



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO DE FIN DE GRADO

GRADO EN FÍSICA

*Simulaciones de Primeros Principios de la
Adsorción/Disociación de Hidrógeno en
Nanoaleaciones de Paladio*

Alfonso Gómez Herranz

Tutor:

María José López Santodomingo

Julio de 2020

Resumen

En los procesos de obtención de energía a través del Hidrógeno en celdas de combustible y en el almacenamiento de Hidrógeno en materiales porosos basados en el carbono, el mecanismo de la disociación del Hidrógeno molecular (H_2) juega un papel fundamental. En dichos procesos se vienen empleando nanopartículas metálicas de Paladio y Platino, con el objetivo de disminuir la energía necesaria para la disociación del Hidrógeno en forma de molécula. En este Trabajo de Fin de Grado, se estudiará el uso de una alternativa a las nanopartículas de Paladio y Platino, emplear nanoaleaciones, reduciendo así la cantidad empleada de estos metales preciosos, ya que resultan bastante costosos. Se estudiarán los procesos de adsorción y disociación del Hidrógeno molecular en pequeñas nanoaleaciones de seis átomos en total, compuestas de Paladio y Cobre, con distinta proporción de ambos elementos y haciendo uso de técnicas de simulación computacional, que se basan en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Dichas técnicas de simulación avanzadas están basadas en la aplicación de la mecánica cuántica a sistemas de muchas partículas, y son comúnmente empleadas en el cálculo de estructuras electrónicas, presentando unos resultados bastante prometedores.

Cabe destacar que este TFG es una continuación de una práctica de empresa, realizada bajo la tutela del *Grupo de Física de Nanoestructuras* de la Universidad de Valladolid, correspondiente al departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica de la Facultad de Ciencias. En dicha práctica, se dieron los primeros pasos en el mundo de la nanotecnología y la nanociencia. Del mismo modo, se analizaron los principios de la DFT y su aplicación en software computacional, como lo es *DACAPO*, realizando algunas simulaciones de ejemplo de cálculos de estructuras geométricas, relacionadas con nanoestructuras metálicas de Paladio y la adhesión de Hidrógeno molecular.

En el [capítulo 1](#) de este TFG se dará una introducción a la nanociencia y a la nanotecnología, con el objetivo de contextualizar el trabajo realizado. Se hablará sobre nanopartículas y nanomateriales y, más concretamente, sobre las nanopartículas bimetalicas y el papel que juegan en los procesos de adsorción y desorción de Hidrógeno. En el [capítulo 2](#), se pasará a explicar las bases y fundamentos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Se realizará un recorrido histórico partiendo de la aproximación de Born – Oppenheimer hasta el desarrollo de las ecuaciones de Kohn – Sham en la década de 1960. Del mismo modo que con el modelo de Hartree – Fock, la DFT a través de un conjunto de ecuaciones resueltas autoconsistentemente es capaz de proporcionar el estado fundamental de un sistema. En el [capítulo 3](#) se detallará la metodología y procedimiento general seguido durante este trabajo, así como la descripción del funcionamiento del software de simulación empleado para la realización de los cálculos, el software *Quantum Espresso*. El [capítulo 4](#) está dedicado a la presentación de los resultados obtenidos en las distintas simulaciones, mientras que en el [capítulo 5](#) se presentan las consecuentes conclusiones que de ellos derivan. Al final de este trabajo se adjuntan en los correspondientes anexos los complementos necesarios de este trabajo.

Abstract

In the processes of obtaining energy through hydrogen in fuel cells and in the storage of hydrogen in porous carbon-based materials, the mechanism of dissociation of molecular hydrogen (H_2) plays a fundamental role. In these processes, metallic palladium and platinum nanoparticles have been used, with the aim of reducing the energy necessary for the dissociation of hydrogen in the form of a molecule. In this work, the use of an alternative to Palladium and Platinum nanoparticles will be studied, using nano alloys, thus reducing the amount of these precious metals used, since they are quite expensive. The adsorption and dissociation processes of molecular Hydrogen in small nanoalloys of six atoms in total will be studied, composed of Palladium and Copper, with a different proportion of both elements and using computational simulation techniques, which are based on the Density Functional Theory (DFT). These advanced simulation techniques are based on the application of quantum mechanics to many-particle systems and are commonly used in the calculation of electronic structures, presenting some very promising results.

It should be noted that this work is a continuation of a business practice, carried out under the tutelage of the *Nanostructures Physics Group* of the University of Valladolid, corresponding to the department of Theoretical, Atomic and Optical Physics of the Faculty of Sciences. In this practice, the first steps in the world of nanotechnology and nanoscience were taken. Similarly, the principles of DFT and its application in computer software, such as *DACAPO*, were analyzed, performing some example simulations of geometric structure calculations, related to Palladium metal nanostructures and the adhesion of molecular Hydrogen.

[Chapter 1](#) of this work will give an introduction to nanoscience and nanotechnology, with the aim of contextualizing the work done. We will talk about nanoparticles and nanomaterials and, more specifically, about bimetal nanoparticles and the role they play in the processes of adsorption and desorption of Hydrogen. In [chapter 2](#), the bases and foundations of the Density Functional Theory (DFT) will be explained. A historical journey will be made starting from the Born - Oppenheimer approximation to the development of the Kohn - Sham equations in the 1960s. In the same way as with the Hartree - Fock model, the DFT through a set of equations resolved self-consistently it is capable of providing the ground state of a system. [Chapter 3](#) will detail the general methodology and procedure followed during this work, as well as the description of the operation of the simulation software used to perform the calculations, the Quantum Espresso software. [Chapter 4](#) is dedicated to the presentation of the results obtained in the different simulations, while in [chapter 5](#) the consequent conclusions derived from them are presented. At the end of this work, the necessary complements of this work are attached in the corresponding annexes.

Agradecimientos

Después de casi 10 meses de trabajo, ha llegado el día. Uno de los días más importantes de mi vida, marcado en negrita en el calendario, en el que tendré la oportunidad de defender un trabajo de fin de grado que significa mucho para mí, por todo lo que hay detrás de él. Este día también supone el final de una etapa en mi vida, y el inicio de otra nueva. El trabajo de fin de grado que me dispongo a exponer y defender también pone punto final a una etapa de mucho esfuerzo y dedicación en este ámbito de la ciencia que tanto me apasiona, como es la Física. Calificaría esta etapa como un periodo de aprendizaje muy importante, no solo en mi formación en el campo científico, también a nivel personal, en mi formación como persona, gracias a los valores que los distintos compañeros y profesores han transmitido. Como ya he dicho, este trabajo supone mucho para mí, y por ello me gustaría agradecer a todas las personas que durante esta etapa me han mostrado su apoyo y ayuda.

Para empezar, me gustaría agradecerérselo a María José, quien me dio la oportunidad de entrar en el mundo de la investigación. Me gustaría agradecerte tu valiosa ayuda en todo momento, guiándome y aportando todas las herramientas necesarias para que este trabajo de fin de grado haya sido completado con éxito. También me gustaría dar las gracias por su ayuda a Estefanía Germán, perteneciente también al Grupo de Física de Nanoestructuras de la UVa. Además, me gustaría agradecer a mis compañeros de fatigas, con los que he compartido esta etapa de mi vida, y a todos mis amigos por todo el apoyo mostrado.

Por último, pero no por ello menos importante, me gustaría dar las gracias a mi familia. A mis padres y a mi hermana, por sus sabios consejos cuando los he necesitado y por su apoyo incondicional y constante durante esta etapa. En definitiva, por estar siempre ahí.

Índice General

1. Introducción: La era de la nanociencia.	1
1.1. Los nanomateriales. Quantum size effect	2
1.2. Las nanopartículas: Propiedades y aplicaciones	3
1.3. Un caso especial: Las nanopartículas bimetálicas	5
1.4. Interacción del Hidrógeno con nanopartículas bimetálicas: Adsorción y desorción de Hidrógeno	7
2. Teoría del Funcional de la Densidad.	10
2.1. La aproximación de Born – Oppenheimer	10
2.2. El modelo de Hartee – Fock	11
2.3. El formalismo de la Teoría del Funcional de la Densidad	12
2.3.1. Los teoremas de Hohenberg – Kohn	13
2.3.2. Las ecuaciones de Kohn – Sham	14
2.3.3. Aproximaciones	16
2.3.4. El cálculo autoconsistente	18
3. Metodología.	19
3.1. Software de simulación Quantum Espresso	19
3.2. Procedimiento de los cálculos	20
3.2.1. Cálculos de relajación	21
3.2.2. Cálculos a geometría fija	22
3.2.3. Densidad de carga electrónica y densidad de espín	22
3.2.4. Procedimiento seguido	24

4. <u>Presentación de los resultados obtenidos y conclusiones.</u>	26
4.1. <u>Elección de los puntos K</u>	26
4.2. <u>Nanoaleaciones de Cobre – Paladio</u>	27
4.2.1. <u>Geometrías de equilibrio</u>	28
4.2.2. <u>Energías</u>	29
4.2.3. <u>Densidades de carga electrónica y de espín</u>	30
4.3. <u>Clusters de $Cu - Pd + H_2$</u>	31
4.3.1. <u>Geometrías de equilibrio</u>	32
4.3.2. <u>Energías</u>	33
4.3.3. <u>Densidades de carga electrónica y de espín</u>	35
4.4. <u>Clusters de $Cu - Pd + (H - H)$</u>	40
4.4.1. <u>Geometrías de equilibrio</u>	41
4.4.2. <u>Energías</u>	42
4.4.3. <u>Densidades de carga electrónica y de espín</u>	43
5. <u>Conclusiones.</u>	48
Anexo I. <u>Metodología para lanzar las simulaciones.</u>	50
Anexo II. <u>Nomenclatura para las aleaciones de Cobre – Paladio.</u>	51
Anexo III. <u>Contribución de Van der Waals en las energías de adsorción total de Hidrógeno molecular y molecular disociado.</u>	54
Anexo IV. <u>Isómeros: Aleaciones de Cobre – Paladio, aleaciones + H_2 y aleaciones + $(H - H)$.</u>	55
Anexo V. <u>Estados fundamentales para las Aleaciones de Cobre – Paladio, aleaciones + H_2 y aleaciones + $(H - H)$.</u>	61

Capítulo 1

Introducción: La era de la nanociencia.

De entre todo el material del ámbito científico e ingenieril, el campo de la nanociencia ha sido con diferencia el que ha conseguido crear mayor expectación entre la comunidad científica. Sin embargo, los potenciales de este nuevo campo, suficientes para revolucionar todos los campos de las ciencias naturales, están parcialmente aún por descubrir. Lo que hasta ahora hemos aprendido referido a la peculiaridad de los procesos físicos en la nanoescala es sólo el principio. La nanociencia se plantea como uno de los subcampos más novedosos y prósperos de entre todos aquellos pertenecientes a las ciencias de materiales [5].

La nanociencia se basa en el estudio de las propiedades y comportamientos de diversos sistemas en la nanoescala, mientras que la nanotecnología es, básicamente, la habilidad de crear micro y macro materiales, incluso productos, con precisión atómica y molecular. Gracias a la nanociencia y a la nanotecnología ha sido posible estudiar y crear dispositivos, materiales y sistemas en la nanoescala, entre 1 y 100 nanómetros, de gran utilidad y altamente eficaces en muchos ámbitos. La nanociencia y la nanotecnología prometen grandes avances y descubrimientos, dado que está demostrado que los materiales a escala nanométrica poseen distintas propiedades que los materiales en *bulk*. Está demostrado que las nanopartículas poseen unas propiedades y un rendimiento mejorado comparado con los materiales *bulk* cuando son empleadas en situaciones similares [4].

Para hacernos una idea del orden que se maneja a escala nanométrica, un objeto de 50 nanómetros es 1/1000 el grosor de un cabello. Una nanopartícula comparada con un balón de baloncesto sería como comparar al balón de baloncesto con el tamaño de la Tierra. Oficialmente, el *United States National Science Foundation* [4] establece que los estudios en nanociencia y la nanotecnología tratan con materiales y sistemas con la propiedad, entre muchas otras, de tener una dimensión de entre 1 y 100 nanómetros.

La mayoría de los avances en nanociencia tuvieron en lugar en la década de 1980 como, por ejemplo, la sintetización y descubrimiento de los nanocristales de óxidos metálicos, *quantum dots* semiconductores y fullerenos. A finales de los años 90 se incrementaron las investigaciones en nanociencia, fruto de ello son la creación de nuevas nanopartículas orgánicas e inorgánicas. El nacimiento histórico de la nanotecnología se le acredita a Richard P. Feynman. Por primera vez, la nanotecnología era formalmente reconocida como un campo viable para la investigación, con la trascendental lectura titulada “*There is Plenty of Room at the Bottom – An invitation to enter a new field of Physics*” y ofrecida por Feynman el 29 de diciembre de 1959 en la reunión anual de la *American Physical Society* [4]. Feynman describió los avances conseguidos en este campo en el pasado y vislumbró el futuro de la nanotecnología.

Algunos de los descubrimientos más importantes que surgieron a raíz de todo esto fueron el microscopio de efecto túnel, el microscopio de fuerza atómica, *diamondoid molecules* (hidrocarburos saturados con estructura de anillos fusionados de tipo diamante), nanoalótropos del carbono (como el fullereno, nanotubos de carbono y grafeno), nanopartículas metálicas, nanopartículas derivadas del oxígeno y *biological molecular building blocks (MBBs)*, como cicloextrinas, liposomas, anticuerpos, etc [4].

1.1. Los nanomateriales. Quantum size effect.

Cuando estamos ante un sólido con unas dimensiones entre 50 y 100 nanómetros, no podemos considerarle como un sistema infinito. Por otra parte, surgen nuevas propiedades como consecuencia a las limitaciones impuestas por las condiciones de contorno. Esto en parte se debe al *quantum size effect* o confinamiento cuántico en las *quantum dots* (nanopartículas semiconductoras). Este particular efecto tiene lugar cuando hay una reducción de tamaño por parte del material en estudio, más concretamente, cuando una de las dimensiones del material es del orden de la función de onda asociada a los electrones del material, con lo que aparecen nuevos niveles discretos de energía. Una consecuencia inmediata de esto es que, si añadimos o retiramos algunos átomos del material, tendremos un cambio en los niveles de energía y por ende en la anchura del GAP. Todo esto resulta en la aparición de diversas propiedades por parte del material en estudio [7].

Los nanomateriales son un tipo de materiales con dimensiones de entre 1 y 100 nanómetros y pueden proceder de diversas fuentes como la industrial, accidental (cuando no se desea producir un material, pero está implícito en algún proceso bien natural o industrial) o natural [8].

Entre los tipos de nanomateriales se encuentran las nanopartículas, las nanofibras, los nanotubos, los nanorods, nanoribbons, nanocomposites, nanofoams, etc.

Una forma efectiva de clasificar los nanomateriales es clasificarlos en función del número de dimensiones [2]:

- ◆ Materiales 0 D: son nanopartículas o agregados de unos pocos átomos, cuyas tres dimensiones espaciales se encuentran en la nanoescala. Un claro ejemplo son los ya mencionados *quantum dots* o los clusters.
- ◆ Materiales 1 D: en este caso, tenemos que dos de las dimensiones del material están en la nanoescala. Un ejemplo son los nanotubos o los nanohilos.
- ◆ Materiales 2 D: estos materiales se componen de láminas delgadas de algunos átomos de espesor. Un ejemplo de este tipo de materiales es el grafeno.

Las aplicaciones de los nanomateriales son muy variadas y extensas, así como los métodos de síntesis de cada tipo de nanomaterial. Las aplicaciones van desde su uso en el ámbito de la salud, uso como filtros de agua, purificadores de aire, potenciadores de los procesos de catálisis, etc.

Hay ciertos nanomateriales que tienen una alta capacidad para el almacenamiento de Hidrógeno que actúan como una esponja para la adsorción y desorción del Hidrógeno y, por ello, estos nanomateriales son los mejores candidatos para el almacenamiento de Hidrógeno. Uno de los aspectos críticos de estos materiales es la cantidad de Hidrógeno que pueden almacenar y cómo de rápido puede ser el proceso de adsorción – desorción. Una de las propiedades más importantes de este tipo de nanomateriales es que poseen una gran área superficial y volumen con respecto a la masa. Esto les permite interactuar más con los átomos de Hidrógeno y almacenar más cantidad de este y al tener más espacio aumenta la velocidad de adsorción y desorción del Hidrógeno [6].

Los clusters son un tipo de nanomateriales de cero dimensiones. Se caracterizan por ser un agregado de átomos y cuyas características varían en función del número de átomos de los que están compuestos. Los clusters de Cobre y Paladio que se estudian en este TFG son un claro ejemplo.

1.2. Las nanopartículas: Propiedades y aplicaciones.

Las nanopartículas se definen como dispersiones de partículas o partículas sólidas con un tamaño de entre diez y cien nanómetros. Las nanopartículas poseen una capa interfacial que las rodea y que es una parte fundamental de la materia a nivel nanométrico. Esta capa generalmente se compone de iones y de moléculas orgánicas e inorgánicas.

En las décadas de los 70 y 80, cuando comenzaron los estudios sobre las nanopartículas, éstas se conocían como partículas ultrafinas. Fue a partir de la década de los 90 cuando comenzaron a llamarse nanopartículas [3].

Las propiedades de las nanopartículas son de alto interés científico. Las propiedades de los materiales a escala macroscópica son fijas para un tipo de material, pero a escala nanométrica dichas propiedades varían con el tamaño y la forma. Dentro de las propiedades de las nanopartículas, podemos distinguir entre propiedades físicas, ópticas, químicas y mecánicas [19].

◆ Propiedades físicas.

A consecuencia del mayor número de átomos en la superficie y la gran área superficial, el punto de fusión disminuye, lo que afecta al comportamiento termodinámico del volumen de la nanopartícula. Por otra parte, dado que hay menos átomos en el interior de la nanopartícula, éstos necesitan menos energía para moverse, requieren de menor energía para vencer las fuerzas intermoleculares de atracción.

◆ Propiedades ópticas (efectos cuánticos).

Hablando de nanopartículas metálicas, las propiedades ópticas surgen de la interacción entre el plasmón de la superficie de la nanopartícula y la onda electromagnética incidente, ya sea luz natural, láser, etc. Se produce entonces un efecto cuántico, pues ha habido una variación en la estructura electrónica inducida por el tamaño y la forma de la nanopartícula.

Hay varias propiedades físicas de las nanopartículas cuyo origen también son los efectos cuánticos:

- Súper paramagnetismo.
- Conversión de metales en semiconductores y de semiconductores en aislantes.
- Ferrofluidos (fluidos con propiedades magnéticas).
- Fotoluminiscencia.
- Variación en las propiedades magnéticas de algunos materiales.
- Aumento de la radiación solar absorbida con la disminución del tamaño de la nanopartícula.
- Gran conductividad térmica y eléctrica de ciertas nanopartículas metálicas como la plata y baja conductividad térmica y eléctrica de otras nanopartículas como el oro.
- Variación de las propiedades electrónicas de las nanopartículas con el tamaño, como en las nanopartículas de oro.

◆ Propiedades químicas.

En el caso de las nanopartículas de carácter metálico o iónico, las propiedades químicas que presentan son de gran relevancia. La alta reactividad química es una consecuencia directa de la elevada superficie específica y del gran número de átomos en superficie, que dan lugar a una alta energía superficial por parte de las nanopartículas. La catálisis es una de las propiedades químicas más importantes de las nanopartículas, dado la gran actividad química superficial de éstas.

Las nanopartículas al cambiar su forma cristalina adoptan diversas formas poliédricas, incrementando su solubilidad y la capacidad de absorción. La variación de la geometría y de la estructura electrónica y la elevada superficie específica de un nanogrupo de moléculas, tienen una influencia notable en las propiedades catalíticas.

Las propiedades químicas de las nanopartículas tienen aplicaciones en medicina, lucha contra el efecto invernadero, eliminación de partículas contaminantes, etc.

◆ Propiedades mecánicas.

Estas propiedades varían con el tamaño. A escala nanométrica varía la estructura atómica de los nanocristales, que aumentan su resistencia y adquieren propiedades mecánicas por encima de los macromateriales. El aumento de la dureza y resistencia se rigen por la ley de Hall – Petch, dichas propiedades aumentan inversamente con el diámetro.

Otra propiedad mecánica importante de ciertas nanopartículas es que poseen una mayor capacidad de deformación a tracción antes de la rotura, sin verse comprometida su resistencia y pudiéndose alcanzar la resistencia teórica del material. Todo esto es posible gracias a que la estructura del nanocristal no presenta defectos apreciables.

Las nanopartículas pueden llegar a soportar tensiones externas bastante elevadas y que la dislocación de la estructura del nanocrystal no se produzca, sin fisuraciones ni fracturas.

Otras propiedades mecánicas importantes son:

- Límite de fluencia.
- Módulo de elasticidad E.
- Resistencia a la tracción.
- Tenacidad.
- Deformación.
- Resistencia a la flexión.
- Resistencia al impacto.
- Resistencia a la fatiga.
- Resistencia a la corrosión.

