando añadimos moléculas de hidrógeno. Aunque finalmente la última estructura resultante los átomos de paladio vuelven a formar un octaedro regular, y los átomos de hidrógeno se distribuyen en aristas de manera similar a como lo hacen en el cobalto. A partir de la 7ª molécula de H_2 las siguientes moléculas se adhieren en forma molecular a los vértices del octaedro formado por los paladios, hasta llegar a la saturación cuando completamos todos los vértices del octaedro.



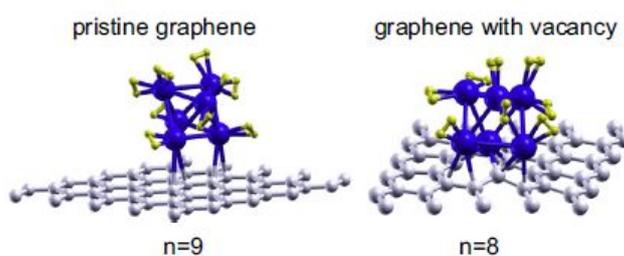
Geometrías de mínima energía para clusters de $Pd_6 + nH_2$ para el camino molecular.

Cuando las nanopartículas están sustentadas sobre una lámina de grafeno la capacidad de absorción de H_2 disminuye ligeramente, como es lógico ya que algunos de los enlaces que se forman con hidrógenos en estado libre están ahora ocupados enlazando el cluster a los átomos de carbono.



Geometrías de mínima energía para clusters de $Pd_6 + nH_2$ sobre grafeno sin defectos. El cluster tiene 3 moléculas de H_2 disociadas y 6 en forma molecular cuando se satura.

La geometría mas estable y que mas cantidad de hidrógeno es capaz de absorber al estar soportada sobre grafeno es una en la que los átomos de paladio forman una sección de un icosaedro. Esta estructura tiene menor energía que la del octaedro, que es capaz de absorber más moléculas cuando se deposita sobre grafeno sin defectos que cuando está anclado a una vacante del grafeno.



Geometrías de mínima energía para clusters de $Pd_6 + nH_2$ saturados sobre grafeno sin defectos y con una vacante.

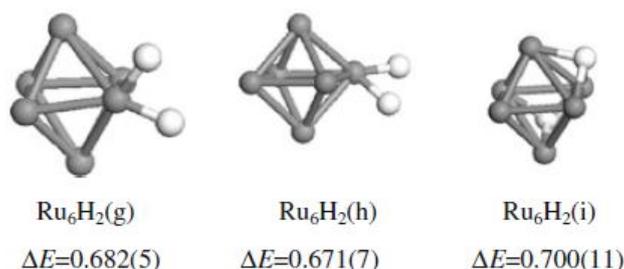
El comportamiento de las nanopartículas de paladio ante la absorción de hidrógeno tiene varias similitudes con el cobalto. La estructura de la nanopartícula libre es la misma en ambos casos, un octaedro regular. Y el camino por el que se absorben las primeras moléculas de hidrógeno es mediante quimisorción disociativa, con unas energías de adsorción de un orden similar para ambos materiales, pero a diferencia del cobalto, donde los átomos de hidrógeno disociado se sitúan en las aristas del octaedro, en el paladio los primeros átomos se adhieren a las caras del octaedro hasta que se disocian 5 H_2 , es ese momento todos los átomos de hidrógeno comienzan a situarse sobre las aristas de la nanopartícula. Otra gran diferencia en el comportamiento de ambos metales es que mientras que la nanopartícula de cobalto no cambia su geometría mientras que la nanopartícula de paladio sufre varias deformaciones al disociar hidrógeno, recuperando la forma octaédrica cuando el cluster no es capaz de disociar mas H_2 . El camino de absorción molecular es muy similar en ambas

nanopartículas, las moléculas de H_2 se sitúan en los vértices del octaedro y la geometría del core formado por los átomos de paladio no cambia, la única diferencia es que el paladio solo es capaz de enlazar una molécula de hidrógeno en cada vértice mientras que el cobalto es capaz de enlazar dos.