Las aplicaciones de las nanopartículas son muy diversas, ya que abarca muchos campos. Hay aplicaciones en la agricultura, automoción, construcción, industria cosmética, electrónica, temas medioambientales, industria alimenticia, aplicaciones domésticas, medicina, industria del petróleo, impresión gráfica, energías renovables, industria textil y en el ámbito deportivo.

En este TFG, nos centraremos en las nanopartículas metálicas, en especial, en las nanopartículas bimetálicas.

1.3. Un caso especial: Las nanopartículas bimetálicas.

Durante los últimos años, el interés por el estudio de las nanopartículas bimetálicas se ha visto incrementado dado su potencial y proyección en diversas áreas de aplicación, puesto que dichas nanopartículas poseen unas propiedades mejoradas con respecto a los componentes que las integran por separado. Las aplicaciones de las nanopartículas bimetálicas dependen directamente de las características de estas, que a su vez dependen de su tamaño, geometría y composición [\[17\]](#).

Las nanopartículas bimetálicas son de gran importancia si las comparamos con las nanopartículas monometálicas, puesto que las nanopartículas bimetálicas presentan múltiples ventajas que surgen de la combinación de dos metales distintos lo que puede generar cambios relevantes en las propiedades, ya sean ópticas, eléctricas o magnéticas, de la nanopartícula bimetálica con respecto al comportamiento individual de cada tipo de metal. Las nanopartículas bimetálicas cuentan con propiedades catalíticas, estructurales y electrónicas diferentes con respecto de sus correspondientes contrapartes monometálicas.

Las estructuras de los nanocristales bimetálicos son más complejas que las de los monometálicos y su estructura depende de las propiedades termodinámicas del sistema. Si consideramos una nanopartícula bimetálica integrada por los metales A y B, la estructura del sistema bimetálico, en función de la miscibilidad de los metales A y B, está marcada por la distribución de los metales al formar las nanopartículas y dichas estructuras pueden ser del tipo [24]:

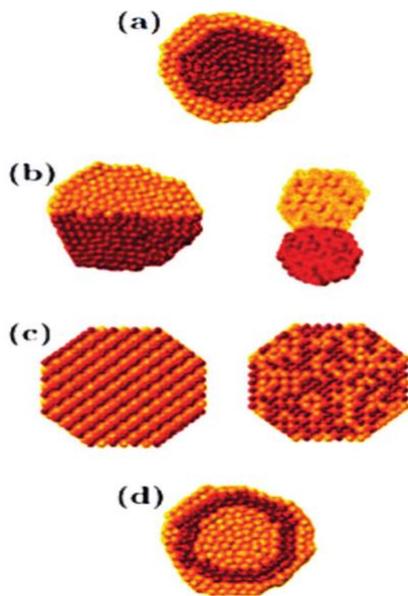


Figura 1.1. Representación de las distintas estructuras de las nanopartículas bimetálicas.

- ◆ (a) Estructura “core – shell”, donde el núcleo monometálico A se cubre con una corteza del metal B.
- ◆ (b) Cúmulos segregados de átomos de tipo A compartiendo interfase con cúmulos de átomos de tipo B.
- ◆ (c) Nanoaleaciones de los dos tipos de átomos, A y B, de forma ordenada o como soluciones sólidas.
- ◆ (d) Nanopartículas compuestas por múltiples capas tipo cebolla con capas alternadas.

Las propiedades de los materiales bimetálicos a escala nanométrica son modificadas debido a efectos geométricos y/o efectos electrónicos. El efecto geométrico hace referencia a un número finito de átomos de los dos metales con una orientación geométrica determinada necesaria para mejorar algún proceso.

La existencia y distribución de dos tipos de átomos metálicos en la superficie de la nanopartícula bimetálica influye en cómo el material interactúa con el entorno. Como consecuencia de la formación de enlaces mezclados se producen modificaciones en la distribución de la densidad electrónica. No es posible modificar la composición de la superficie del material sin afectar la estructura electrónica y la geometría de los átomos individuales que integran la superficie de la nanopartícula bimetálica.

Hay una gran variedad de tipos de nanopartículas bimetálicas, como las nanopartículas bimetálicas basadas en el Hierro, Níquel, Platino u Oro. En nuestro caso las que más nos interesan son aquellas basadas en el Paladio.

Dichas nanopartículas están siendo utilizadas en varios ámbitos de aplicación debido a su coste reducido y su disponibilidad. Las nanopartículas bimetálicas basadas en el Paladio presentan estabilidad en medios ácidos y son adecuadas para la oxidación del alcohol en medios alcalinos [25].

Como ya hemos visto anteriormente, las nanopartículas bimetálicas tienen aplicaciones en muchas áreas como la tecnológica, con los procesos catalíticos, sensores, dispositivos nanoelectrónicos, celdas de combustible, procesos de decoloración etc.; aplicaciones en biomedicina y como biosensores y muchas otras aplicaciones más.

La aplicación y el desempeño de las nanopartículas depende de su tamaño, forma, composición y estructura.

1.4. Interacción del Hidrógeno con nanopartículas bimetálicas: Adsorción y desorción de Hidrógeno.

La capacidad de almacenamiento de Hidrógeno en materiales nanoestructurados de carbono puede ser incrementada a través del mecanismo de “spillover” de Hidrógeno atómico desde un catalizador soportado. Si se proporcionara dicho tipo de catalizador que actúe como fuente de Hidrógeno, mejoraría la admisión de Hidrógeno general de los carbonos en un factor tres [27].

En la catálisis heterogénea, las moléculas de hidrógeno pueden ser adsorbidas y disociadas por el catalizador metálico. El “spillover” de Hidrógeno es la migración de átomos de Hidrógeno desde el catalizador metálico hacia el soporte no metálico o adsorbato. El “spillover”, generalmente, es el transporte de una especie adsorbida o formada en una superficie sobre otra superficie. El “spillover” de Hidrógeno se puede caracterizar por tres pasos principales, el primero es donde el Hidrógeno molecular se divide a través de la quimisorción disociativa en sus átomos constitutivos en una superficie de catalizador de metal de transición, seguido de la migración del catalizador al sustrato, que culmina en su difusión a través de las superficies del sustrato y / o en los materiales “bulk”.

El “spillover” del Hidrógeno involucra una transferencia de electrones hacia los aceptadores entre el soporte. Este proceso no sólo modifica la naturaleza química del soporte, sino que puede también activar un material previamente inactivo para inducir la fisisorción del Hidrógeno [28].

Los conceptos fundamentales del “spillover” del Hidrógeno fueron establecidos a finales de los años sesenta y setenta y han sido revisados numerosas veces, la más reciente por Conner y Falconer. También se ha demostrado que el “spillover” del Hidrógeno modifica químicamente los grupos funcionales en el carbono para formar carbones básicos.

Se piensa que el “spillover” del Hidrógeno es proporcional a la raíz cuadrada de la presión, basado en el modelo de Langmuir [27]. La energía de adsorción y la geometría de los lugares de adsorción más favorables dependen de la distribución local de los átomos metales.

En las nanopartículas bimetálicas, los lugares más favorables para la adsorción dependen de las distribuciones atómicas. La actividad relacionada con la adsorción de Hidrógeno aumenta de forma significativa en las nanopartículas bimetálicas comparado con las nanopartículas monometálicas. También, en las nanopartículas bimetálicas, los átomos de los distintos metales están influenciados entre ellos.

Los átomos de Paladio en las nanopartículas bimetálicas, a veces, donan y aceptan más fácilmente electrones que dichos átomos de Paladio en las nanopartículas monometálicas, lo que puede tener importantes consecuencias en el diseño de catalizadores bimetálicos para reacciones de hidrogenación. Los electrones son donados tanto por el Hidrógeno como por los átomos metales, una vez se adsorbe el Hidrógeno.

Recientemente se han conseguido avances en las capacidades de almacenamiento de Hidrógeno a presión y temperatura ambiente a través del efecto “spillover” del Hidrógeno y con el diseño y utilización de materiales nanoestructurados. El almacenamiento de Hidrógeno a través del “spillover” es un proceso de adsorción de Hidrógeno atómico, donde las zonas de adsorción superficial del adsorbente determinan la capacidad de almacenamiento. Un adsorbente que posea un alto número de zonas de adsorción superficial para átomos de Hidrógeno debe presentar una alta capacidad para el “spillover” del Hidrógeno. En este ámbito, los materiales basados en el carbono, como los nanotubos de Carbono, carbones activados, etc. han sido extensamente estudiados.

Un enfoque alternativo para aumentar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de los nanomateriales de carbono es doparlos con metales de transición. Los CNT's dopados con Paladio han mostrado un aumento de casi 3 veces en la capacidad de almacenamiento de Hidrógeno en comparación con la muestra no dopada.

La mayor capacidad de almacenamiento de Hidrógeno de las nanoestructuras de carbono dopadas con metales de transición se atribuye a la adsorción inicial de Hidrógeno por las nanopartículas metálicas que posteriormente disocian las moléculas de Hidrógeno y las vierten en nanotubos de carbono.

El “spillover” del Hidrógeno en los nanotubos de carbono puede considerarse como un método efectivo para mejorar sus capacidades de almacenamiento de Hidrógeno. Los CNT's dopados con metales poseen casi un 30% más de capacidad de almacenamiento en comparación con las muestras sin dopar. La cinética inicial de adsorción de Hidrógeno para los CNT's dopados pasa a ser casi el doble que la de las muestras no dopadas [29].

1.4. Interacción del Hidrógeno con nanopartículas bimetálicas: Adsorción y desorción de Hidrógeno. 9

La compensación de la capacidad individual de almacenamiento de Hidrógeno de partículas metálicas sugiere que la mejora de la capacidad de almacenamiento en los CNT's dopados con metal fue capaz gracias al fenómeno de "spillover". Los CNT's dopados con metal pueden considerarse como una solución más pragmática para el almacenamiento de Hidrógeno en lo que respecta a la capacidad de almacenamiento y la cinética de adsorción.

El objetivo de este trabajo es estudiar las nanoaleaciones de Cobre – Paladio y la adsorción/disociación de Hidrógeno, tanto molecular como disociado, pudiendo aplicar los resultados de dicho estudio en mejorar la eficiencia de los procesos de obtención de energía a través del Hidrógeno en celdas de combustible y en el almacenamiento de Hidrógeno en materiales porosos basados en el carbono.

Capítulo 2

Teoría del Funcional de la Densidad.

En 1998, Walter Kohn fue galardonado con el premio Nobel en Química por el desarrollo de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Esta teoría fue introducida en dos papers en los años sesenta: Hohenberg – Kohn (1964) [36] y Kohn – Sham (1965) [37].

La DFT es actualmente la aproximación más exitosa y prometedora para la computación de la estructura electrónica de la materia. Se aplica en átomos, moléculas y sólidos, así como en núcleos y fluidos cuánticos y clásicos. En su formulación original, la DFT proporciona las propiedades del estado fundamental de un sistema, mientras que la densidad de electrones juega un papel fundamental. Un ejemplo de aplicación es la química. La DFT predice una gran variedad de propiedades moleculares, como estructuras, frecuencias de vibración, energías de ionización, propiedades eléctricas y magnéticas, etc.

La meta de la mayoría de las aproximaciones en física del estado sólido y química cuántica es la resolución de la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo, en la que está involucrado un hamiltoniano para un sistema de M núcleos y N electrones, que, en representación de coordenadas, \mathbf{R}_j para los núcleos con una carga eZ_j y \mathbf{r}_i para los electrones, viene determinado por la siguiente expresión:

$$H = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{n,N} \frac{e^2 Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j<i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j<i}^n \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.1)$$

2.1. La aproximación de Born – Oppenheimer.

Para simplificar el sistema, se utiliza la aproximación de Born – Oppenheimer, pues debido a la diferencia de masas entre núcleos y electrones, los núcleos se mueven mucho más despacio que los electrones, por lo que podemos considerar que los electrones se mueven en un campo con los núcleos fijos. Con todo esto, la energía cinética nuclear es nula y su potencial energético una constante. También es de gran utilidad emplear las conocidas unidades naturales, en las que la carga del electrón (e), la constante reducida de Planck (\hbar) y la velocidad de la luz (c) toman el valor de la unidad, simplificando así las expresiones. El hamiltoniano se reduce a lo siguiente:

$$H_{elec} = T + V_{Ne} + V_{ee} \quad (2.1.1)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger con H_{elec} es la función de onda electrónica, Ψ_{elec} , y la energía electrónica, E_{elec} . La energía total es la suma de la energía eléctrica y de la constante nuclear de repulsión, E_{nuc} :

$$H_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (2.1.2)$$

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc} ; E_{nuc} = \sum_{j<i}^n \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} \quad (2.1.3)$$

Si $E[\Psi]$ es el valor esperado de la energía de un sistema en el estado Ψ , el principio variacional establece que la energía calculada a partir de una Ψ propuesta es un límite superior a la verdadera energía del estado fundamental, E_0 . La minimización completa funcional $E[\Psi]$ con respecto a todas las funciones de onda de los N electrones permitidas dará el verdadero estado fundamental Ψ_0 y la energía $E[\Psi_0] = E_0$.

Para un sistema de N electrones y un potencial nuclear V_{ext} dado, el principio variacional define un procedimiento para determinar la función de onda del estado fundamental Ψ_0 , la energía del estado fundamental E_0 y otras propiedades de interés. En otras palabras, la energía del estado fundamental es una función del número de electrones N y el potencial nuclear V_{ext} .

2.2. El modelo de Hartree – Fock.

El modelo de Hartree – Fock salió a la luz en la década de 1920, y se basa fundamentalmente en principios y métodos variacionales. Partiendo de una función de onda de prueba (con parámetros variables) que surge de un determinante de Slater y que verifica las condiciones de antisimetría, se introduce en la ecuación de Schrödinger obteniendo el valor para la energía del sistema. Posteriormente, para afinar más en el valor obtenido para la energía mínima del sistema, se modifican algunos parámetros de la función de onda de prueba y se vuelve a realizar el proceso.

Suponemos que Ψ_0 es aproximadamente un producto antisimetrizado de N orbitales de espín ortonormales, $\psi_i(x)$, cada uno producto de un orbital espacial $\phi_k(\vec{r})$ y una función de espín $\sigma(s)$. La aproximación de Hartree – Fock es el método por el cuál los orbitales ψ_i minimizan la energía para Ψ_0 . El potencial de Hartree – Fock no es local y depende de los orbitales de espín. Con todo esto, el potencial nos queda:

$$V = \underbrace{V_x}_{\text{potencial de intercambio}} + V_R + V_{Hartree} \quad (2.2.1)$$

2.3. El formalismo de la DFT.

La densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$, es una variable importante en DFT. Se define como la integral sobre las coordenadas de espín de todos los electrones y sobre todas las variables espaciales excepto una. $\rho(\vec{r})$ determina la probabilidad de encontrar uno de los N electrones entre el elemento de volumen $d\vec{r}$. Algunas de sus propiedades son las siguientes [33]:

- ◆ $\rho(\vec{r})$ es una función no negativa de sólo tres variables espaciales que desaparece en el infinito y se integra al número total de electrones.
- ◆ $\rho(\vec{r})$ es un observable y puede ser medido experimentalmente.
- ◆ Para cualquier posición de un átomo, el gradiente de $\rho(\vec{r})$ presenta una discontinuidad.
- ◆ $\rho(\vec{r})$ presenta un decaimiento exponencial asintótico.

Los enfoques convencionales utilizan la función de onda Ψ como la cantidad central, ya que Ψ contiene la información completa de un sistema. Sin embargo, Ψ es una cantidad muy complicada que no puede ser probada experimentalmente y que depende de $4N$ variables, siendo N el número de electrones.

Los enfoques convencionales utilizan la función de onda Ψ como la cantidad central, ya que Ψ contiene la información completa de un sistema. Sin embargo, Ψ es una cantidad muy complicada que no puede ser probada experimentalmente y que depende de $4N$ variables, siendo N el número de electrones.

El modelo de Thomas – Fermi en 1927 fue la primera teoría del funcional de la densidad.

El modelo se basa en el gas de electrones uniforme y se propuso el siguiente funcional para la energía cinética:

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.3.1)$$

La energía de un átomo se obtiene finalmente a través de la expresión clásica para el potencial núcleo – núcleo y el potencial electrón – electrón. Para determinar de forma correcta la densidad $\rho(\vec{r})$ necesaria en las expresiones de la energía, Thomas y Fermi utilizaron el principio variacional. Asumieron que el estado fundamental del sistema está vinculado a la densidad $\rho(\vec{r})$ para la cuál la energía se minimiza bajo la ligadura de que $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$.

2.3.1. Los teoremas de Hohenberg – Kohn.

El primer teorema de Hohenberg – Kohn [36] demuestra que la densidad de electrones determina de manera única el operador hamiltoniano y, por lo tanto, todas las propiedades del sistema.

Este primer teorema establece que el potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ es, dentro de una constante, una función única de $\rho(\vec{r})$; dado que, a su vez, $V_{ext}(\vec{r})$ corrige el hamiltoniano, vemos que el estado fundamental de muchas partículas es una función única de $\rho(\vec{r})$.

No puede haber dos $V_{ext}(\vec{r})$ diferentes que den la misma $\rho(\vec{r})$ para su estado fundamental. Por lo tanto, $\rho(\vec{r})$ determina N y $V_{ext}(\vec{r})$ y, por lo tanto, todas las propiedades del estado fundamental, por ejemplo, la energía cinética $T[\rho]$, la energía potencial $V[\rho]$ y la energía total $E[\rho]$. La energía total se puede escribir como:

$$E[\rho] = E_{Ne}[\rho] + T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \quad (2.3.1.1)$$

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (2.3.1.2)$$

El funcional $F_{HK}[\rho]$ (2.3.1.2) es el santo grial de la teoría del funcional de la densidad. Si se supiera, habríamos resuelto la ecuación de Schrödinger de manera exacta. Y, dado que es un funcional universal completamente independiente del sistema en cuestión, se aplica igualmente bien al átomo de Hidrógeno que a las moléculas más grandes como, por ejemplo, el ADN. $F_{HK}[\rho]$ contiene el funcional para la energía cinética $T[\rho]$ y el de la interacción electrón-electrón, $E_{ee}[\rho]$.

El segundo teorema de Hohenberg - Kohn establece que $F_{HK}[\rho]$, el funcional que entrega la energía del estado fundamental del sistema, entrega la energía más baja si y solo si la densidad de entrada es la densidad del estado fundamental real. Esto no es más que el principio variacional.

Esto significa que para cualquier densidad de prueba $\rho(\vec{r})$, que satisface las condiciones límite necesarias y que está asociada con algún potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, la energía obtenida del funcional de la ecuación anterior de $E[\rho]$, (2.3.1.1), representa un límite superior a la verdadera energía del estado fundamental E_0 . Solo se puede obtener E_0 si y sólo si la densidad exacta del estado fundamental se inserta en la ecuación (2.3.1).

Todas las propiedades de un sistema definido por un potencial externo, V_{ext} , están determinadas por la densidad del estado fundamental. En particular, la energía del estado fundamental asociada con una densidad ρ está disponible a través del funcional.

Este funcional alcanza su valor mínimo con respecto a todas las densidades permitidas si y solo si la densidad de entrada es la verdadera densidad del estado fundamental, es decir, para $\bar{\rho}(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$.

La aplicabilidad del principio variacional se limita al estado fundamental. Por lo tanto, no podemos transferir fácilmente esta estrategia al problema de los estados excitados.

La forma explícita del funcional $F_{HK}[\rho]$ es el mayor reto de la DFT. La energía del estado fundamental de un sistema se puede escribir como:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right) \quad (2.3.1.3)$$

Donde el funcional universal, $F[\rho]$, contiene las contribuciones de la energía cinética, la interacción clásica Coulombiana y la parte no clásica:

$$F[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.3.1.4)$$

Sólo $J[\rho]$ es conocida y el mayor problema radica en encontrar expresiones para $T[\rho]$ y $E_{ncl}[\rho]$.

El modelo de Thomas – Fermi proporciona un ejemplo de la teoría del funcional de la densidad. Sin embargo, su rendimiento es realmente malo debido a la pobre aproximación de la energía cinética.

2.3.2. Las ecuaciones de Kohn – Sham.

Para resolver este problema, Kohn y Sham propusieron en 1965 [37] calcular la energía cinética exacta de un sistema de referencia que no interactúa y que tiene la misma densidad que el sistema real que interactúa:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.3.2.1)$$

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (2.3.2.2)$$

Donde ψ_i son los orbitales del sistema que no interactúa. Por supuesto, T_S no es igual a la verdadera energía cinética del sistema. Kohn y Sham explicaron eso al introducir la siguiente separación del funcional $F[\rho]$:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J_s[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.3.2.3)$$

Donde E_{XC} , la energía de intercambio – correlación, se define como:

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (2.3.2.4)$$

La energía de intercambio – correlación es un funcional que contiene todo lo que es desconocido.

Para determinar de manera única los orbitales en nuestro sistema de referencia no interactuante, o lo que es lo mismo, para definir un potencial V_s tal que nos proporciona un determinante de Slater que se caracteriza por la misma densidad que nuestro sistema real, escribimos la expresión de la energía del sistema interactuante en términos de la separación descrita en la ecuación (2.3.2.3):

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \\ E[\rho] &= T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\bar{r}_1)\rho(\bar{r}_2)}{r_{12}} d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int \rho(\bar{r}) V_{Ne} d\bar{r} = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \int \int |\psi_i(\bar{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_i(\bar{r}_2)|^2 d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 + E_{XC}[\rho] - \\ &+ \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\psi_i(\bar{r}_1)|^2 d\bar{r}_1 \end{aligned} \quad (2.3.2.5)$$

El único término para el que no se puede dar una forma explícita es E_{XC} . Ahora aplicamos el principio de variacional para ver qué condición deben cumplir los orbitales $\{\psi_i\}$ para minimizar esta expresión de energía bajo la restricción de $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = \delta_{ij}$. Las ecuaciones resultantes son las ecuaciones de Kohn - Sham:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\bar{r}_2)}{r_{12}} + V_{XC}(\bar{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \psi_i &= \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\bar{r}_1) \right) \psi_i = \\ &= \varepsilon_i \psi_i \end{aligned} \quad (2.3.2.6)$$

$$V_s(\bar{r}_1) = \int \frac{\rho(\bar{r}_2)}{r_{12}} d\bar{r}_2 + V_{XC}(\bar{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.3.2.7)$$

Una vez que conocemos las diversas contribuciones en las ecuaciones de Kohn – Sham anteriores, tenemos un control sobre el potencial V_S que necesitamos insertar en las ecuaciones de una partícula, que a su vez determinan los orbitales y, por lo tanto, la densidad del estado fundamental y la energía del estado fundamental que emplea la ecuación (2.3.2.5). Hay que tener en cuenta que V_S depende de la densidad y, por lo tanto, las ecuaciones de Kohn - Sham deben resolverse de forma iterativa.

El potencial de intercambio - correlación, V_{XC} , se define como la derivada funcional de E_{XC} con respecto a ρ , es decir:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (2.3.2.8)$$

Cabe destacar que si se conocieran las formas exactas de E_{XC} y V_{XC} , podríamos obtener el valor exacto de la energía a través de las ecuaciones de Kohn – Sham.

Los orbitales Kohn-Sham no tienen significado físico, excepto el orbital ocupado más alto, ϵ_{max} , que es igual al negativo de la energía de ionización exacta.

2.3.3. Aproximaciones.

Con el objetivo de obtener mejores expresiones para V_{XC} , se utilizan diversas aproximaciones [33].

La aproximación de densidad local (LDA) es la base de todas las aproximaciones de los funcionales de intercambio - correlación. En el centro de este modelo está la idea de un gas de electrones uniforme. Este es un sistema en el que los electrones se mueven en una distribución de carga de fondo positiva de modo que el conjunto total sea neutral.

La idea principal de la LDA es la suposición de que podemos escribir E_{XC} de la siguiente manera:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.3.3.1)$$

Donde $\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ es la energía de intercambio – correlación por partícula de un gas de electrones uniforme de densidad $\rho(\vec{r})$. Esta energía por partícula se pondera con la probabilidad $\rho(\vec{r})$ de que haya un electrón en esta posición. La cantidad $\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ se puede dividir en dos contribuciones, la de intercambio y la de correlación:

$$\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_X(\rho(\vec{r})) + \epsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (2.3.3.2)$$

La parte de la contribución de intercambio, ϵ_x , que representa la energía de intercambio de un electrón en gas de electrones uniforme de una densidad en particular, fue originalmente derivado por Bloch y Dirac a finales de la década de 1920:

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3 \rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.3.3.3)$$

Sin embargo, no se conoce ninguna expresión para la parte de la contribución de correlación.

La precisión de la LDA para la energía de intercambio suele ser de un 10%, mientras que la energía de correlación es mucho más pequeña.

Diversos experimentos han demostrado que la LDA proporciona energías de ionización de los átomos, energías de disociación de moléculas y energías de cohesión con una precisión de en torno al 10 - 20%. Sin embargo, la LDA proporciona longitudes de enlace de moléculas y sólidos con una precisión asombrosa de un $\pm 2\%$.

La buena precisión que ofrece LDA resulta insuficiente para la mayoría de las aplicaciones en química. La aproximación de la LDA puede fallar en ciertos sistemas, como fermiones pesados, dominados por los efectos de la interacción electrón – electrón.

El primer paso para ir más allá de la aproximación LDA e intentar mejorarla, es el uso no solo de la información sobre la densidad $\rho(\vec{r})$ en un punto particular \vec{r} , sino complementar la densidad con información sobre el gradiente de la densidad de carga, $\nabla\rho(\vec{r})$, para dar cuenta de la no homogeneidad de la densidad de electrones real. Por lo tanto, escribimos la energía de intercambio - correlación de la siguiente manera, denominada aproximación de gradiente generalizada (GGA):

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (2.3.3.4)$$

En otra aproximación, A. Becke introdujo un potencial híbrido exitoso:

$$E_{XC}^{hyb} = \alpha E_X^{KS} + (1 - \alpha) E_{XC}^{GGA} \quad (2.3.3.5)$$

Donde E_X^{KS} es la energía de intercambio calculada con la función de onda exacta de Kohn – Sham. E_{XC}^{GGA} es una aproximación de gradiente generalizada apropiada y α es un parámetro de ajuste.

La aproximación híbrida y la GGA han reducido los errores de la aproximación LDA de las energías de atomización de un conjunto estándar de moléculas pequeñas en un factor 3 - 5. Esta precisión mejorada ha convertido a la DFT en un componente importante de la física atómica y la química cuántica.

2.3.4. El cálculo autoconsistente.

El método autoconsistente de Kohn y Sham permite obtener la energía y la densidad electrónica con el proceso de minimización del funcional de la energía. El proceso es el siguiente: Partimos de una densidad electrónica inicial, $\rho(\vec{r})$, y se calcula el potencial efectivo de Kohn – Sham, $V_S(\vec{r}_1)$ (2.3.2.7) [54]:

$$V_S(\vec{r}_1) = V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\rho) + V_{XC}(\rho) \quad (2.3.4.1)$$

Con esto, pasamos a resolver las ecuaciones de Kohn – Sham que dan un valor mínimo para la energía del sistema, obteniendo los autovalores del sistema y con ello los orbitales de Kohn – Sham (2.3.2.6):

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\vec{r}_1) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.3.4.2)$$

A continuación, obtenemos la nueva densidad electrónica asociada a los orbitales de Kohn – Sham obtenidos (2.3.2.2):

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (2.3.4.3)$$

Si dicha densidad electrónica es igual a la densidad electrónica propuesta al inicio del cálculo, entonces al cálculo autoconsistente ha tenido éxito y podemos obtener el resto de los valores del sistema, como valores de energía, autovectores, etc. Si, por el contrario, la nueva densidad electrónica obtenida no es igual a la densidad electrónica inicial propuesta, tenemos que volver a realizar el cálculo, modificando los parámetros de la densidad electrónica inicial propuesta hasta que la nueva densidad electrónica obtenida coincida con la densidad electrónica inicialmente propuesta.

Así, hemos conseguido realizar un gran número de interacciones entre diversas moléculas. Por otra parte, usando la densidad electrónica en vez de las distintas posiciones de las partículas, hemos reducido la carga computacional en gran medida, pues la densidad electrónica posee tres grados de libertad en comparación con los 3N grados de libertad de las posiciones.

La teoría de la DFT se encuentra ya implementada en muchos programas y procesos de cálculo, proporcionando soluciones muy eficaces en la mayoría de los casos.

Capítulo 3

Metodología.

En este capítulo vamos a dar una descripción de la metodología utilizada en la realización del trabajo para este TFG. Explicaremos las características del software de simulación (que implementa la teoría de la DFT explicada en el capítulo anterior), *Quantum Espresso*, empleado para la realización de las distintas simulaciones atómicas. Asimismo, detallaremos el procedimiento seguido para la realización de los cálculos requeridos.

3.1. Software de simulación *Quantum Espresso*.

Por sus siglas en inglés: *Quantum opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization*, es una distribución de software para simulaciones de primeros principios y cálculos atómicos basados en estructura electrónica. Emplea la teoría del funcional de la densidad (DFT), una base de ondas planas para expresar los estados electrónicos y pseudopotenciales para la descripción de la interacción entre el core y los electrones de valencia [49].

Una de las ventajas del uso de este software son las innovaciones en los algoritmos de los métodos numéricos y teóricos, así como de arquitecturas de computación eficientes. El software es capaz de resolver las ecuaciones de Kohn – Sham de manera autoconsistente empleando tanto funcionales de intercambio – correlación LDA's como GGA's. En nuestro caso, utilizaremos el funcional PBE (Perdew – Burke – Ernzerhof), que se basa en la aproximación de gradientes generalizada (GGA). A diferencia de esto, el software de simulación *DACAPO* utilizado durante la práctica de empresa empleaba también la aproximación de gradientes generalizada, pero con un funcional distinto, el *Perdew Wang 91 GGA (PW91)*.

Como un programa no puede emplear un conjunto de infinito de ondas planas, imponemos condiciones de contorno cíclicas a las ecuaciones de Kohn – Sham, simulando una celdilla de un sólido infinito, conocida como supercelda. Para cada una de las superceldas tenemos un cluster idéntico al que vamos a estudiar, siendo dicha supercelda mucho mayor que el cluster en estudio. En nuestro caso, para todos los cálculos realizados con *Quantum Espresso*, la supercelda era un sistema de Bravais cúbico simple, con un parámetro de red, $a = 28,345 \text{ bohr} = 14,999 \text{ \AA}$ ($1 \text{ bohr} = 0.529 \text{ \AA}$), siendo la primera zona de Brillouin muy pequeña. Es necesario también declarar en el archivo de entrada del software el pseudopotencial de la especie o especies atómicas que empleará el software para los cálculos. Del mismo modo, también se requiere indicar el número de átomos y el tipo (número de especies atómicas involucradas) [52].

Debemos incluir también la geometría del agregado estudio, con las coordenadas en Angstroms de cada átomo del cluster, así como de los puntos K de la primera zona de Brillouin.

Cuando tenemos un sistema periódico, como es nuestro caso al estar empleando superceldas, las soluciones a las ecuaciones de Kohn – Sham deben satisfacer el teorema de Bloch y, por lo tanto, es conveniente trabajar en el espacio recíproco, \mathbf{k} . En vez de resolver las ecuaciones de Kohn – Sham en el espacio real, \mathbf{r} , se resolverán en el espacio recíproco, \mathbf{k} . La celda de Wigner – Seitz de la red recíproca se conoce como la zona de Brillouin. Las cantidades físicas como una función de \mathbf{r} (incluyendo la densidad electrónica) son calculadas como integrales sobre la zona de Brillouin de las correspondientes cantidades como función de \mathbf{k} . Las integrales se aproximan como sumas sobre un pequeño número de puntos K, donde las ecuaciones son resueltas. Para elegir los puntos K de la zona de Brillouin, *Quantum Espresso* sigue el esquema Monkhorst – Pack, que es una forma óptima de distribuir los puntos K en la zona de Brillouin. La entrada aportada en el *input* del programa para el cálculo de *Quantum Espresso* nos dice cuántos puntos K son empleados en las direcciones x , y , z de la red recíproca, respectivamente [57].

En este TFG, y a partir de *Quantum Espresso*, realizaremos dos tipos de cálculos. Los cálculos de relajación y obtención de la estructura geométrica de mínima energía (*relax calculations*) [51] y los cálculos *single point* a geometría fija (*scf calculations*) [55] a través de los cuales podremos obtener la diferencia de densidades de espín, tanto para los estados con espín *up* como para los estados con espín *down*, así como la diferencia de densidad de carga electrónica. En ambos tipos de cálculos el archivo de entrada es idéntico, con la única salvedad de declarar al principio del archivo el tipo de cálculo que vamos a llevar a cabo.

Ahora bien, podemos dar cuenta del tipo de enlace que se produce entre los átomos de la aleación de Cobre – Paladio a través de las imágenes tridimensionales de la diferencia de densidades de carga electrónicas. Del mismo modo, con las imágenes tridimensionales de la diferencia de densidades de carga electrónicas antes y después de la adsorción de la molécula de Hidrógeno (H_2) o de los átomos de Hidrógeno por separado ($H - H$) podemos hacernos una idea del tipo de enlace que se produce entre los átomos y de sus características.

3.2. Procedimiento de los cálculos.

Quantum Espresso es un software libre que se encuentra instalado en *Larisa Cluster*, perteneciente al Grupo de Física de Nanoestructuras, grupo de investigación reconocida (GIR) de la Universidad de Valladolid. *Larisa Cluster* está alojada físicamente en el edificio I+D del Campus Miguel Delibes de la Universidad de Valladolid. Posee 15 nodos y 272 procesadores, trabaja en el sistema operativo Linux y está paralelizada.

Para comunicarnos con *Larisa* y poder mandar cálculos, utilizamos un *client* que se conecte con Linux y que posteriormente se conecte a *Larisa*. En este caso utilizamos *XQuartz*. En el [Anexo I](#) se detalla el procedimiento para mandar los distintos cálculos.

El archivo *input* es el archivo de entrada para el software de computación y contiene, como hemos mencionado antes, el tipo de cálculo que se va a realizar, el número y tipo de átomos de nuestro cluster, el momento magnético de espín inicial, el o los pseudopotenciales asociados a las especies atómicas involucradas, la geometría inicial del cluster y los puntos K de la primera zona de Brillouin, entre otros parámetros.

3.2.1. Cálculos de relajación.

Para los cálculos de relajación, la metodología es la siguiente: Se facilita una entrada, que consta de un pseudopotencial [56] (o pseudopotenciales, en función del número de especies atómicas diferentes), así como de una geometría del clúster inicial. Con estos parámetros iniciales, el software resuelve las ecuaciones de Kohn – Sham de manera iterativa a través del método de superceldas y la base de ondas planas.

Como salida, el código nos proporciona la geometría final del clúster, su energía y la de los estados intermedios. La geometría final es una geometría optimizada de la geometría del clúster inicial y es un mínimo local, no tiene porqué ser un mínimo absoluto. El código también proporciona en la salida los valores del momento magnético final del sistema (magnetización final), cuyos valores se dan en magnetones de Bohr (μ_B), en cuyas unidades el momento magnético se corresponde con el número de electrones con espín *up* menos el número de electrones con espín *down*.

Respecto a los estados intermedios, *Quantum Espresso* nos proporciona datos sobre las geometrías y energías de los estados intermedios por los que ha pasado el cluster hasta llegar a la geometría final de equilibrio.

Gracias a las geometrías inicial, final e intermedias podemos generar un archivo que contiene las coordenadas y mediante el programa *xmakemol* obtenemos una animación del cluster pasando por los distintos estados intermedios (geometrías intermedias) hasta llegar al estado final de equilibrio (geometría final). Esta animación no es una dinámica del cluster, sino que es un desplazamiento de las coordenadas de los átomos del cluster hasta alcanzar el mínimo local.

Conviene hacer algunas aclaraciones en cuanto a la energía final de equilibrio. En las simulaciones de relajación, únicamente se tienen en cuenta los electrones de las capas externas. Por ello, se hace uso de pseudopotenciales, para así poder tener en cuenta la influencia de los electrones internos.

Entonces, en las simulaciones, los electrones no se mueven en el potencial coulombiano asociado a los núcleos atómicos, sino que se mueven en un potencial generado de forma conjunta por los núcleos y los electrones de las capas internas.

El método para obtener la estructura atómica de mínima energía de un determinado cluster pasa por lanzar varias simulaciones en *Quantum Espresso* para distintas geometrías de inicio y comparar las energías obtenidas en cada caso de los mínimos locales alcanzados. Con todo esto, podemos encontrar el mínimo global o estado fundamental (*ground state*), que se caracteriza en general por haber obtenido en la simulación la energía más negativa de entre todas las simulaciones con distintas geometrías iniciales y para el mismo compuesto, Cu_3Pd_3 , por ejemplo, donde el subíndice indica el número de átomos de cada tipo en ese compuesto, no la valencia. También se podrán identificar los isómeros de cada geometría para un determinado compuesto (mínimos locales de energía, cuyo valor de esta es menos negativo que el del mínimo global).

Para enviar cálculos posteriores es necesario crear nuevos directorios, tantos como cálculos mandemos. Dentro de esos directorios deberá estar alojado el archivo *input* y editaremos dicho archivo haciendo las modificaciones pertinentes para cada cálculo (tipo de cálculo, geometría inicial con las posiciones de los átomos, pseudopotenciales, momento magnético de espín inicial, número y tipo de átomos involucrados, etc.).

3.2.2. Cálculos a geometría fija.

En el caso de los cálculos de los cálculos a geometría fija, la mecánica es similar, salvo que la geometría que facilitamos al software debe ser la geometría final de equilibrio del cluster, obtenida previamente mediante un cálculo de relajación. Con este tipo de cálculo, a partir de una geometría de equilibrio, nos da la posibilidad de obtener, entre otros parámetros, la diferencia de densidad de carga electrónica o la diferencia de densidad de espín, como se comentó anteriormente.

Para los cálculos a geometría fija, generamos el fichero *input* con la geometría final de equilibrio obtenida a través del cálculo de relajación y lanzamos el cálculo como hemos comentado anteriormente. Una vez terminado el cálculo y con los archivos generados, podemos realizar el *postprocessing*, un procesado de los resultados del cálculo con *Quantum Espresso* para obtener los archivos necesarios para realizar el análisis de la diferencia de densidad de carga electrónica y de la diferencia de densidad de espín.

3.2.3. Densidad de carga electrónica y densidad de espín.

Gracias a *Quantum Espresso*, a parte de las energías de equilibrio de los distintos sistemas, se puede obtener más información sobre la estructura de los clusters estudiados a través de la diferencia de densidad de carga electrónica que, además, es un aspecto clave de la DFT.

Gracias a las herramientas adecuadas, vamos a poder representar la diferencia de densidad de carga electrónica entre un cluster, por ejemplo, $Cu_3Pd_3H_2$, y dos subsistemas segregados del mismo, del ejemplo anterior, Cu_3Pd_3 y H_2 . Los subsistemas de Cu_3Pd_3 y H_2 presentan las mismas posiciones para sus átomos que en el cluster de $Cu_3Pd_3H_2$. Con esto, podremos ver dónde se desplaza la carga electrónica para formar el enlace entre la molécula de Hidrógeno y la aleación de Cobre – Paladio.

De forma matemática tendríamos lo siguiente:

Tenemos $n_{Cu_3Pd_3H_2}(r)$, la densidad de carga electrónica total, $n_{Cu_3Pd_3}(r)$, la densidad de carga electrónica del subsistema Cu_3Pd_3 y $n_{H_2}(r)$, la densidad de carga electrónica del subsistema H_2 . La diferencia de densidades electrónicas se define de la siguiente manera:

$$\Delta n(r) = n_{Cu_3Pd_3H_2}(r) - n_{Cu_3Pd_3}(r) - n_{H_2}(r) = Q \quad (3.2.3.1)$$

Posteriormente, representamos gráficamente dos isosuperficies, en las que el valor de $\Delta n(r)$ es $+Q$ y $-Q$.

A parte de la densidad de carga electrónica, podemos obtener y representar la diferencia de densidades de espín *up* y espín *down*, cuyo análisis proporciona el comportamiento magnético del sistema en estudio, Cu_3Pd_3 con la molécula de H_2 enlazada, por ejemplo. Es posible que tengamos que el espín total del sistema no sea nulo, en cuyo caso tendremos zonas del espacio en las que la diferencia de espín no sea nula. Del mismo modo, si el espín total del sistema en estudio es nulo es posible, o no, que las densidades de carga con espín *up* y espín *down* se encuentren compensadas.

La superficie representada en este caso presenta la siguiente ecuación:

$$\Delta n_{espín}(r) = n_{up}(r) - n_{down}(r) = S \quad (3.2.3.2)$$

Donde $n_{up}(r)$ es la densidad de carga con espín *up* y $n_{down}(r)$ es la densidad de carga con espín *down*.