Otros metales de transición.

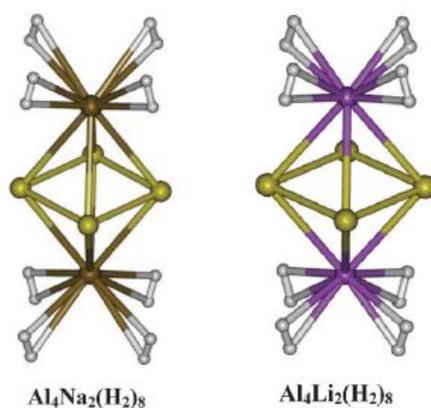
Muchos metales de transición forman nanopartículas de 6 átomos, que se organizan en una geometría octaédrica. Otra geometría que se da con menos frecuencia es un prisma de base triangular. De los estudios anteriores lo que se llega a entrever es que los metales que forman nanopartículas libres con una geometría octaédrica son capaces de absorber una mayor cantidad de hidrógeno.

En general, los metales que forman nanopartículas de 6 átomos con forma de octaedro siguen un camino en la adsorción de hidrógeno que combina el camino de quimisorción disociativa y el camino de adsorción molecular, situándose las moléculas de hidrógeno siempre sobre los vértices del octaedro, mientras que los átomos de hidrógeno disociados se sitúan en aristas o en caras de la estructura.



Geometrías de mínima energía para clusters de $Ru_6 + H_2$ en diferentes configuraciones.

También hay estudios en los que para ciertos materiales como el aluminio, el reemplazar algunos átomos del cluster por otros d otros metales incrementa la capacidad de adsorción de H_2 molecular sobre los vértices de la nanopartícula.



Geometrías de mínima energía para clusters de $Al_4Na_2 + 8H_2$ y $Al_4Li_2 + 8H_2$.

Capítulo 5

Conclusiones.

Finalmente expondremos en este capítulo las conclusiones finales que podemos extraer de las simulaciones, que resumiremos en el siguiente listado para mayor comodidad.

- Después de probar tanto el camino disociado como el molecular, concluimos que el H_2 se absorbe en un camino combinado, en el que las primeras 4 moléculas se disocian, y después se adhieren 12 moléculas en los vértices.
- La geometría de la nanopartícula de cobalto no se modifica cuando absorbe hidrógeno. Es decir el core del cluster formado por los 6 átomos de cobalto mantiene la geometría octaédrica hasta la saturación.
- Las primeras 4 moléculas de H_2 se absorben en forma disociada, situándose sobre aristas del octaedro de cobaltos. Las energías de adsorción de estos hidrógenos disociados presentan oscilaciones en un amplio rango de energía, entre 0.3 y 1.4 eV, siendo notablemente mayores las energías de adsorción de las moléculas pares, es decir la 2ª y 4ª molécula que se disocian. Se puede decir por tanto que la disociación de el primer hidrógeno *activa* la nanopartícula, facilitando la disociación de otras moléculas de H_2 .
- El enlace que se forma entre los cobaltos y los cuatro primero hidrógenos disociados es del tipo *hidruro metálico*, ya que los hidrógenos se rodean de una densidad de carga electrónica, mientras en el resto del cluster no se aprecian grandes variaciones en la densidad de carga.
- El spin del cluster se reduce de 14 a 12 al disociar la primera molécula de H_2 y nuevamente se reduce a 10 al disociar la segunda molécula, manteniéndose después en ese valor para la tercera y cuarta.
- La 5ª molécula y las siguientes se absorben en forma molecular, hasta llegar a tener adheridas 16 moléculas de H_2 . De estas 12 últimas moléculas, las primeras 6 se absorben en los vértices, ligeramente ladeadas, es decir no se sitúan sobre la línea que une el centro del octaedro con los vértices, donde se sitúan los cobaltos. La adsorción de estas moléculas no modifica el momento total de spin del cluster, que se mantiene en 10 hasta absorber 10 moléculas de H_2 .
- Las últimas 6 moléculas de hidrógeno se adhieren en los vértices del octaedro, ladeadas, al igual que la anterior molécula de cada vértice, resultando en un cluster con un core de 6 átomos de Co con dos moléculas de H_2 adheridas en cada vértice. Las moléculas de H_2 se colocan de forma que sus ejes principales queden paralelos.
- Los enlaces entre los cobaltos y las moléculas de hidrógeno de los vértices son enlaces