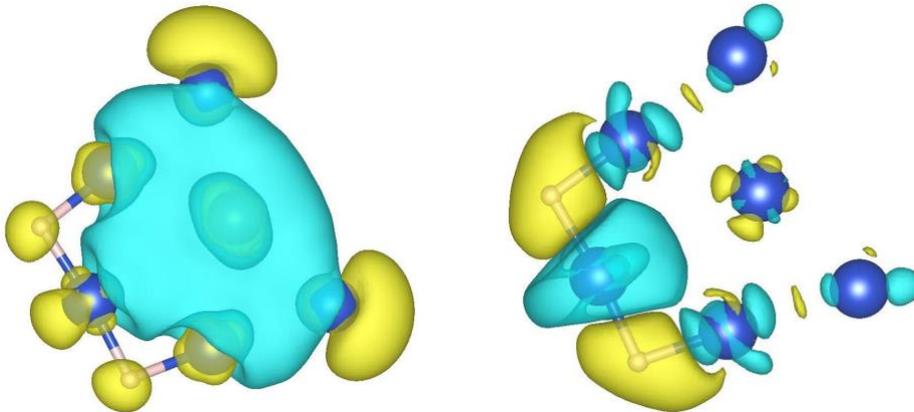


Figura 3.1. Ejemplo: $Cu_6 + H - H$. A la izquierda se representa la distribución de diferencia de espín. La superficie amarilla son los puntos en los que la diferencia entre densidades electrónicas con espín *up* y *down* es $S = 2,67618 \times 10^{-6} e/\text{\AA}^3$ y la superficie azul son los puntos en los que dicha diferencia es $S = -2,67618 \times 10^{-6} e/\text{\AA}^3$. A la derecha, se representan las superficies de diferencia de densidad de carga electrónica. La superficie amarilla son los puntos en los que la diferencia de densidad de carga electrónica aumenta, con $Q = 0,00180225 e/\text{\AA}^3$ y la superficie azul son los puntos en los que dicha diferencia disminuye, con $Q = -0,00180225 e/\text{\AA}^3$.

3.2.4. Procedimiento seguido.

Por lo tanto, primero determinaremos los puntos K de la primera zona de Brillouin que vamos a emplear y declarar en el archivo *input* para todos los cálculos de este trabajo, ya que es una parte primordial antes de lanzar los cálculos, con el objetivo de obtener buenos resultados en estos. Para ello, consideraremos inicialmente tres opciones: emplear los puntos K $2\ 2\ 1$ (lo que significa que tomamos dos puntos K en el eje x de la red recíproca, 2 en el eje y , uno en el eje z), los puntos K $2\ 1\ 1$ y puntos K *Gamma*points (el punto gamma es el centro de la celda de Brillouin). Tomaremos el menor número posible de puntos K para que la energía esté convergida, es decir, que al aumentar el número de puntos K obtengamos el mismo valor de la energía (dentro de la precisión que queramos tener).

Una vez hemos determinado los puntos K que vamos a utilizar, pasamos a obtener las geometrías de mínima energía (geometrías del estado fundamental) para las aleaciones de Cobre y Paladio siguientes: Cu_6 , Cu_5Pd_1 , Cu_3Pd_3 , Cu_1Pd_5 y Pd_6 , donde el subíndice que acompaña a los símbolos atómicos representa el número de átomos de cada especie, no la valencia. Para cada aleación, introducimos las coordenadas atómicas de una determinada geometría en el archivo *input* y el software de simulación dirigirá el sistema hacia una nueva situación de equilibrio, llegando a un mínimo local.

Como hemos comentado antes, realizando varias simulaciones para diferentes geometrías iniciales nos aseguraremos de que el mínimo encontrado es realmente una situación de mínimo absoluto de la energía del sistema. Para cada aleación, tenemos una geometría de estado fundamental y también tenemos isómeros (estructuras correspondientes a mínimos locales de energía) de esa aleación, con la energía de equilibrio más negativa para una determinada geometría que no sea la del estado fundamental. En el capítulo 4, en la presentación de los resultados, entenderemos mejor esto.

Ahora bien, con las geometrías de los estados fundamentales para las distintas aleaciones mencionadas, procedemos a añadir Hidrógeno molecular (H_2) en cada una de las geometrías de equilibrio obtenidas para cada aleación. Es decir que, para una determinada aleación de Cobre – Paladio, añadiremos H_2 en la geometría de estado fundamental y en las geometrías de los distintos isómeros de dicha aleación, modificando las posiciones de la molécula de Hidrógeno. Al introducir un mayor número de átomos, la estructura original de la nanoaleación puede variar. Para cada aleación obtenemos la energía mínima del estado fundamental y de los distintos isómeros del mismo modo que antes. Posteriormente calculamos la energía de adsorción de Hidrógeno sobre la estructura geométrica de equilibrio, lo que nos da cuenta de la avidez por captar Hidrógeno molecular de la aleación de Cobre – Paladio. Si esta energía es positiva, el sistema tendrá una energía menor cuando la molécula de Hidrógeno se adhiere a la aleación. Por otra parte, si dicha energía de adsorción resulta ser negativa, el sistema total posee mayor energía con la molécula de Hidrógeno adherida que la aleación y la molécula de Hidrógeno separadas, por lo que tenemos que el proceso de adhesión del Hidrógeno molecular no se producirá de forma natural.

El software de simulación aporta una energía de corrección a la energía final de equilibrio, que no está incluida en la DFT y se añade de forma empírica, conocida como energía o contribución de Van der Waals. Obtendremos la energía de adsorción de Hidrógeno asociada a la contribución de Van der Waals, para ver si ésta es relevante o no a la hora de analizar la energía final de equilibrio.

Seguidamente añadimos Hidrógeno molecular disociado ($H - H$) en las geometrías de equilibrio del estado fundamental y de los isómeros para cada aleación, modificando las posiciones de los átomos de Hidrógeno. Al igual que antes, la estructura original de la nanoaleación puede verse modificada. Del mismo modo, obtenemos para cada aleación la energía mínima del estado fundamental y la de los isómeros. A continuación, al igual que con el Hidrógeno molecular, calcularemos la energía de adsorción de Hidrógeno sobre la estructura de equilibrio del estado fundamental y de los isómeros para las distintas aleaciones. También obtendremos la contribución de Van der Waals.

A través del software *VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis)* [50] de visualización para el análisis electrónico y estructura, de uso libre, se podrán representar los archivos obtenidos en el *postprocessing* para la diferencia de densidad de carga electrónica y la diferencia de densidad de espín, para las geometrías finales del estado fundamental de los distintos compuestos estudiados. Con todo esto, podremos obtener información sobre el tipo de enlace químico entre los distintos átomos.

Capítulo 4

Presentación de los resultados obtenidos.

Durante este capítulo vamos a presentar todos los resultados que hemos obtenido durante el procedimiento detallado en el [capítulo 3](#), así como el análisis de resultados. Las conclusiones de este trabajo se presentan en el [capítulo 5](#).

Cabe recordar que el objetivo de este trabajo es estudiar las nanoaleaciones de Cobre – Paladio y la adsorción/disociación de Hidrógeno, tanto molecular como disociado, pudiendo aplicar los resultados de dicho estudio en mejorar la eficiencia de los procesos de obtención de energía a través del Hidrógeno en celdas de combustible y en el almacenamiento de Hidrógeno en materiales porosos basados en el carbono.

4.1. Elección de los puntos K.

Antes de avanzar en el trabajo y en las simulaciones es necesario realizar una buena elección de los puntos K para las posteriores simulaciones.

Tras lo expuesto en el [capítulo 3](#) sobre los puntos K, resultó que para una precisión de 1 *meV* en las energías cohesivas o energías de adsorción, necesitamos emplear los puntos K 2 2 1 de aquí en adelante.

Todo esto lo pudimos deducir al comparar cálculos de simulación de energía de relajación de Pd_6 y Cu_6 en *Quantum Espresso*, empleando distintos puntos K como los que se mencionan en el capítulo 3 (*Gammapoints*, $K(2,1,1)$ y $K(2,2,1)$), viendo que la energía cohesiva varía un poco y converge, como se puede apreciar en la siguiente tabla.

	<i>Energía cohesiva total (eV) – K 2 2 1</i>	<i>Energía cohesiva total (eV) – K 2 1 1</i>	<i>Energía cohesiva total (eV) – Gammapoints</i>
Cu_6	11,0698	11,0709	11,0735
Pd_6	11,8262	11,8261	11,8260

Tabla 4.1. Energías cohesivas totales para el Pd_6 y Cu_6 en función de los puntos K empleados.

4.2. Nanoaleaciones de Cobre – Paladio.

Es preciso remarcar que, durante todo este trabajo, en todas las figuras que siguen de las representaciones de las distintas geometrías, los átomos rojos son átomos de Cobre, los átomos azules son átomos de Paladio y los átomos blancos son átomos de Hidrógeno.

Para empezar, se determinará la estructura de las aleaciones de las nanopartículas de seis átomos de Cobre y Paladio en distintas proporciones, mencionadas anteriormente, a través de cálculos de relajación. Para cada aleación, se introdujeron varias estructuras geométricas como geometría inicial, como triangulares, en forma de tira plana, octaedros o geometrías IPB, variando las posiciones de los átomos de Cobre y Paladio.

Posteriormente, se presentan los resultados en cuanto a la energía cohesiva por átomo obtenida para el estado fundamental, calculada como:

$$E_{coh}(Cu_xPd_y)/\text{átomo} = \frac{x E(Cu) + y E(Pd) - E(Cu_xPd_y)}{x + y} \quad (4.2.1)$$

Donde $E(Cu)$ y $E(Pd)$ son las energías de equilibrio para el Cobre y Paladio monoatómicos, obtenidas a través de un cálculo de relajación con *Quantum Espresso* y $E(Cu_xPd_y)$ es la energía mínima de equilibrio para la aleación de Cobre – Paladio estudiada, obtenida de nuevo a través de un cálculo de relajación con *Quantum Espresso*. Del mismo modo, se presentan los resultados correspondientes a la densidad de carga electrónica y a la diferencia de densidad de espín.

En el [Anexo IV](#) se encuentran todos los isómeros de las aleaciones para las distintas mezclas, mientras que en el [Anexo V](#) se presentan las energías mínimas de equilibrio para el estado fundamental de las distintas mezclas, las cuales no tiene un significado físico en sí, pues dependen del pseudopotencial empleado en la simulación, aunque las diferencias de energía entre sistemas simulados con el mismo pseudopotencial sí que proporcionan información verídica sobre las energías de formación, adsorción, etc.

4.2.1. Geometrías de equilibrio.

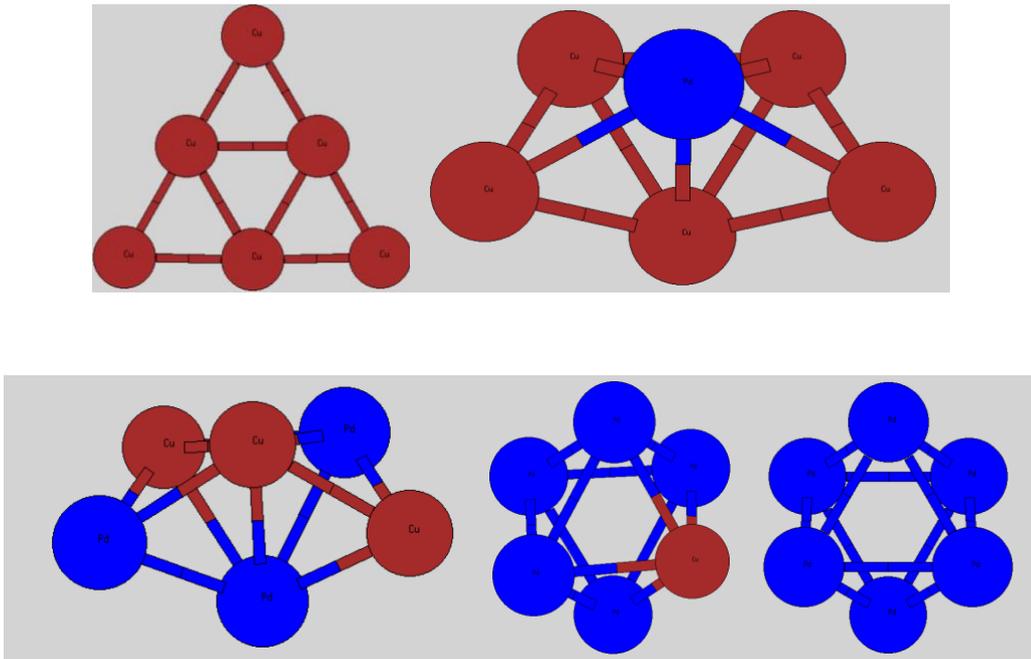


Figura 4.1. Geometrías de equilibrio para el estado fundamental del Cu_6 , Cu_5Pd_1 , Cu_3Pd_3 , Cu_1Pd_5 y Pd_6 .

Se puede observar en la [figura 4.1](#), que, a medida que se va añadiendo átomos de Paladio en la aleación y se reducen los átomos de Cobre, se pasa de una geometría plana para el Cu_6 , a geometrías tridimensionales IPB (la geometría IPB es una bipirámide pentagonal en la que se ha eliminado un átomo de la base pentagonal) para los casos Cu_5Pd_1 y Cu_3Pd_3 . Cuando la proporción de átomos de Paladio en el compuesto es superior a la de Cobre, la geometría de equilibrio para el estado fundamental pasa a ser un octaedro regular, como en los casos del Cu_1Pd_5 y Pd_6 .

Se puede decir que, de acuerdo con las geometrías de la [figura 4.1](#), cuando los átomos de Paladio dominan en el cluster (véase el Cu_1Pd_5 y el Pd_6), la geometría de equilibrio más favorable parece ser la octaédrica regular, mientras que cuando los átomos de Cobre están equiparados a los de Paladio (véase Cu_3Pd_3) o cuando los átomos de Cobre dominan sobre los de Paladio (véase Cu_5Pd_1) la geometría de equilibrio más favorable pasa a ser una geometría IPB. Por último, y como caso aislado, se tiene que la geometría de equilibrio para el estado fundamental para el Cu_6 resulta un triángulo plano como la geometría más favorable, en contraposición de una geometría IPB que, visto como sucedía con el Paladio, es lo que se podría esperar.

De acuerdo con [\[64\]](#) y con [\[68\]](#), se puede comprobar que se obtienen las mismas estructuras para la geometría de equilibrio del estado fundamental, un triángulo plano para el caso del Cu_6 libre y un octaedro regular para el caso del Pd_6 libre, respectivamente. Por otra parte, en acuerdo con [\[69\]](#), se observa que se obtiene la misma geometría de equilibrio para el Cu_6 libre, un triángulo equilátero plano. Del mismo modo, en cuanto a los valores para la energía cohesiva del Cu_6 libre, los resultados expuestos en [\[69\]](#) comparan bien con nuestro trabajo.

4.2.2. Energías.

A continuación, en la [tabla 4.2](#). se presenta la energía cohesiva por átomo y momento magnético para el estado fundamental de cada tipo de aleación de Cobre – Paladio estudiada.

<i>Cluster</i>	<i>Energía cohesiva por átomo (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
<i>Cu₆</i>	1,8450	2
<i>Cu₅Pd₁</i>	1,8945	1
<i>Cu₃Pd₃</i>	1,9762	1
<i>Cu₁Pd₅</i>	2,0093	1
<i>Pd₆</i>	1,9710	2

Tabla 4.2. Energías cohesivas por átomo y momento magnético para el estado fundamental de cada aleación de Cobre – Paladio.

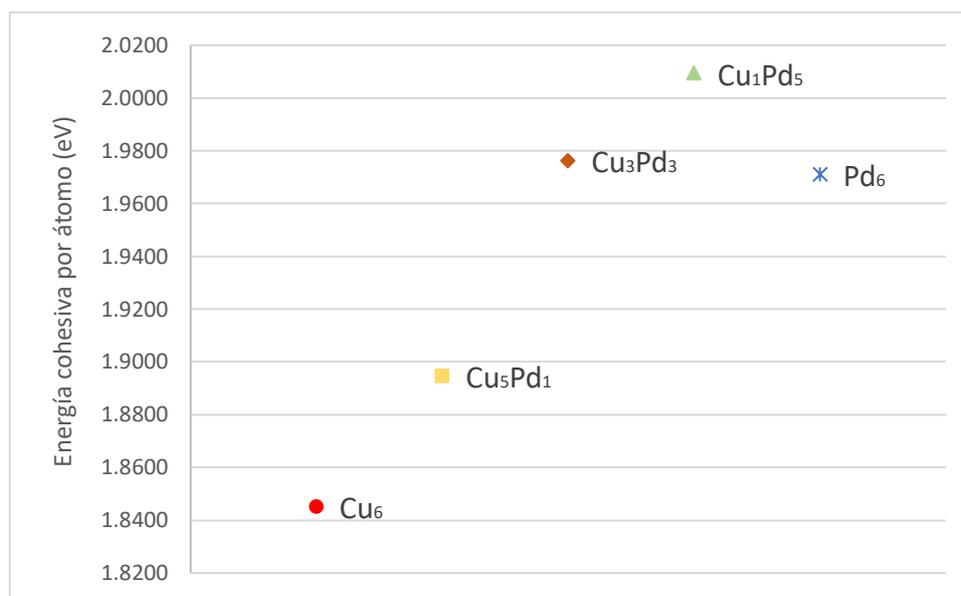


Figura 4.2. Representación gráfica para las energías cohesivas por átomo de las distintas aleaciones de Cobre – Paladio estudiadas.

Se aprecia que, a medida que en el compuesto bajo estudio la proporción de Cobre disminuye, y aumenta la de Paladio, la energía cohesiva por átomo aumenta, observándose un ligero descenso en esta para el caso del *Pd₆*.

Las energías cohesivas son las que realmente tienen significado físico. Para los casos de *Cu₆* y *Pd₆*, la energía cohesiva por átomo resulta ser de un valor más pequeño que las que las energías cohesivas por átomo para el *bulk* de Cobre y de Paladio, que presentan unos valores de 3,49 eV por átomo y 3,89 eV por átomo [42], respectivamente.

Esto es lo que cabría esperar. En nuestro trabajo, las energías cohesivas por átomo que se obtuvieron para el Cobre y el Paladio son más pequeñas, dado que la energía cohesiva por átomo de un agregado aumenta de forma progresiva a medida que aumenta el número de átomos de dicho agregado, hasta llegar a un valor de la energía cohesiva por átomo igual al del bulk.

4.2.3. Densidades de carga electrónica y de espín.

En este apartado se estudiará la formación de enlaces en los clusters mencionados, gracias a las representaciones de la diferencia de densidad de carga electrónica y la diferencia de densidades de espín.

Se recurrirá a una representación, que se basa en dibujar superficies con ciertos valores específicos para la diferencia de densidad electrónica con espín *up* y espín *down*. En dichas representaciones, las superficies en color amarillo indican los puntos donde la densidad de espín *up* es mayor que la de espín *down*, correspondiendo a valores positivos, mientras que las superficies en color azul indican los puntos donde la densidad de espín *down* es mayor que la de espín *up*, correspondiendo a valores negativos.

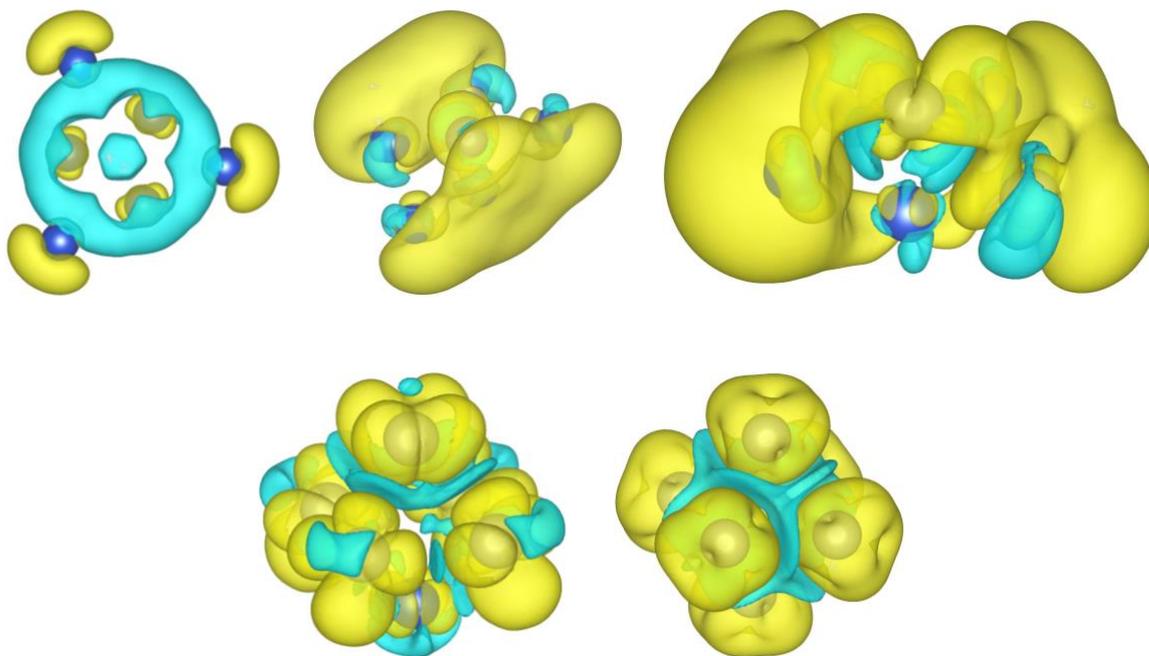


Figura 4.3. Diferencia de densidades de espín *up* y espín *down* para las distintas nanoaleaciones, comenzando con el Cu_6 arriba a la izquierda, seguido del Cu_5Pd_1 , Cu_3Pd_3 , Cu_1Pd_5 y con el Pd_6 abajo a la derecha.

El valor de las isosuperficies es el siguiente: $S = \pm 2,8 \times 10^{-6} e/\text{\AA}^3$ para el Cu_6 , $S = \pm 0,00055 e/\text{\AA}^3$ para el Cu_5Pd_1 , $S = \pm 0,00035 e/\text{\AA}^3$ para el Cu_3Pd_3 , $S = \pm 0,00025 e/\text{\AA}^3$ para el Cu_1Pd_5 y $S = \pm 0,004 e/\text{\AA}^3$ para el Pd_6 .

Para la nanopartícula de Cu_6 , se puede observar su distribución de espín. Se aprecia en la [figura 4.3](#), que en la zona central de la nanopartícula predomina la densidad de espín *down*, mientras que la densidad de espín *up* se reserva para pequeñas zonas en el centro de la nanopartícula y en los átomos de Cobre situados en las puntas del triángulo.

En el caso del Cu_5Pd_1 , se observa que la densidad de espín *up* domina sobre la densidad de espín *down* de forma general en la nanopartícula. Se puede apreciar en la [figura 4.3](#), la densidad de espín *up* dominante en las zonas externas de la nanopartícula en las posiciones 1, 2, 5, 6 (ver [Anexo II](#)) y en las posiciones 3, 4, así como ligeramente en los átomos del interior de la nanopartícula. Por otra parte, aparecen zonas en el interior de la nanopartícula, en torno a todos los átomos de Cobre y el átomo de Paladio en los que domina la densidad de espín *down*.

Para la nanopartícula de Cu_3Pd_3 se puede apreciar que la densidad de espín *up* domina sobre la densidad de espín *down* en general. Más concretamente, la densidad de espín *up* domina en las zonas laterales externas de la nanopartícula, extendiéndose ligeramente hacia la parte superior e inferior de esta. Por su parte, en el interior de la nanopartícula domina la densidad de espín *down*, como se puede apreciar en la [figura 4.3](#).

En el caso de la nanopartícula de Cu_1Pd_5 se puede observar que la distribución de espín *up* y *down* en la nanopartícula es muy variada. Más en detalle se aprecia que alrededor de cada átomo de Paladio domina la densidad de espín *up* sobre la de espín *down*, aunque esta última no llega a ser despreciable alrededor de los átomos de Paladio. En el caso del átomo de Cobre ocurre lo contrario, la densidad de espín *down* es la que domina frente a la de espín *up*, aunque de igual modo, esta no llega a ser despreciable alrededor del átomo de Cobre. En el interior de la nanopartícula la diferencia de densidad de espín *up* y *down* es nula, se encuentra equilibrada y, por ello, no aparecen superficies de ningún color en el interior de la [figura 4.3](#).

Para la nanopartícula de Pd_6 , se observa una distribución muy curiosa tanto para la densidad de espín *up* como para la densidad de espín *down*. Se aprecia en la [figura 4.3](#), que los átomos de Paladio se encuentran envueltos en una densidad dominante de espín *up*, mientras que en el interior de la nanopartícula la densidad de espín que domina es la de espín *down*.

En lo relativo a la diferencia de densidades de espín *up* y de espín *down*, se puede decir que, para todas las aleaciones, estas se encuentran por todo el cluster y no quedan centradas en un único átomo en concreto.

En la [figura 4.3](#), se puede observar que en los casos donde predominan los átomos de Paladio en la aleación, como el Cu_1Pd_5 y el Pd_6 , la densidad de espín se concentra en torno a los átomos, mientras que en el Cu_5Pd_1 y el Cu_3Pd_3 , hay parte de la densidad de espín que tiende a situarse fuera del cluster.

4.3. Clusters de $Cu - Pd + H_2$.

A continuación, se presentan los resultados de los sistemas que resultan de añadir una molécula de Hidrógeno a las distintas aleaciones de Cobre – Paladio mencionadas anteriormente.

Será interesante apreciar y analizar si las nanopartículas de Cobre – Paladio son capaces de disociar la molécula de Hidrógeno, si la molécula queda adherida a la nanoaleación o si dicha molécula no reacciona con la nanopartícula bimetálica y ni la molécula de Hidrógeno ni la nanopartícula de Cobre – Paladio cambian su estructura inicial.

Al igual que en el caso de las nanoaleaciones de Cobre – Paladio, para obtener la estructura de equilibrio de mínima energía del estado fundamental, se introdujeron en los cálculos de relajación distintas estructuras como geometría inicial para los agregados de Cobre – Paladio, así como para la posición de la molécula de Hidrógeno respecto de estos agregados. Geometrías como la octaédrica regular, geometría IPB, triángulo plano equilátero o una tira plana. La molécula de Hidrógeno se sitúa sobre los distintos átomos, bien de Cobre o de Paladio, del agregado. Se ha comprobado que, configuraciones de la molécula de Hidrógeno sobre las caras o sobre las aristas del agregado no son favorables.

Del mismo modo, se presentan los resultados en cuanto a la energía de adsorción de Hidrógeno molecular sobre la estructura geométrica de equilibrio, así como los resultados correspondientes a la densidad de carga electrónica y a la diferencia de densidad de espín.

En el [Anexo IV](#) se encuentran todos los isómeros de las aleaciones más Hidrógeno molecular para las distintas mezclas.

En el [Anexo V](#) se presentan las energías mínimas de equilibrio para el estado fundamental de las distintas mezclas más Hidrógeno molecular.

4.3.1. Geometrías de equilibrio.

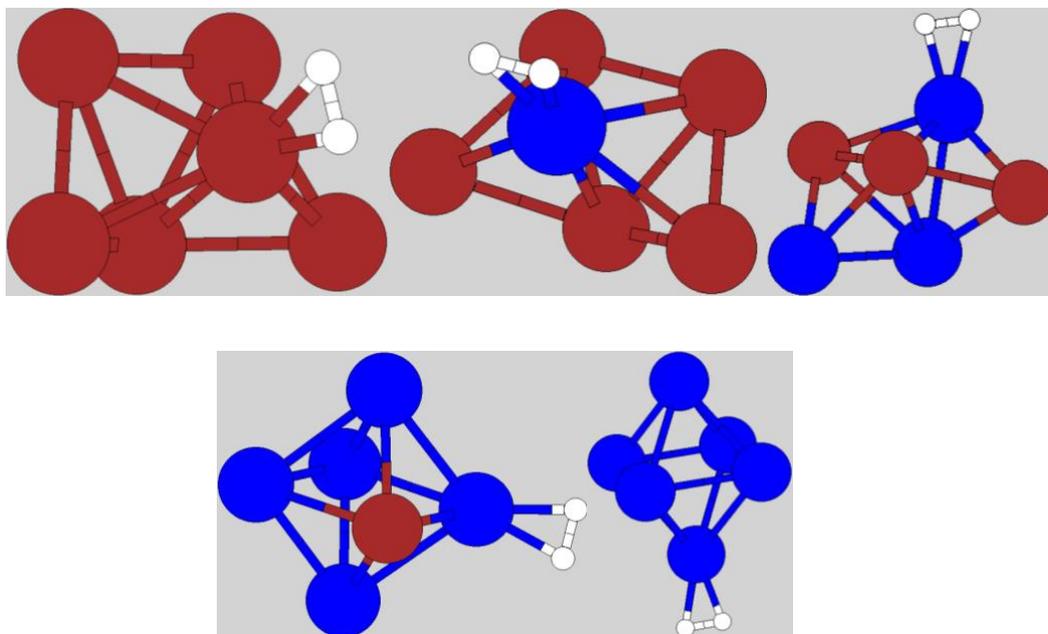


Figura 4.4. Geometrías de equilibrio para el estado fundamental del Cu_6H_2 , $Cu_5Pd_1H_2$, $Cu_3Pd_3H_2$, $Cu_1Pd_5H_2$ y Pd_6H_2 .

Respecto a las geometrías de equilibrio del estado fundamental de las aleaciones más Hidrógeno molecular, se confirma que cuando los átomos de Cobre dominan sobre los átomos de Paladio en proporción en el cluster de la aleación, entonces la geometría de equilibrio de dicho cluster es preferiblemente una geometría IPB. Mientras que, en la situación opuesta, cuando los átomos de Paladio dominan sobre los de Cobre en proporción, la geometría de equilibrio del cluster es preferiblemente un octaedro regular.

Por otra parte, se puede decir que a través de las imágenes de las geometrías de equilibrio del estado fundamental para los distintos clusters estudiados, para las geometrías IPB del Cu_6 y del Cu_5Pd_1 , la molécula de Hidrógeno se enlaza preferiblemente en ambos casos en el vértice de la bipirámide del cluster de Cobre – Paladio. A diferencia de esto, en el caso de la geometría IPB del Cu_3Pd_3 , la molécula de Hidrógeno parece que se enlaza de forma preferente en la posición 3 del cluster de Cobre – Paladio. Lo mismo ocurre para las geometrías octaédricas del Cu_1Pd_5 y del Pd_6 , la molécula de Hidrógeno se enlaza en posiciones distintas del octaedro en cada caso. En el octaedro todos los vértices son equivalentes, sólo se diferencian si en el vértice hay un Cobre o un Paladio.

Resulta relevante comentar que en el caso del Cu_6 , cuando se enlaza la molécula de Hidrógeno, hay un cambio estructural en la geometría de equilibrio. El cluster de Cu_6 libre presenta una geometría de equilibrio de triángulo plano para el estado fundamental, mientras que cuando dicho cluster adsorbe la molécula de Hidrógeno, el cluster de Cu_6 pasa a tomar una geometría IPB más la molécula de Hidrógeno enlazada como geometría de equilibrio del estado fundamental. Para los demás casos estudiados, véase Cu_5Pd_1 , Cu_3Pd_3 , Cu_1Pd_5 y Pd_6 , no se observa un cambio estructural en las geometrías de equilibrio del estado fundamental cuando se enlaza la molécula de Hidrógeno a los clusters, respecto a la geometría de equilibrio para el estado fundamental de dichos clusters libres.

De acuerdo con [68], se puede comprobar que se obtienen las mismas estructuras para la geometría de equilibrio del estado fundamental, un octaedro regular con la molécula de Hidrógeno enlazada al átomo de Paladio en la posición 1 (ver Anexo II) para el caso del Pd_6H_2 .

4.3.2. Energías.

Ahora, en cuanto a la energía de adsorción de Hidrógeno molecular, en este trabajo se calcularon dos valores distintos para dicha energía de adsorción, los cuales no deben confundirse.

Por una parte, se tiene la energía de adsorción a geometría fija, que representa la afinidad de las distintas estructuras para adsorber Hidrógeno. En este caso, no se considera la geometría de más baja energía de la aleación sin Hidrógeno.

Por otra parte, está la energía de adsorción de Hidrógeno molecular total, que considera la geometría de más baja energía de la aleación sin Hidrógeno (en este caso, la diferencia de energías entre el cluster de Cu_6 , con geometría de triángulo plano del estado fundamental comentado en el punto 4.2.1., con la molécula de Hidrógeno enlazada y la molécula de Hidrógeno con el cluster de Cu_6 por separado).

Es decir, la geometría del estado fundamental para el Cu_6 libre (sin molécula de Hidrógeno adsorbida) es un triángulo plano. Ahora bien, cuando el Cu_6 enlaza una molécula de Hidrógeno, la geometría de los átomos de Cu_6 pasa de ser un triángulo plano a una geometría IPB (ya que esta es más estable cuando la molécula de H_2 esta enlazada), a la que se enlaza dicha molécula de Hidrógeno. Con esto, la energía de adsorción de Hidrógeno total da cuenta de este proceso, el cambio de geometría más el enlace de la molécula de H_2 . Cuando estemos considerando una geometría para una determinada aleación de $Cu - Pd$, y dicha geometría se mantiene como geometría del estado fundamental, tanto para la aleación libre como para la aleación más H_2 , entonces para el estado fundamental se tiene que la energía de adsorción de Hidrógeno a geometría fija coincide con la energía de adsorción de Hidrógeno total. Este razonamiento se puede extrapolar a todos los casos venideros que se estudian en este trabajo, para los clusters de $Cu - Pd + H_2$ y para los clusters de $Cu - Pd + (H - H)$.

Esta energía se puede calcular gracias a los resultados para la energía mínima de equilibrio que nos da *Quantum Espresso* para cada compuesto estudiado y a la energía mínima de equilibrio que se obtiene realizando un cálculo de relajación para la molécula de Hidrógeno, que resultó ser $E_{H_2} = -31,7342861225385 \text{ eV}$. Este valor de la energía es válido para todos los cálculos que siguen en este trabajo sobre la energía de adsorción total de Hidrógeno molecular y disociado.

Con todo esto, tenemos que la energía de adsorción de Hidrógeno molecular total es, para el caso particular del Cu_6 :

$$E_{ads} = E_{Cu_6} + E_{H_2} - E_{Cu_6H_2} = 0,5542 \text{ eV}$$

Seguidamente, en la [tabla 4.3.](#), se presenta las energías de adsorción total de Hidrógeno molecular para el estado fundamental de cada compuesto estudiado, así como el momento magnético.

<i>Cluster</i>	<i>Energía de adsorción de H_2 total (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
Cu_6H_2	0,5542	0
$Cu_5Pd_1H_2$	0,8384	1
$Cu_3Pd_3H_2$	0,8318	1
$Cu_1Pd_5H_2$	0,7509	1
Pd_6H_2	0,7514	2

Tabla 4.3. Energías de adsorción de Hidrógeno molecular total y momento magnético para el estado fundamental de cada aleación de Cobre – Paladio más Hidrógeno molecular.

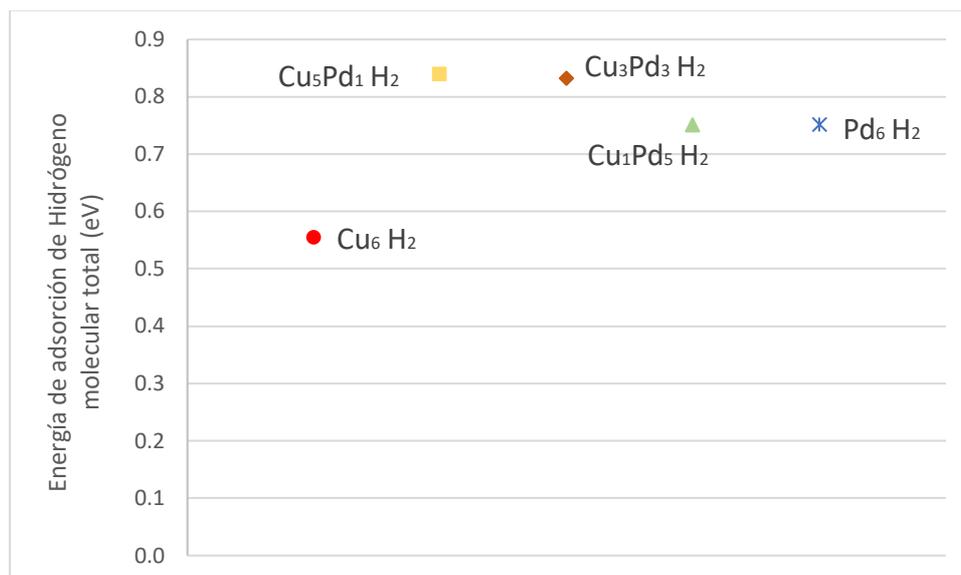


Figura 4.5. Representación de las energías de adsorción de Hidrógeno molecular total para los distintos clusters.

En lo que respecta a las energías de adsorción total de Hidrógeno molecular para los distintos compuestos estudiados, presentan oscilaciones con un margen de energía pequeño de unos 300 meV como mucho en otros casos. En general se puede decir que las energías de adsorción total de Hidrógeno molecular para los distintos compuestos estudiados son muy constantes. Se observa que la energía de adsorción total de Hidrógeno molecular más pequeña se corresponde con el Cu_6 , con lo que lo convierte en el menos reactivo para el Hidrógeno.

Resulta de gran interés la contribución de Van der Waals a estas energías de adsorción de Hidrógeno molecular totales. Esto se puede encontrar en el [Anexo III](#) de este trabajo. Todos los cálculos de este trabajo incluyen esta contribución, que es bastante constante y relativamente pequeña, del orden de unos 50 meV .

4.3.3. Densidades de carga electrónica y de espín.

En este apartado se estudiará la formación de enlaces en los clusters mencionados, gracias a las representaciones de la diferencia de densidad de carga electrónica y la diferencia de densidades de espín.

Se recurrirán a dos tipos de representaciones. La primera, se basa en representar superficies con determinados valores para la diferencia de densidad electrónica de carga, en las que el color amarillo refleja valores positivos donde la concentración de electrones es mayor que en los subsistemas por separado (de acuerdo con lo expuesto en [3.2.3.](#)), mientras que el color azul indica valores negativos donde la concentración de electrones es menor que en los subsistemas por separado.

La segunda representación consiste en dibujar superficies con ciertos valores específicos para la diferencia de densidad electrónica con espín *up* y espín *down*. En dichas representaciones, las superficies en color amarillo indican los puntos donde la densidad de espín *up* es mayor que la de espín *down*, correspondiendo a valores positivos, mientras que las superficies en color azul indican los puntos donde la densidad de espín *down* es mayor que la de espín *up*, correspondiendo a valores negativos.

4.3.3.1. Diferencia de densidades de espín *up* y espín *down*.

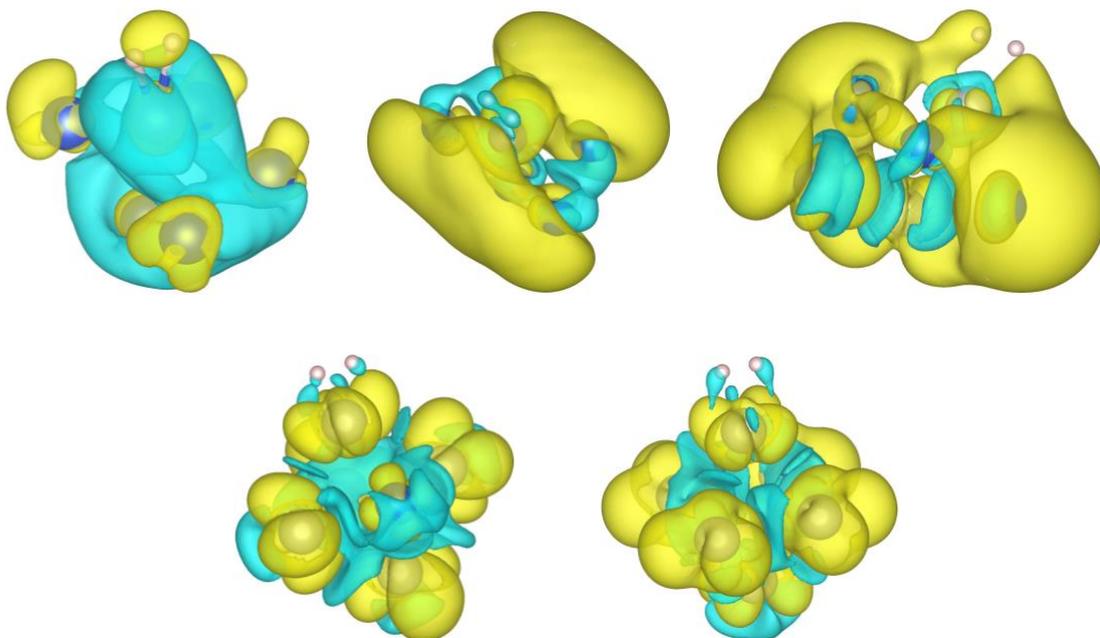


Figura 4.6. Diferencia de densidades de espín *up* y espín *down* para las distintas nanoaleaciones más Hidrógeno molecular, comenzando con el Cu_6H_2 arriba a la izquierda, seguido del $Cu_5Pd_1H_2$, $Cu_3Pd_3H_2$, $Cu_1Pd_5H_2$ y con el Pd_6H_2 abajo a la derecha.

El valor de las isosuperficies es el siguiente: $S = \pm 5 \times 10^{-6} e/\text{\AA}^3$ para el Cu_6H_2 , $S = \pm 0,00035 e/\text{\AA}^3$ para el $Cu_5Pd_1H_2$, $S = \pm 0,00032 e/\text{\AA}^3$ para el $Cu_3Pd_3H_2$, $S = \pm 0,0002 e/\text{\AA}^3$ para el $Cu_1Pd_5H_2$ y $S = \pm 0,0004 e/\text{\AA}^3$ para el Pd_6H_2 .