polarizados, en los que la densidad de carga electrónica se sitúa entre la molécula de H_2 y el Co.

- Las energías de adsorción para el camino de absorción molecular siguen presentando oscilaciones, aun que en este caso el rango de energías es menor, situándose entre 0,8 y 0,2 eV. Se podría decir que para el camino molecular las energías de adsorción son *mas constantes* que para el camino de quimisorpción disociativa.

Los resultados expuestos anteriormente parecen indicar que las nanopartículas de cobalto son un buen candidato en el almacenamiento de hidrógeno, parecen tener una capacidad superior que la de otros elementos estudiados anteriormente. Aunque el estudio realizado es únicamente para clusters libres, y deberá estudiarse posteriormente la adsorción de hidrógeno sobre las nanopartículas soportadas sobre materiales de carbono.

Bibliografía

- [1] P. HOGENBERG AND W. KOHN, *Phys. Rev.*, 136, (1964), *Inhomogeneous electron gas*.
- [2] W. KOHN AND L. J. SHAM, *Phys. Rev.*, 140, (1965), *Self-Consistent equations including exchange and correlation effects*.
- [3] M. LEVY, *Proc. Nat. Acad.*, 76, (1979), *Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem*.
- [4] E. H. LIEB, *Int. J. Quantum Chem.* 24, (1982), *Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules*.
- [5] CELSO DE MELLO DONEGÁ, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 1512-1546, *Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals*.
- [6] FELICIANO GIUSTINO, *Materials modelling using Density Functional Theory* (Oxford University press, 2014)
- [7] MICHAEL P. MARDER, *Condensed Matter Physics* (Jhon Wiley y sons.Inc, 2000)
- [8] C. FIOHAIS F. NOGUEIRA M. MARQUES, *A Primer in Density Functional Theory*, Springer (2002)
- [9] W. PAULI, *The Connection Between Spin and Statistics*, *Phys. Rev.* 58, 716-722(1940).
- [10] JOHN. C. SLATER, *Theory of Complex Spectra*, *Phys. Rev.* 34, 1293-1322 (1929).
- [11] J. P. PERDEW, *Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward*. *Phys. Rev. Lett.* (1991).
- [12] DACAPO, See <https://wiki.fysik.dtu.dk/dacapo> For a Description of the Total Energy Code, Based on the Density Functional Theory, 2009.
- [13] K. SRINIVASU, SWAPAN K. GHOSH, R. DAS, B S. GIRIB AND P. K. CHATTARAJ, *Theoretical investigation of hydrogen adsorption in all-metal aromatic clusters*, Royal Society of Chemistry, 2011.
- [14] A. GRANJA-DEL RÍO, J. A. ALONSO, M. J. LÓPEZ, *Steric and chemical effects on the hydrogen adsorption and dissociation on free and graphene-supported palladium clusters*, *Computational and Theoretical Chemistry* 1107 (2017) 23–29.
- [15] I. CABRIA, A. GRANJA-DEL RÍO, J. A. ALONSO, M. J. LÓPEZ, *Competition between molecular and dissociative adsorption of hydrogen on palladium clusters deposited on defective graphene*, *RSC Adv.*, 2015, 5, 47945–47953.