En este caso, para el Cu_6H_2 , dado que el momento magnético es nulo, las regiones donde predomina el espín *up* y las regiones donde predomina el espín *down* se compensan, para que la integral a todo el espacio de $\Delta n_{\text{espín}}(r)$ sea cero. El hecho de que el momento magnético sea nulo no significa que las densidades de espín *up* y de espín *down* sean iguales y estén compensadas en todos los puntos del espacio. Se observa que la densidad de espín *down* domina en el interior de la nanopartícula, mientras que la densidad de espín *up* domina y envuelve la molécula de Hidrógeno y domina también en los átomos de Cobre con posiciones 2, 3, 4, 5 (ver [Anexo II](#)) de forma más apreciable, pero ligeramente también en los átomos de Cobre con posiciones 1, 6, como se puede apreciar en la [figura 4.6](#).

Para el $Cu_5Pd_1H_2$ se aprecia en la [figura 4.6](#). que la densidad de espín *up* predomina sobre la densidad de espín *down* en el sistema en general. La densidad de espín *up* domina en las zonas externas, inferior y superior del cluster, llegándose a extender hasta prácticamente la molécula de Hidrógeno. Por otra parte, la densidad de espín *down* domina en el interior de la nanopartícula y envuelve a la molécula de Hidrógeno.

En este caso, para el $Cu_3Pd_3H_2$, se puede observar que la densidad de espín *up* predomina sobre la densidad de espín *down*. La densidad de espín *up* domina en casi toda el cluster, envolviendo uno de átomos de la molécula de Hidrógeno, mientras que la densidad de espín *down* domina en las zonas del interior de la nanopartícula.

Para el sistema $Cu_1Pd_5H_2$ se aprecia gracias a la [figura 4.6](#). que la distribución de espín es muy particular, puesto que los átomos de Paladio se rodean de una densidad dominante de espín *up*, mayoritariamente, mientras que el átomo de Cobre se rodea de una densidad dominante de espín *down*, aunque también se aprecia cierta densidad dominante de espín *up*. Por otra parte, en el interior de la nanopartícula se ve como la densidad dominante es la densidad de espín *down* y se ve que la molécula de Hidrógeno se encuentra ligeramente envuelta por una densidad dominante de espín *down*. La molécula de Hidrógeno está prácticamente compensada en espín.

Se puede apreciar en la [figura 4.6](#). que para el Pd_6H_2 la distribución de espín toma una forma muy curiosa. Se observa que los átomos de Paladio se rodean de una densidad dominante de espín *up*, mientras que en el interior de la nanopartícula la densidad dominante es la de espín *down*. La molécula de Hidrógeno se encuentra prácticamente compensada de espín y no contribuye al momento magnético del sistema.

En la [figura 4.6](#). se aprecia que en los casos donde predominan los átomos de Paladio en la aleación, como el $Cu_1Pd_5H_2$ y el Pd_6H_2 , la densidad de espín se concentra en torno a los átomos, mientras que en el $Cu_5Pd_1H_2$ y el $Cu_3Pd_3H_2$, hay parte de la densidad de espín que tiende a situarse fuera del cluster.

Relativo a la diferencia de densidad de espín *up* y *down*, del mismo modo que ocurría con los clusters de las aleaciones libres, las superficies donde domina el espín *up* y las superficies donde domina el espín *down* están repartidas por todo el compuesto y no se limitan a abarcar la zona de un átomo en particular. También es cierto que en los casos donde la geometría es un octaedro regular para el estado fundamental, se ha observado una pequeña extensión de las superficies donde domina el espín *down*. Mientras que en los casos con geometrías IPB para el estado fundamental, las superficies donde domina el espín *down*, están más extendidas.

4.3.3.2. Diferencia de densidades de carga electrónica.

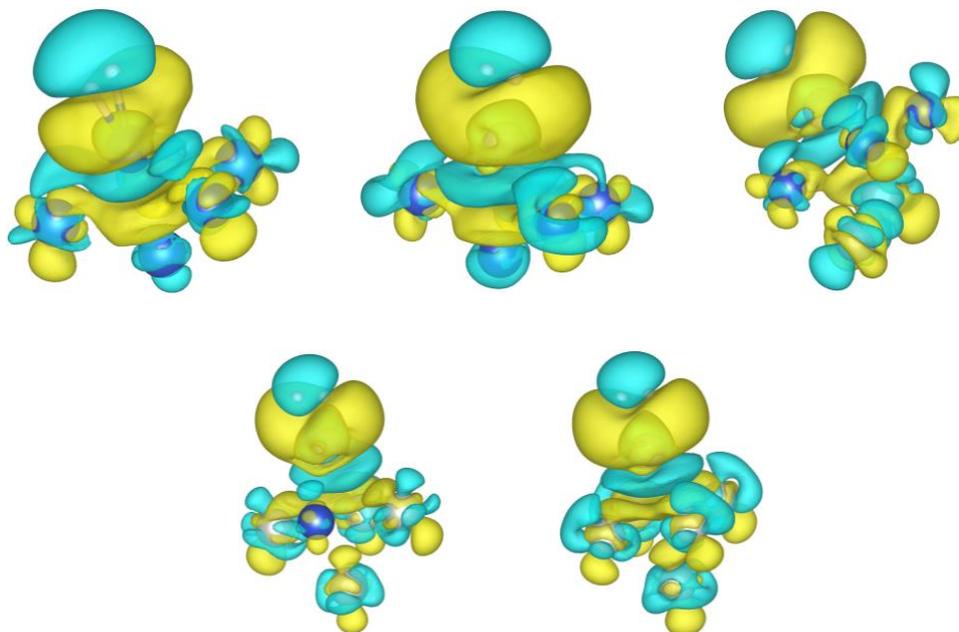


Figura 4.7. Diferencia de densidades de carga eléctrica para las distintas nanoaleaciones más Hidrógeno molecular, comenzando con el Cu_6H_2 arriba a la izquierda, seguido del $Cu_5Pd_1H_2$, $Cu_3Pd_3H_2$, $Cu_1Pd_5H_2$ y con el Pd_6H_2 abajo a la derecha.

El valor de las isosuperficies es el siguiente: $Q = \pm 0,0004 e/\text{\AA}^3$ para el Cu_6H_2 , $Q = \pm 0,0004 e/\text{\AA}^3$ para el $Cu_5Pd_1H_2$, $Q = \pm 0,0005 e/\text{\AA}^3$ para el $Cu_3Pd_3H_2$, $Q = \pm 0,00091 e/\text{\AA}^3$ para el $Cu_1Pd_5H_2$ y $Q = \pm 0,0006 e/\text{\AA}^3$ para el Pd_6H_2 .

En cuanto al Cu_6H_2 , en la [figura 4.7.](#), se puede observar como se desplaza la densidad de carga en el sistema cuando la molécula de Hidrógeno se enlaza al Cu_6 . Como ya se mencionó antes, las superficies amarillas son zonas donde la densidad de carga ha aumentado en dicho proceso de enlace, y las superficies azules son zonas en las que la densidad de carga ha disminuido en el proceso de enlace. Por lo tanto, en este caso se tiene que la densidad de carga eléctrica se desplaza principalmente hacia el espacio entre el átomo de Cobre en la posición *I* (ver [Anexo II](#)) y la molécula de Hidrógeno y hacia el interior de la nanopartícula, dejando un espacio con menor densidad de carga eléctrica en la parte superior de la molécula de Hidrógeno y en la parte inferior del átomo de Cobre en la posición *I*. Debido a esto, se aprecia una polarización de la densidad de carga eléctrica, ya que esta ha disminuido en la parte superior de la molécula de Hidrógeno, para aumentar en la zona entre el cluster y la molécula de Hidrógeno. Por lo tanto, se podría decir que la molécula de Hidrógeno y el átomo de Cobre en la posición *I* comparten electrones para formar el enlace de tipo covalente débil. También se observan pequeñas superficies de carga en torno a los átomos de Cobre. Esto sucede siempre, en mayor o menor medida, y es debido a que cuando tiene lugar en enlace con la molécula de Hidrógeno, la densidad de carga eléctrica se deforma en todo el espacio.

Esta explicación es aplicable a todos los casos posteriores que se estudian sobre la diferencia de densidad de carga eléctrica.

De acuerdo con la [figura 4.7.](#), para el $Cu_5Pd_1H_2$, se observa que la densidad de carga eléctrica se desplaza hacia el espacio entre el átomo de Paladio en la posición 1 (ver [Anexo II](#)) y la molécula de Hidrógeno y hacia el interior de la nanopartícula, dejando un espacio con menor densidad de carga eléctrica en la parte superior de la molécula de Hidrógeno y en la parte inferior del átomo de Paladio en la posición 1. Con todo esto, se observa una polarización de la densidad de carga eléctrica, al disminuir esta en la parte superior de la molécula de Hidrógeno, para aumentar en la zona entre el cluster y la molécula de Hidrógeno. Observando la [figura 4.7.](#) más detenidamente, se puede decir que el átomo de Cobre en la posición 1 y la molécula de Hidrógeno comparten electrones para formar un enlace covalente.

Analizando la [figura 4.7.](#), para el caso del $Cu_3Pd_3H_2$, se puede apreciar que la densidad de carga eléctrica se mueve hacia el espacio entre el átomo de Paladio en la posición 3 (ver [Anexo II](#)) y la molécula de Hidrógeno y hacia el interior de la nanopartícula, entre el átomo de Paladio en la posición 3 y el átomo de Paladio en la posición 6. Adicionalmente, se observa una polarización de la densidad de carga eléctrica, al disminuir esta en la parte posterior de la molécula de Hidrógeno, para aumentar en la zona entre el cluster y la molécula de Hidrógeno, en la parte posterior del átomo de Paladio en la posición 3. Por último, se deduce que gracias a la [figura 4.7.](#), el átomo de Paladio en la posición 3 y la molécula de Hidrógeno comparten electrones para formar el enlace covalente.

Observando la [figura 4.7.](#), para el $Cu_1Pd_5H_2$, se tiene que la densidad de carga eléctrica se desplaza hacia la zona inferior de la molécula de Hidrógeno y la parte de la mitad superior del átomo de Paladio en la posición 1 (ver [Anexo II](#)) y hacia el interior de la nanopartícula. También se aprecia una reducción importante de la densidad de carga eléctrica en la zona inferior del átomo de Paladio en la posición 1 y una reducción menos significativa en la parte superior de la molécula de Hidrógeno. Como se ha comentado anteriormente, se observan pequeñas superficies de carga en torno a los átomos de Paladio y el átomo de Cobre, debido a que cuando tiene lugar un enlace con la molécula de Hidrógeno, la densidad de carga eléctrica se deforma en todo el espacio. Resulta importante también resaltar que la densidad de carga eléctrica se encuentra polarizada en el eje de unión de la molécula de Hidrógeno con el átomo de Paladio en la posición 1, puesto que se observa una disminución de la densidad de carga eléctrica en la zona superior de la molécula de Hidrógeno, seguido de un aumento de dicha densidad en la zona inferior de la molécula de Hidrógeno y la mitad superior del átomo de Paladio en la posición 1 y seguido de una disminución de esta en la zona inferior del átomo de Paladio en la posición 1, seguido por último de un aumento en el interior de la nanopartícula. Por último, se puede decir que el átomo de Paladio en la posición 1 y la molécula de Hidrógeno comparten electrones para formar un enlace covalente.

A través de la [figura 4.7.](#) se aprecia que para el Pd_6H_2 , la densidad de carga eléctrica se mueve hacia el espacio entre el átomo de Paladio en la posición 1 y la molécula de Hidrógeno y hacia el interior de la nanopartícula, en la parte superior del plano que forman los átomos de Paladio con posiciones 2, 3, 4, 5 (ver [Anexo II](#)). Del mismo modo, se aprecia una disminución de carga eléctrica en la zona superior de la molécula de Hidrógeno y en la zona inferior del átomo de Paladio en la posición 1. Con todo esto, se puede decir que la densidad de carga eléctrica en el eje donde la molécula de Hidrógeno se enlaza al átomo de Hidrógeno en la posición 1, se encuentra polarizada. Gracias a la [figura 4.7.](#) también se observa que la molécula de Hidrógeno y el átomo de Paladio en la posición 1 comparten átomos para formar un enlace de tipo covalente.

Con relación a la densidad de carga eléctrica, y a través de las representaciones obtenidas con VESTA, se puede decir que, en todos los casos estudiados, cuando se produce el enlace de la molécula de Hidrógeno con el cluster de Cobre – Paladio, hay una reorganización en la densidad de la carga eléctrica. De forma general, dicha densidad de carga eléctrica aumenta en las zonas entre la molécula de Hidrógeno y el átomo del cluster de Cobre – Paladio donde dicha molécula se enlaza, y tiende a disminuir en parte de los átomos del cluster de Cobre – Paladio donde se produce el enlace con la molécula de Hidrógeno, además de en parte de dicha molécula en algunos casos. Debido a esta peculiar reorganización de la carga eléctrica cuando se forma el enlace con la molécula de Hidrógeno, se puede decir que la densidad de carga eléctrica se encuentra polarizada en el eje que une la molécula de Hidrógeno y el átomo del cluster de Cobre – Paladio donde esta se enlaza. Esto se observa en todos los casos estudiados, para las distintas aleaciones. Debido también a esa redistribución de la carga eléctrica en el sistema, se tiene que los átomos del cluster de Cobre – Paladio donde disminuye la densidad de carga eléctrica son los más propensos a compartir electrones con la molécula de Hidrógeno para formar el enlace covalente. También se observa que en los casos del $Cu_1Pd_5 + H_2$ y $Pd_6 + H_2$ donde la geometría de equilibrio del estado fundamental es un octaedro, la densidad de carga eléctrica esta distribuida de manera más uniforme que en el resto de los compuestos estudiados en este trabajo.

4.4. Clusters de $Cu - Pd + (H - H)$.

Seguidamente, se presentan los resultados de los sistemas que resultan de añadir una molécula de Hidrógeno disociada a las distintas aleaciones de Cobre – Paladio mencionadas con anterioridad. Al igual que en el caso del Hidrógeno molecular, será interesante apreciar y analizar si las nanopartículas de Cobre – Paladio mantienen disociada la molécula de Hidrógeno, si se vuelve a formar la molécula, si los dos Hidrógenos por separado quedan adherida a la nanoaleación o si dichos Hidrógenos no reaccionan con la nanopartícula bimetálica y ni los Hidrógenos ni la nanopartícula de Cobre – Paladio cambian su estructura inicial.

Como en el caso de las nanoaleaciones de Cobre – Paladio y dichas nanoaleaciones más la molécula de Hidrógeno, para obtener la estructura de equilibrio de mínima energía del estado fundamental, se introdujeron en los cálculos de relajación diversas estructuras como geometría inicial para los agregados de Cobre – Paladio, así como para la posición de los Hidrógenos respecto de estos agregados. Estas geometrías fueron la octaédrica regular, geometría IPB, triangulo plano equilátero o una tira plana. Cada uno de los dos átomos de Hidrógeno se situó sobre caras o aristas del agregado, las posiciones *ontop* del agregado no son favorables.

Asimismo, se presentan los resultados en cuanto a la energía mínima de equilibrio obtenida para el estado fundamental y la energía de adsorción de Hidrógeno sobre la estructura geométrica de equilibrio, así como los resultados correspondientes a la densidad de carga electrónica y a la diferencia de densidad de espín.

En el [Anexo IV](#) se encuentran todos los isómeros de las aleaciones más Hidrógeno molecular disociado para las distintas mezclas.

En el [Anexo V](#) se presentan las energías mínimas de equilibrio para el estado fundamental de las distintas mezclas más Hidrógeno molecular disociado.

4.4.1. Geometrías de equilibrio.

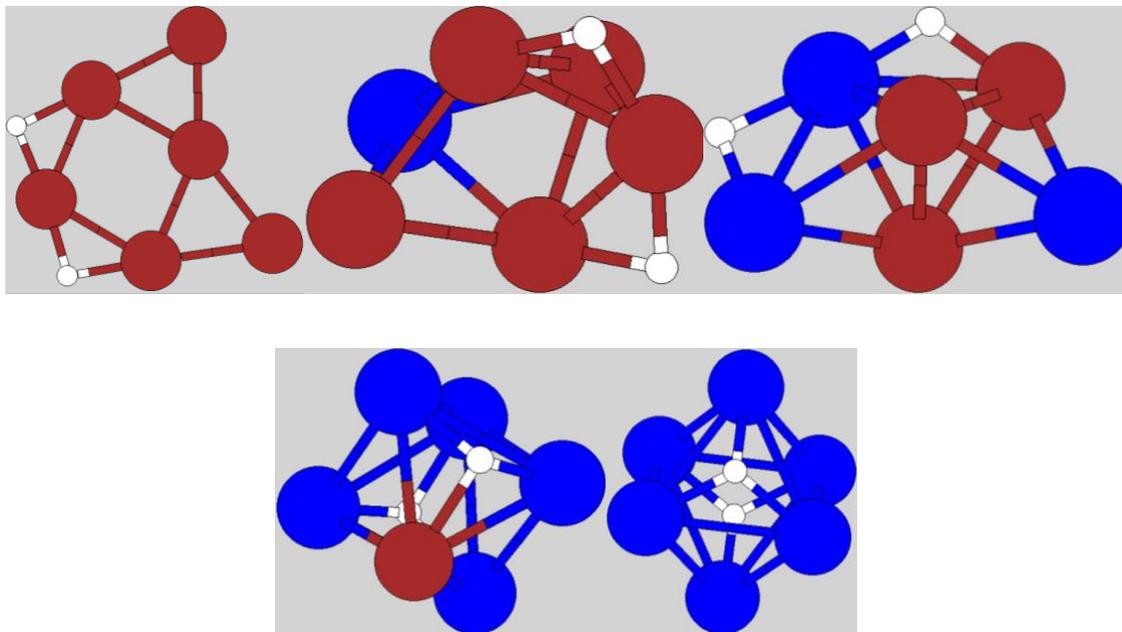


Figura 4.8. Geometrías de equilibrio para el estado fundamental del $Cu_6H - H$, $Cu_5Pd_1H - H$, $Cu_3Pd_3H - H$, $Cu_1Pd_5H - H$ y $Pd_6H - H$.

En cuanto a las geometrías de equilibrio del estado fundamental de las aleaciones más la molécula de Hidrógeno disociada ($H - H$), se tiene que, al igual que ocurría en los casos anteriores, cuando los átomos de Cobre dominan en proporción sobre los átomos de Paladio en el cluster de la aleación, la geometría de equilibrio de dicho cluster es preferiblemente una geometría IPB (véase el Cu_5Pd_1 y el Cu_3Pd_3), salvo el caso del Cu_6 en el que la geometría de equilibrio para el estado fundamental es preferiblemente una geometría plana. Por otro lado, en la situación opuesta, cuando los átomos de Paladio dominan en proporción sobre los de Cobre, la geometría de equilibrio del cluster es preferiblemente un octaedro regular.

Además, analizando las imágenes de las geometrías de equilibrio del estado fundamental para los distintos clusters, se puede decir que para las geometrías IPB del Cu_5Pd_1 y del Cu_3Pd_3 , los átomos de Hidrógeno no se enlaza preferiblemente en las mismas posiciones del cluster de Cobre – Paladio, pero para las geometrías octaédrica del Cu_1Pd_5 y del Pd_6 sí que se observa cierta correlación. Esto se debe a que los átomos de Hidrógeno se enlazan en el caso del Cu_1Pd_5 en la *cara 1,2,3* y en la *cara 4, 5, 6* del octaedro (ver [Anexo II](#)), mientras que dichos átomos de Hidrógeno se enlazan en el caso del Pd_6 en la *cara 1,2,5* y en la *cara 3, 4, 6* del octaedro. En estas dos configuraciones mencionadas, los átomos de Hidrógeno se encuentran dispuestos de la misma manera con respecto al octaedro regular (ver [Anexo II](#)).

Al igual que ocurría en el caso de los clusters de Cobre – Paladio más Hidrógeno molecular, en los casos del Cu_6 , Cu_5Pd_1 y Cu_3Pd_3 hay un cambio estructural en la geometría de equilibrio del estado fundamental cuando se enlazan los átomos de Hidrógeno. El cluster de Cu_6 libre presenta una geometría de equilibrio de triángulo plano para el estado fundamental y cuando dicho cluster adsorbe la molécula los átomos de Hidrógeno, el cluster de Cu_6 pasa a tomar una geometría plana más los átomos de Hidrógeno enlazados como geometría de equilibrio del estado fundamental. En el caso del cluster de Cu_5Pd_1 libre, presenta una geometría de equilibrio IPB con un átomo de Paladio en la posición 1 para el estado fundamental, pero cuando se adsorben los átomos de Hidrógeno al cluster, la geometría de equilibrio para el cluster del estado fundamental pasa a ser una geometría IPB con el átomo de Paladio en la posición 4. En el cluster de Cu_3Pd_3 libre, con una geometría de equilibrio para el estado fundamental de IPB con átomos de Cobre en las posiciones 1, 2, 4 y átomos de Paladio en las posiciones 3, 5, 6, cuando se enlazan los átomos de Hidrógeno, el cluster de Cu_3Pd_3 libre toma una geometría IPB con átomos de Cobre en las posiciones 1, 3, 6 y átomos de Paladio en las posiciones 2, 4, 5 (ver Anexo II). Para los demás casos estudiados, Cu_1Pd_5 y Pd_6 , no se aprecia un cambio estructural en las geometrías de equilibrio del estado fundamental cuando se enlazan los átomos de Hidrógeno a los clusters, respecto a la geometría de equilibrio para el estado fundamental de dichos clusters libres.

De acuerdo con [64], se puede comprobar que se obtiene la misma estructura para la geometría de equilibrio del estado fundamental para el $Cu_6H - H$, un triángulo plano con los átomos de Hidrógeno enlazados en las aristas 3,4 y 4,5 (ver Anexo II), respectivamente. Por otra parte, de acuerdo con [68], los dos átomos de Hidrógeno se adsorben al Pd_6 octaédrico en dos caras opuestas, la cara 1, 4, 5 y en la cara 2, 3, 6 (ver Anexo II), lo que concuerda perfectamente con los resultados expuestos anteriormente en este trabajo, ya que para el Pd_6 con geometría octaédrica, la disposición de los Hidrógenos en la cara 1, 4, 5 y en la cara 2, 3, 6 es equivalente a la disposición de estos en la cara 1, 2, 3 y en la cara 1, 4, 5.

4.4.2. Energías.

Al igual que en el apartado 4.3.2., se presentan en la tabla 4.4. las energías de adsorción total de Hidrógeno molecular disociado para el estado fundamental de cada compuesto estudiado, así como el momento magnético.

<i>Cluster</i>	<i>Energía de adsorción de H_2 disociado total (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
$Cu_6H - H$	1,1979	0
$Cu_5Pd_1H - H$	1,2982	1
$Cu_3Pd_3H - H$	1,4099	1
$Cu_1Pd_5H - H$	0,9699	1
$Pd_6H - H$	1,1178	0

Tabla 4.4. Energías de adsorción de Hidrógeno molecular disociado total y momento magnético para el estado fundamental de cada aleación de Cobre – Paladio más Hidrógeno molecular disociado.

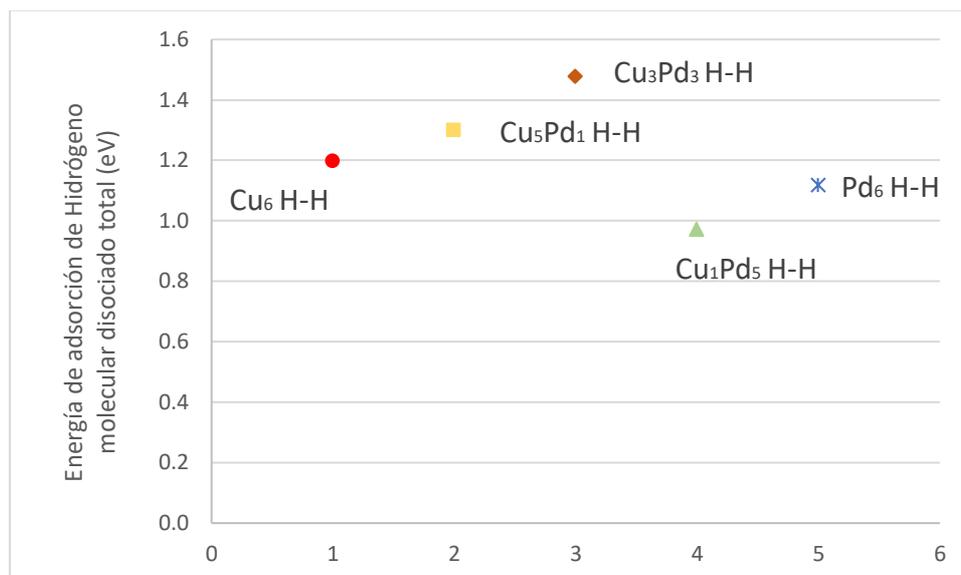


Figura 4.9. Representación de las energías de adsorción de Hidrógeno molecular disociado total para los distintos clusters.

De acuerdo con las energías de adsorción total de Hidrógeno molecular disociado para los distintos compuestos analizados, se observa una mayor disparidad en este caso con respecto a los clusters más Hidrógeno molecular, presentando oscilaciones de energía entre los 0,11 eV y los 0,44 eV. Las energías de adsorción total de Hidrógeno son más constantes por el camino de adsorción molecular que por el camino de la quimisorción disociativa (cuando la molécula de Hidrógeno se disocia en dos átomos de Hidrógeno, enlazándose estos de manera individual al cluster de Cobre – Paladio). También se aprecia que la energía de adsorción mayor se encuentra para el caso del $Cu_3Pd_3H - H$.

Al igual que en el caso del Hidrógeno molecular, resulta de interés la contribución de Van der Waals a estas energías de adsorción de Hidrógeno molecular disociado totales. Esto se puede encontrar en el [Anexo III](#) de este trabajo. De nuevo se obtiene que la contribución es pequeña, no superior a 60 meV.

4.4.3. Densidades de carga electrónica y de espín.

Del mismo modo que se hizo en el apartado 4.3.3, se estudiará la formación de enlaces en los clusters mencionados, gracias a las representaciones de la diferencia de densidad de carga electrónica y la diferencia de densidades de espín.

4.4.3.1. Diferencia de densidades de espín *up* y espín *down*.

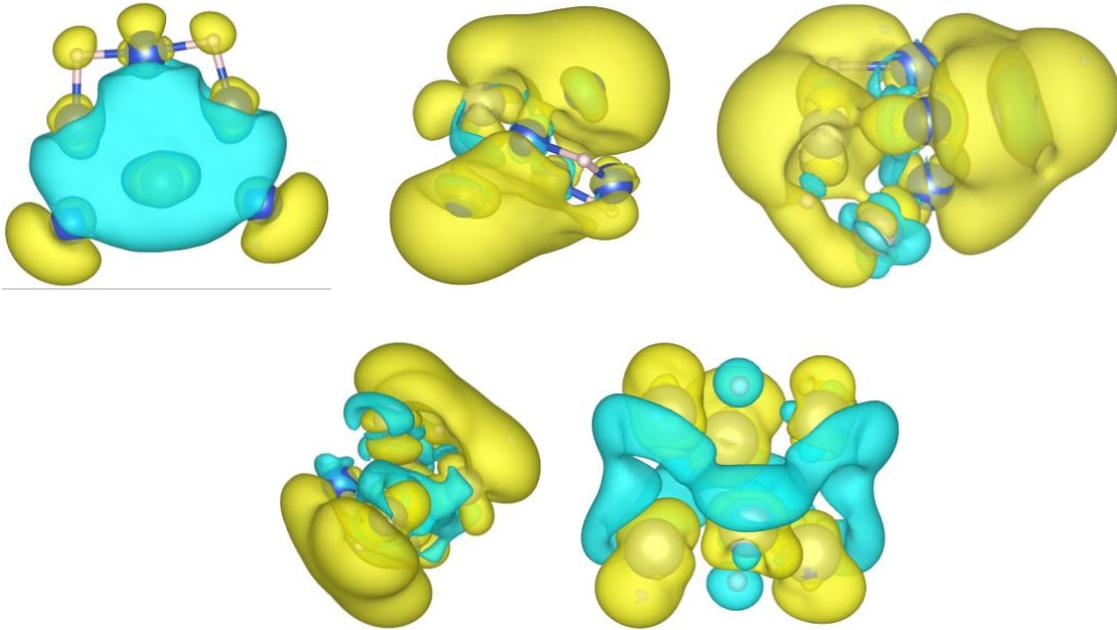


Figura 4.10. Diferencia de densidades de espín *up* y espín *down* para las distintas nanoaleaciones más Hidrógeno molecular disociado, comenzando con el $Cu_6H - H$ arriba a la izquierda, seguido del $Cu_5Pd_1H - H$, $Cu_3Pd_3H - H$, $Cu_1Pd_5H - H$ y con el $Pd_6H - H$ abajo a la derecha.

El valor de las isosuperficies es el siguiente: $S = \pm 2,6 \times 10^{-6} e/\text{\AA}^3$ para el $Cu_6H - H$, $S = \pm 0,0005 e/\text{\AA}^3$ para el $Cu_5Pd_1H - H$, $S = \pm 0,00035 e/\text{\AA}^3$ para el $Cu_3Pd_3H - H$, $S = \pm 0,0003 e/\text{\AA}^3$ para el $Cu_1Pd_5H - H$ y $S = \pm 2 \times 10^{-5} e/\text{\AA}^3$ para el $Pd_6H - H$.

Para el sistema $Cu_6 + H - H$ se puede observar en la [figura 4.10](#) que la densidad de espín *down* domina en el interior de la nanopartícula, mientras que tanto los átomos de Cobre como los dos átomos de Hidrógeno se rodean de una densidad dominante de espín *up*. Al igual que ocurría con el Cu_6H_2 , el momento magnético es nulo y las regiones donde predomina el espín *up* y las regiones donde predomina el espín *down* se compensan, para que la integral a todo el espacio de $\Delta n_{espín}(r)$ sea cero.

En este caso, para el $Cu_5Pd_1H - H$, se observa que la densidad de espín *up* predomina sobre la densidad de espín *down*. Se aprecia que la densidad dominante de espín *up* se extiende prácticamente por todo el cluster, salvo en zonas del interior de la nanopartícula, donde la densidad dominante es de espín *down*. Resulta curioso destacar que los átomos de Hidrógeno están prácticamente descubiertos de densidad de espín (lo que indica que la diferencia entre la densidad de espín *up* y la densidad de espín *down* es nula), salvo pequeñas zonas donde aparece densidad dominante de espín *down*.

Para el caso del $Cu_3Pd_3H - H$, gracias a la [figura 4.10](#) se puede apreciar que la densidad de espín *up* predomina sobre la densidad de espín *down* en general en el cluster.

Se ve como la densidad dominante de espín *up* abarca casi la totalidad del sistema, salvo regiones en el interior de la nanopartícula, donde la densidad dominante es de espín *down*. También se aprecia puntos en el interior del cluster donde no hay superficies de densidad de espín, con lo que la diferencia de densidad de espín *up* y *down* es nula. Por otra parte, los átomos de Hidrógeno se encuentran inmersos en una densidad dominante de espín *up*.

En el caso del sistema $Cu_1Pd_5H - H$ se pudo observar gracias a la [figura 4.10](#), que la densidad dominante de espín *up* se sitúa en los extremos del cluster y en alguna zona del interior de la nanopartícula, mientras que la densidad dominante de espín *down* se sitúa preferiblemente en el interior de la nanopartícula. Ambos átomos de Hidrógeno se encuentran rodeados de una densidad dominante de espín *up*.

Para el $Pd_6H - H$ se observó que la densidad de espín *down* predomina sobre la densidad de espín *up*. La densidad de espín dominante en la zona intermedia del cluster es de espín *down*, mientras que la densidad dominante de espín *up* se encuentra alrededor de los átomos de Paladio. En el interior de la nanopartícula no hay superficies de densidad de espín de ningún tipo, por lo que la diferencia de densidad de espín *up* y *down* es nula. Además, los átomos de Hidrógeno se encuentran cubiertos por una densidad dominante de espín *down*, como se puede observar en la [figura 4.10](#).

En relación con la diferencia de densidad de espín *up* y *down*, las superficies donde domina el espín *up* y las superficies donde domina el espín *down* se encuentran repartidas por todo el compuesto y no se reducen a ocupar la zona de un átomo determinado.

4.4.3.2. Diferencia de densidades de carga electrónica.

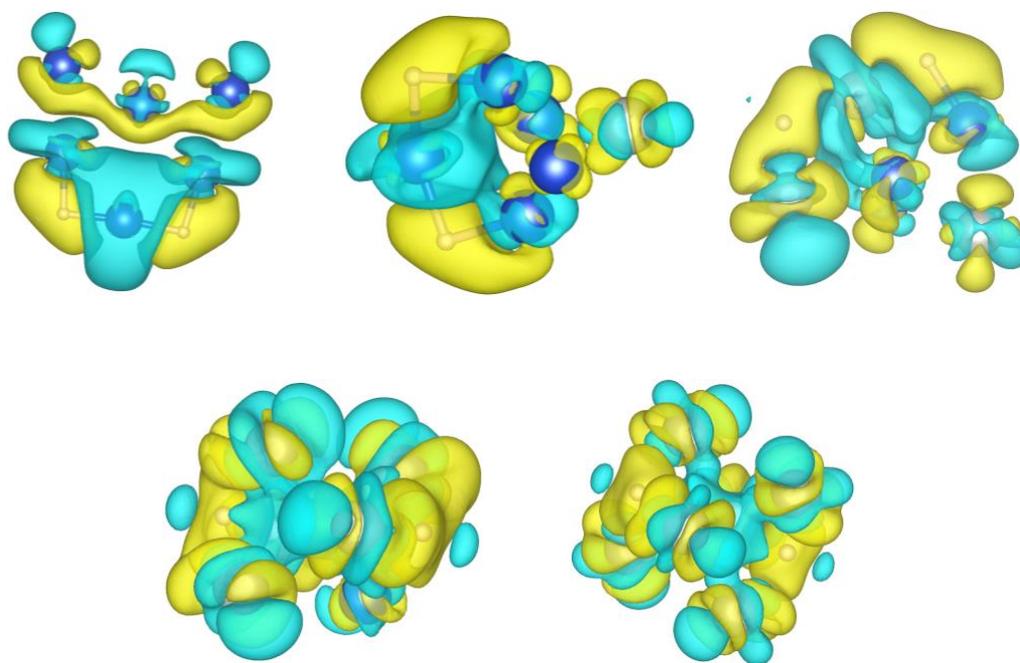


Figura 4.11. Diferencia de densidades de carga eléctrica para las distintas nanoaleaciones más Hidrógeno molecular disociado, comenzando con el $Cu_6H - H$ arriba a la izquierda, seguido del $Cu_5Pd_1H - H$, $Cu_3Pd_3H - H$, $Cu_1Pd_5H - H$ y con el $Pd_6H - H$ abajo a la derecha.

El valor de las isosuperficies es el siguiente: $Q = \pm 0,00065 e/\text{\AA}^3$ para el $Cu_6H - H$, $Q = \pm 0,0018 e/\text{\AA}^3$ para el $Cu_5Pd_1H - H$, $Q = \pm 0,00096 e/\text{\AA}^3$ para el $Cu_3Pd_3H - H$, $Q = \pm 0,00099 e/\text{\AA}^3$ para el $Cu_1Pd_5H - H$ y $Q = \pm 0,0015 e/\text{\AA}^3$ para el $Pd_6H - H$.

Para el caso del $Cu_6H - H$, en la [figura 4.11.](#), se puede observar como la densidad de carga eléctrica pasa a envolver a ambos átomos de Hidrógeno y desplazarse también hacia la zona superior de los átomos de Cobre en las posiciones 1, 2, 6 (ver [Anexo II](#)). Por su parte, la densidad de carga electrónica se reorganiza en todo el cluster y se aprecia una gran disminución de la densidad de carga eléctrica alrededor del átomo de Cobre en la posición 4, por lo que se podría decir que dicho átomo de Cobre es el que cede los electrones para que ambos Hidrógenos formen un enlace tipo hidruro.

Observando la [figura 4.11.](#), se tiene que para el $Cu_5Pd_1H - H$, la densidad de carga eléctrica se desplaza para envolver a los dos átomos de Hidrógeno, mientras que la densidad de carga eléctrica se reorganiza en el enlace de los átomos de Hidrógeno y disminuye alrededor del átomo de Cobre en la posición 2 (ver [Anexo II](#)). Con todo esto se tiene que el átomo de Cobre en la posición 2 es el que preferiblemente comparte los electrones con los átomos de Hidrógeno para formar el enlace del tipo hidruro metálico. Por otra parte, al igual que ocurría en el caso de las aleaciones más Hidrógeno molecular, se observa que hay pequeñas superficies de carga en torno a los átomos de Cobre, lo que es debido a que cuando tienen lugar los enlaces con los dos átomos de Hidrógeno, la densidad de carga eléctrica se deforma en todo el espacio.

Para el $Cu_3Pd_3H - H$, a través de la [figura 4.11.](#), se aprecia que la densidad de carga eléctrica se desplaza y envuelve a los dos átomos de Hidrógeno. Al formarse el enlace con los dos átomos de Hidrógeno, la densidad de carga eléctrica se reorganiza y se aprecia una disminución de esta alrededor del átomo de Paladio en la posición 4 (ver [Anexo II](#)) y ligeramente también en la parte anterior del átomo de Paladio en la posición 5. Visto esto, se puede decir que los átomos de Paladio en las posiciones 4 y 5 y el átomo de Cobre en la posición 2 son los que comparten electrones con los átomos de Hidrógeno para formar los enlaces de tipo hidruro metálico.

Analizando la [figura 4.11.](#), se puede apreciar que para el caso del $Cu_1Pd_5H - H$, la densidad de carga eléctrica se reorganiza y se mueve para envolver por completo a los dos átomos de Hidrógeno, y envolver de forma parcial a los átomos de Paladio en las posiciones 1, 3, 4, 5, 6 (ver [Anexo II](#)). Por su parte, se observa una importante disminución de la densidad de carga eléctrica en el interior de la nanopartícula, así como en los átomos de Paladio con posiciones 1, 3, 4, 5, 6. Debido a esta reorganización de la densidad de carga eléctrica, se tiene que los átomos de Paladio con posiciones 1, 3, 4, 5, 6 son los que preferiblemente van a estar involucrados en el enlace de los dos átomos de Hidrógeno, cediendo electrones para formar los enlaces del tipo hidruro metálico. En este caso en particular, y a diferencia de otros casos anteriormente analizados y estudiados, se tiene que como el enlace de los átomos de Hidrógeno se produce en dos de las caras del octaedro regular, un mayor número de átomos de la aleación de Cobre – Paladio están involucrados en el enlace, compartiendo electrones en el enlace, de dichos átomos de Hidrógeno, como se puede observar en la [figura 4.11.](#)

Para el $Pd_6H - H$, en la [figura 4.11.](#), se puede observar como la densidad de carga eléctrica se desplaza envolviendo a los dos átomos de Hidrógeno y se reorganiza con el enlace de estos. Se aprecia también que todos los átomos de Paladio se envuelven parcialmente de densidad de carga eléctrica, mientras que también hay una disminución de la densidad de carga eléctrica en el interior de la nanopartícula y ligeramente en cada átomo de Paladio del sistema. Como consecuencia de la reorganización de la carga eléctrica se puede decir que todos los átomos de Paladio están involucrados en, mayor o menor medida, compartiendo electrones en el enlace de los dos átomos de Hidrógeno, formando los enlaces del tipo hidruro metálico correspondientes.

Por último, con respecto a la densidad de carga eléctrica, gracias a las representaciones obtenidas con VESTA, se puede decir que, al igual que ocurría en el caso de los clusters de Cobre – Paladio más Hidrógeno molecular, se produce una reorganización en la densidad de carga eléctrica del compuesto para todos los casos analizados cuando tiene lugar el enlace de los átomos de Hidrógeno con el cluster de Cobre – Paladio. La densidad de carga aumenta en las zonas donde se encuentran los átomos de Hidrógeno, llegándolos a envolver por completo, mientras que dicha densidad de carga tiende a disminuir alrededor de los átomos del cluster de Cobre – Paladio a los que se enlazan los átomos de Hidrógeno. A causa de la redistribución de carga eléctrica en el compuesto, los átomos del cluster de Cobre – Paladio donde disminuye la densidad de carga eléctrica son los más propensos a compartir electrones con los átomos de Hidrógeno, formando los enlaces correspondientes. Estos enlaces son similares a los que se forman en los hidruros metálicos. Resulta curioso apreciar también que en los casos estudiados con geometrías octaédricas como geometría de equilibrio (véase $Cu_1Pd_5H - H$ y $Pd_6H - H$) hay un mayor número de átomos del cluster de Cobre – Paladio involucrados en el enlace con los dos átomos de Hidrógeno. Esto se puede deducir observando la gran disminución de la densidad de carga eléctrica en el interior del octaedro en los casos del $Cu_1Pd_5H - H$ y $Pd_6H - H$. También, en esos casos, la distribución de carga eléctrica es más uniforme con respecto al resto de compuestos analizados.

Capítulo 5

Conclusiones.

Durante este capítulo se presentan las conclusiones que resultan de analizar los resultados obtenidos en el capítulo anterior. Del mismo modo, se comparan ciertos trabajos publicados en artículos con los resultados obtenidos durante este trabajo.