- [16] I. CABRIA, S.FRAILE, M.J. LOPEZ AND J. A. ALONSO, *Absorption and Dissociation of molecular Hydrogen on Palladium clusters supported on Graphene*, *J. Phys. Chem.* 2012, 116, 21179-21189.
- [17] M. J. LOPEZ, I. CABRIA AND J. A. ALONSO, *Palladium clusters anchored on Graphene vacancies and their effect on the reversible absorption of Hydrogen*, *J. Phys. Chem.* 2014, 118, 5081-5090.

Anexo: Resultados de las simulaciones para diferentes geometrías.

En esta sección expondremos los resultados de las simulaciones para las diferentes geometrías. En la imagen se muestra la geometría inicial de la simulación cuando no se ve altamente modificada durante la simulación, las imágenes en las que no aparecen datos son aquellas en la que la geometría inicial no es estable y la simulación termina en alguna de las otras posibles configuraciones mostradas.

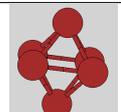
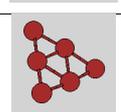
Cluster	$E_{formacion}/eV$	Energía / ev	Spin
	17.101383	-6548.280495	14
	18.170825	-6549.349937	14
	15.673514	-6546.852626	14

Tabla de resultados de las simulaciones para la nanopartícula de C_{06} .

En la siguiente tabla se agrupan las simulaciones realizadas con una geometría inicial de un icosaedro truncado, que resultó ser la segunda geometría de mínima energía para las nanopartículas libres de C_{06} :

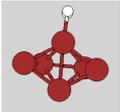
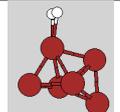
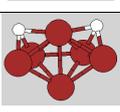
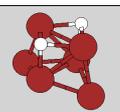
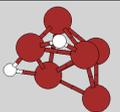
Cluster	E_{ads}/eV	Energía / ev	Spin
	0.625471	-6580.713281	12
	Termina con geometría de octaedro		12
	0.705132	-6580.792942	12
	0.460845	-6580.548676	12
	1.220302	-6581.308133	12
	1.336958	-6581.424789	12

Tabla de resultados de las simulaciones para la nanopartícula de $Co_6 + H_2$ con geometría de icosaedro truncado.

Se realizaron simulaciones para diferentes geometrías iniciales, tanto para posiciones del hidrógeno como de los átomos de cobalto, para nanopartículas con forma octaédrica y de icosaedro truncado, la forma que se adaptara en la naturaleza será la de mínima energía, como ya sabemos:

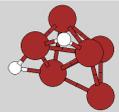
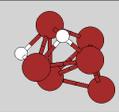
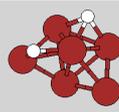
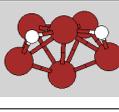
Cluster	E_{ads}/eV	Energía / ev	Spin
	1.336958	-6581.424789	12
	Termina en la geometría anterior		12
	1.088308	-6581.176139	12
	0.883311	-6580.971142	12

Tabla de resultados de las simulaciones para la nanopartícula de $Co_6 + H_2$ con geometría de icosaedro truncado.

Las diferentes geometrías para la nanopartícula de $Co_6 + 2H_2$, tanto para hidrógeno disociado como en forma molecular o una combinación de ambas son:

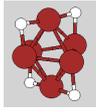
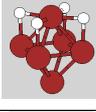
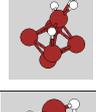
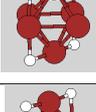
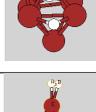
Cluster	E_{ads}/eV	Energía / ev	Spin
	0.57242	-6614.140256	10
	0.132479	-6613.700315	10
	0.5549538	-6613.639934	10
	1.419885	-6614.987721	10
	Termina en la geometría anterior		10
	0.5549538	-6613.639934	10

Tabla de resultados de las simulaciones para la nanopartícula de $Co_6 + 2H_2$ con geometría de icosaedro truncado.

Las simulaciones realizadas con geometría inicial de icosaedro truncado para la nanopartícula de $Co_6 + 2H_2$ y $Co_6 + 3H_2$ acababan en una geometría en la que los cobaltos formaban un octaedro, excepto en las configuraciones:

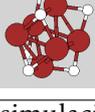
Cluster	E_{ads}/eV	Energía / ev	Spin
	0.817436	-6614.049561	12
	1.206157	-6647.063054	10

Tabla de resultados de las simulaciones para la nanopartícula de $Co_6 + nH_2$ con geometría de icosaedro truncado.

A continuación se muestran los resultados para las diferentes geometrías no equivalentes del cluster con 3 hidrógenos disociados:

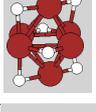
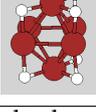
Cluster	E_{ads}/eV	Energía / ev	Spin
	-0.035077	-6646.759980	10
	0.277577	-6647.072634	10
	0.220591	6647.015648	10

Tabla de resultados de las simulaciones para la nanopartícula de $Co_6 + 3H_2$.

Para las nanopartículas con 4 moléculas de H_2 disociadas tenemos:

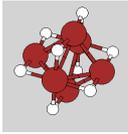
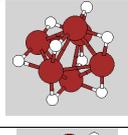
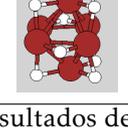
Cluster	E_{ads}/eV	Energía / eV	Spin
	1.024343	-6679.904313	10
	0.058201	-6678.937991	10
	0.016027	-6678.895997	10

Tabla de resultados de las simulaciones para la nanopartícula de $C_{06} + 4H_2$.

Para el camino molecular completo desde la geometría inicial obtenemos:

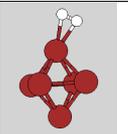
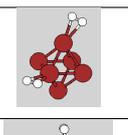
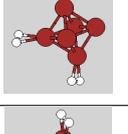
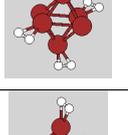
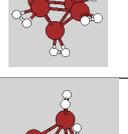
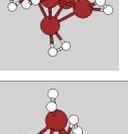
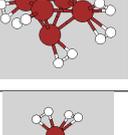
Cluster	E_{ads}/eV	Energía / eV	Spin
	0.120372	-6581.277645	14
	0.5549538	-6613.639934	12
	0.143073	-6645.590343	12
	0.628903	-6678.026582	10
	0.172996	-6710.007914	10
	0.552904	-6742.368154	10
	0.597787	-6774.773277	8
	0.621066	-6807.201679	8

Tabla de resultados de las simulaciones para el camino molecular.

Las diferentes simulaciones para el cluster, en el momento en el que los hidrógenos pasan a absorberse de forma molecular en lugar de disociados son:

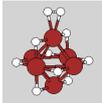
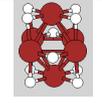
Cluster	E_{ads}/eV	Energía / ev	Spin
	0.430977	-6712.142676	10
	-0.130714	-6711.580053	10
	-0.092666	-6711.618983	10

Tabla de resultados de las simulaciones para la nanopartícula de $Co_6 + 5H_2$.

A continuación se muestran diferentes geometrías para el cluster con hidrógeno adherido tanto en forma molecular como disociada:

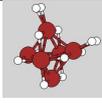
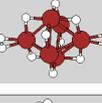
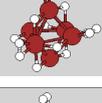
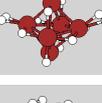
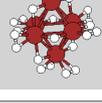
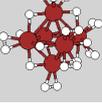
Cluster	E_{ads}/eV	Energía / ev	Spin
	0.573901	-6744.523913	10
	0.455431	-6744.405443	10
	0.710864	-6777.042113	10
	0.396691	-6776.727940	10
	0.655213	-6938.227366	6
	-0.022128	-6970.123602	4

Tabla de resultados de las simulaciones para la nanopartícula de $Co_6 + nH_2$ con hidrógeno absorbido tanto en forma molecular como disociado.