◆ En cuanto a los distintos agregados libres estudiados en este trabajo, tanto para el estado fundamental como para los isómeros obtenidos, se puede apreciar que hay una estabilidad para dichas geometrías de equilibrio, dadas las energías cohesivas por átomo obtenidas en la [tabla 4.1](#). Lo mismo ocurre cuando se añade Hidrógeno molecular e Hidrógeno molecular disociado a los agregados libres de Cobre – Paladio, sí que es cierto que, en algunos casos, en el proceso de adsorción del Hidrógeno, ya sea molecular o disociado, la geometría del agregado de Cobre – Paladio varía, pero la geometría final obtenida presenta estabilidad de igual manera.

◆ Por otra parte, se observa que las energías de adsorción total de Hidrógeno molecular son en general más bajas que las energías de adsorción total de Hidrógeno molecular disociado. Esto indica que los clusters de Cobre – Paladio estudiados en este trabajo pueden ser realmente útiles para la disociación de Hidrógeno molecular.

◆ A la vista de todos estos resultados y conclusiones, se tiene que el Hidrógeno puede ser adsorbido por el cluster libre de Cobre – Paladio por diferentes caminos: adsorción molecular a la superficie del cluster de *Cu – Pd*, o a través del proceso de quimisorción disociativa. Después de analizar ambos caminos de adsorción, se concluye que el camino de mínima energía para la adsorción de Hidrógeno en las nanoaleaciones de *Cu – Pd* resulta ser el de la quimisorción disociativa, para todos los compuestos estudiados durante este trabajo, tal y como se puede comprobar en las [tablas 4.3](#) y [4.4](#).

◆ De acuerdo con lo expuesto en el [Anexo III](#) sobre la contribución de Van der Waals a la energía de equilibrio y a la energía de adsorción total, tanto para el Hidrógeno molecular como para el Hidrógeno molecular disociado, se puede decir que tanto para el caso de los clusters más Hidrógeno molecular como para el caso de los clusters más Hidrógeno molecular disociado, la contribución de Van der Waals a dichas energías es pequeña en general, del orden de 50 *meV*, y del mismo orden para las distintas estructuras estudiadas en este trabajo. Para los sistemas estudiados en este trabajo, la contribución de Van der Waals es pequeña, pero dicha contribución no se debe desestimar, ya que en algunos casos puede aportar correcciones importantes a los resultados de las simulaciones y resulta importante tenerla controlada en los cálculos asociados a la DFT.

♦ De forma general, los *bulk* de Cobre y de Paladio no presentan magnetización. A diferencia de esto, en el caso de los agregados de Cobre – Paladio estudiados en este trabajo, se ha podido comprobar que poseen una pequeña magnetización, dado que los momentos magnéticos de cada agregado se estructuran.

♦ También se ha apreciado que en los casos del Cu_5Pd_1 , Cu_3Pd_3 y Cu_1Pd_5 , el momento magnético del agregado del estado fundamental se mantiene en $1 \mu_B$ al añadir Hidrógeno molecular o Hidrógeno molecular disociado. Sin embargo, para el Cu_6 , el momento magnético del agregado del estado fundamental pasa de ser $2 \mu_B$ para el cluster libre a $0 \mu_B$ para los casos en los que se añade Hidrógeno molecular o Hidrógeno molecular disociado. Algo parecido ocurre con el Pd_6 , el momento magnético del agregado del estado fundamental se mantiene en $2 \mu_B$ para el cluster libre y cuando se añade Hidrógeno molecular, pero pasa a ser $0 \mu_B$ cuando se añade Hidrógeno molecular disociado. Para las aleaciones con un número impar de electrones de valencia, el momento magnético resultante es $1 \mu_B$.

♦ Resulta importante apreciar que, de forma general, aunque en algunos casos el momento magnético obtenido haya sido nulo, en las representaciones de la densidad de estados de espín, sí que se aprecian superficies donde domina la densidad de espín *up* (amarillo) y superficies donde domina la densidad de espín *down* (azul), por lo que la densidad de espín *up* y la densidad de espín *down* no son exactamente iguales en todos los puntos del espacio. También se observa de forma general que cuando el valor del momento magnético es distinto de cero, el valor de la isosuperficie pintada es mayor.

♦ Como conclusión a los resultados y estudios realizados en este trabajo, se puede decir que las nanopartículas bimetálicas de Cobre – Paladio, en sus distintas proporciones estudiadas, parecen ser una buena opción para el proceso de almacenamiento de Hidrógeno, pues presentan una excelente capacidad de adsorción de Hidrógeno. Además, dichas nanopartículas parecen ser un buen sustituto y una buena alternativa para las nanopartículas de Paladio y Platino que se vienen utilizando. Los estudios realizados durante este trabajo se limitaron a analizar clusters libres, por lo que sería muy interesante realizar en un estudio posterior la adsorción de Hidrógeno sobre dichas nanopartículas de Cobre – Paladio soportadas esta vez sobre materiales basados en el Carbono.

♦ Por último, pero no menos importante, este Trabajo de Fin de Grado ha supuesto la adquisición de una visión crítica de cara al futuro, gracias a la labor realizada en el tratamiento y análisis de datos. Por otra parte, resulta muy satisfactorio comprobar por uno mismo cómo los conocimientos y competencias adquiridos durante el grado han servido para un fin mayor y tan cercano a la vida real, como es este trabajo. No solo se han puesto en práctica dichos conocimientos, sino que se ha profundizado en ellos y sus fronteras se han visto ampliadas, proporcionando los nuevos conocimientos y herramientas para el futuro cercano.

Anexo I. Metodología para lanzar las simulaciones.

La metodología para enviar cálculos es la siguiente:

Una vez estamos conectados al IP de Larisa con nuestro nombre de usuario y contraseña, debemos crear un directorio en `/home/usuario`. Ese directorio debe contener un archivo, llamado *test-2.job*.

Para lanzar el cálculo, debemos entrar en uno de los nodos de Larisa, a través del comando `ssh larisa08`, por ejemplo, en la terminal. Una vez dentro del nodo, nos dirigimos al directorio donde se encontraba el archivo *test-2.job* y a través del comando `nohup ./test-2.job &` (& para que no se corte el proceso al cerrar la terminal) mandamos el cálculo a correr. Una vez acaba la simulación, se generan en el directorio antes mencionado ciertos archivos empleados para el análisis de resultados. Uno de esos archivos es el *out.pw*, el cual proporciona todos los datos necesarios para nuestro análisis (para un cálculo de relajación), como la energía y geometría final de equilibrio (también las geometrías y energías intermedias), el momento magnético de espín final o el tiempo de *CPU* que ha requerido el cálculo.

Anexo II. Nomenclatura para las aleaciones de Cobre – Paladio.

En esta sección se expone la nomenclatura empleada durante este trabajo para nombrar a las posiciones de los distintos átomos de Cobre y Paladio para las distintas geometrías a considerar de dichas aleaciones de Cobre – Paladio.

A.II.1. Geometría IPB.

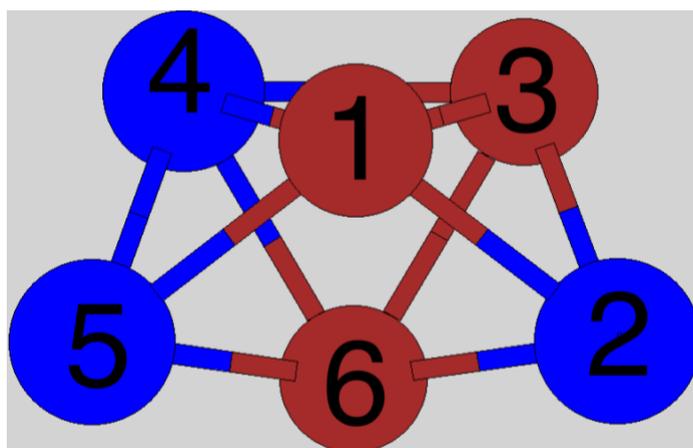


Figura A.II.1. Esquema con la nomenclatura para la geometría “IPB”.

A.II.2. Geometría Octaédrica.

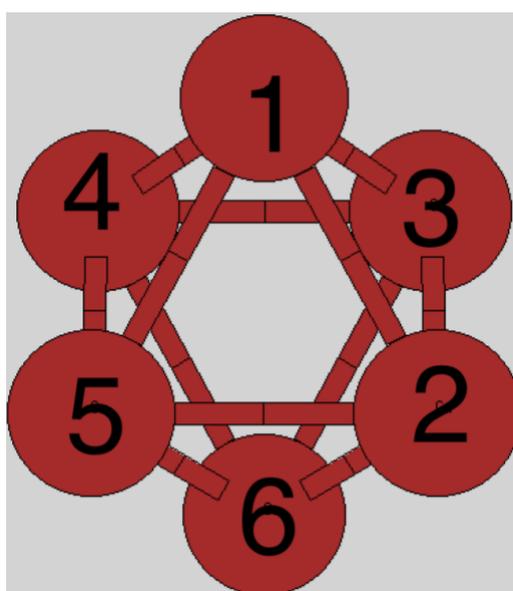


Figura A.II.2. Esquema con la nomenclatura para la geometría “Octaédrica”.

A.II.3. Geometría Tira Plana.

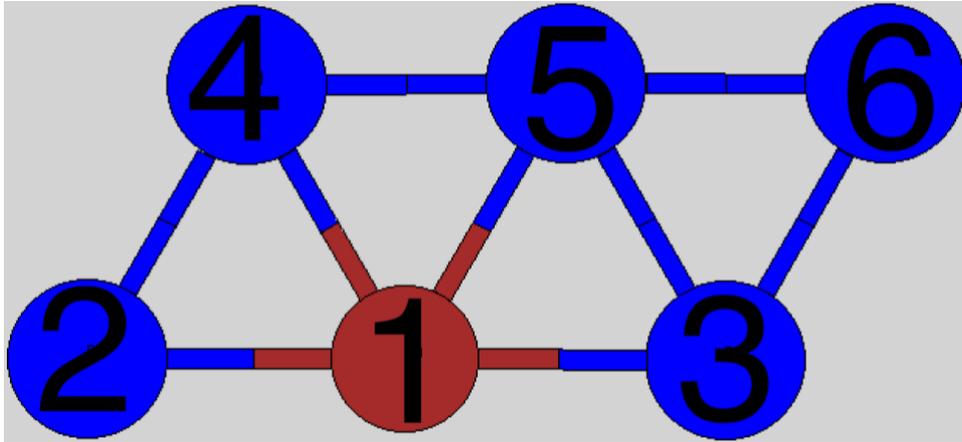


Figura A.II.3. Esquema con la nomenclatura para la geometría "Tira Plana".

A.II.4. Geometría Plana.

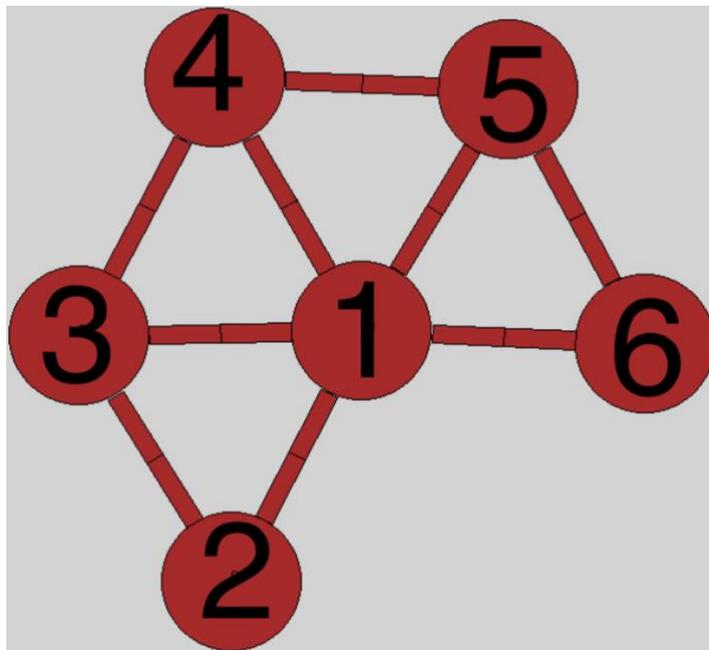


Figura A.II.4. Esquema con la nomenclatura para la geometría "Plana".

A.II.5. Geometría Triángulo Plano.

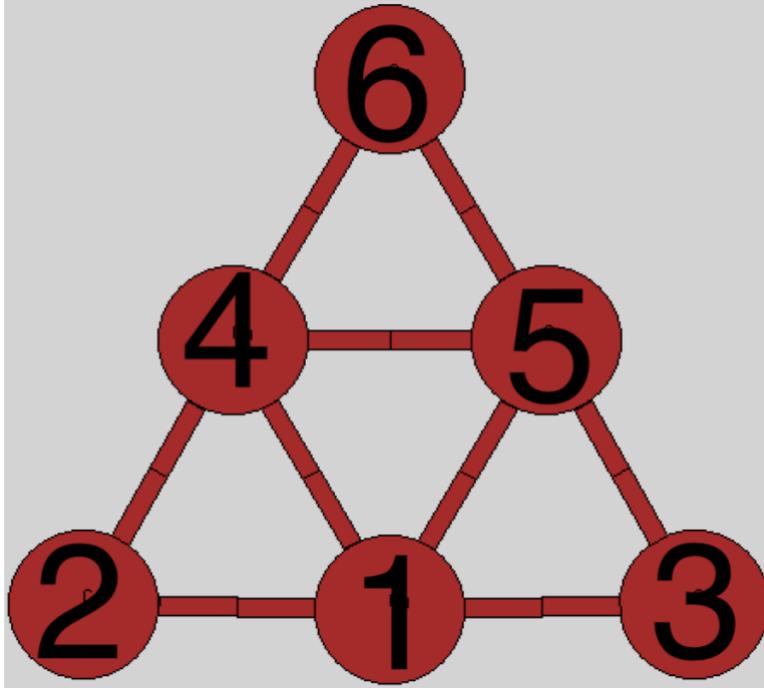


Figura A.II.5. Esquema con la nomenclatura para la geometría “Triángulo Plano”.

Anexo III. Contribución de Van der Waals en las energías de adsorción total de Hidrógeno molecular y molecular disociado.

A continuación, se exponen las contribuciones de Van der Waals a las energías de adsorción total de Hidrógeno molecular y disociado. Dicha contribución se puede entender como una corrección en la energía final de equilibrio para el estado fundamental que da el software *Quantum Espresso* para cada simulación. Por lo tanto, se tienen las siguientes tablas de valores para las contribuciones de Van der Waals:

<i>Cluster</i>	<i>Energía de adsorción de H₂ total (eV)</i>	<i>Contribución de Van der Waals (eV)</i>
<i>Cu₆H₂</i>	0,7513664183971	0,0477977697049
<i>Cu₅Pd₁H₂</i>	0,8383645838621	0,05682283740
<i>Cu₃Pd₃H₂</i>	0,8317904289288	0,0519302283785
<i>Cu₁Pd₅H₂</i>	0,7508821575902	0,03804847070
<i>Pd₆H₂</i>	0,7513664183971	0,02492822440

Tabla A.III.1. Contribución de Van der Waals para la energía de adsorción de Hidrógeno molecular total.

<i>Cluster</i>	<i>Energía de adsorción de H₂ disociado total (eV)</i>	<i>Contribución de Van der Waals (eV)</i>
<i>Cu₆H – H</i>	1,1979256551422	0,0561395592461
<i>Cu₅Pd₁H – H</i>	1,2982240639540	0,0475323225357
<i>Cu₃Pd₃H – H</i>	1,4774727372133	0,0018571777866
<i>Cu₁Pd₅H – H</i>	0,9699391931499	0,0602245340334
<i>Pd₆H – H</i>	1,1178967159904	0,0626136946138

Tabla A.III.2. Contribución de Van der Waals para la energía de adsorción de Hidrógeno molecular disociado total.

Anexo IV. Isómeros: Aleaciones de Cobre – Paladio, aleaciones + H_2 y aleaciones + ($H - H$).

En esta sección se presentan los distintos isómeros encontrados para las distintas aleaciones libres, las aleaciones más Hidrógeno molecular y las aleaciones más Hidrógeno molecular disociado.

A.IV.1. Aleaciones de Cobre – Paladio.

A.IV.1.1. Cluster de Cu_6 .

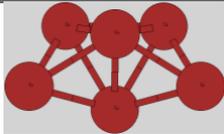
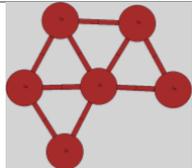
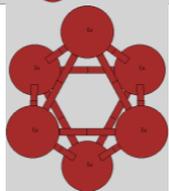
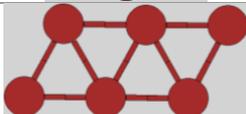
<i>Geometría final del cluster</i>	<i>Energía de equilibrio (eV)</i>	<i>Energía cohesiva por átomo (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
	-39697,274473485	1,81544616983471	0
	-39697,214563260	1,80546113238112	0
	-39696,885678015	1,75064692482071	2
	-39696,329004182	1,65786795266952	0

Tabla A.IV.1. Isómeros encontrados para el Cu_6 .

A.IV.1.2. Cluster de Cu_5Pd_1 .

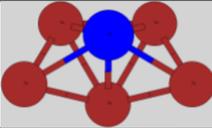
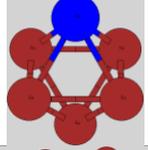
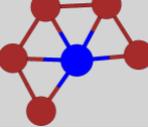
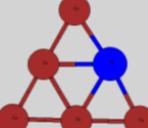
<i>Geometría final del cluster</i>	<i>Energía de equilibrio (eV)</i>	<i>Energía cohesiva por átomo (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
	-37584,091837499	1,894475881	1
	-37583,730799099	1,834302814	3
	-37583,574808271	1,808304343	1
	-37583,572333410	1,807891866	1

Tabla A.IV.2. Isómeros encontrados para el Cu_5Pd_1 .**A.IV.1.3. Cluster de Cu_3Pd_3 .**

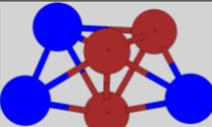
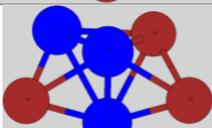
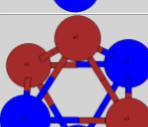
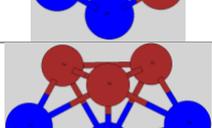
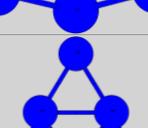
<i>Geometría final del cluster</i>	<i>Energía de equilibrio (eV)</i>	<i>Energía cohesiva por átomo (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
	-33357,200817359	1,964910608	1
	-33357,196456590	1,964183813	1
	-33357,159474769	1,958020176	1
	-33357,116901282	1,950924595	1
	-33355,774564792	1,727201847	1

Tabla A.IV.3. Isómeros encontrados para el Cu_3Pd_3 .

A.IV.1.4. Cluster de Cu_1Pd_5 .

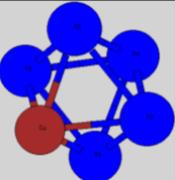
<i>Geometría final del cluster</i>	<i>Energía de equilibrio (eV)</i>	<i>Energía cohesiva por átomo (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
	-29130,153673603	2,009324732	1

Tabla A.IV.4. Isómeros encontrados para el Cu_1Pd_5 .

A.IV.1.5. Cluster de Pd_6 .

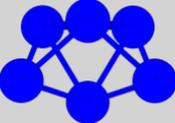
<i>Geometría final del cluster</i>	<i>Energía de equilibrio (eV)</i>	<i>Energía de cohesiva por átomo (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
	-27016,0037308655	1,92713665117905	2

Tabla A.IV.5. Isómeros encontrados para el Pd_6 .

A.IV.2. Aleaciones de Cobre – Paladio + H_2 .

A.IV.2.1. Cluster de $Cu_6 + H_2$.

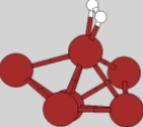
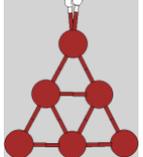
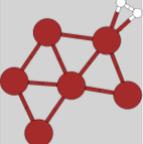
<i>Geometría final del cluster</i>	<i>Energía de equilibrio (eV)</i>	<i>Energía de adsorción de H_2 total (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
	-39729,739784099	0,5539021617224	0
	-39729,376722720	0,1908407824303	0
	-39729,330053222	0,1441712842861	0

Tabla A.IV.6. Isómeros encontrados para el $Cu_6 + H_2$.

A.IV.2.2. Cluster de $Cu_5Pd_1 + H_2$.

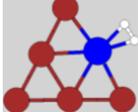
<i>Geometría final del cluster</i>	<i>Energía de equilibrio (eV)</i>	<i>Energía de adsorción de H_2 total (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
	-37616,589796920	0,7632543902728	1
	-37615,976592438	0,1500499077738	1

Tabla A.IV.7. Isómeros encontrados para el $Cu_5Pd_1 + H_2$.**A.IV.2.3. Cluster de $Cu_3Pd_3 + H_2$.**

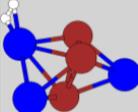
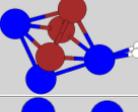
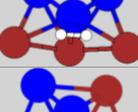
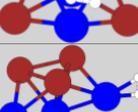
<i>Geometría final del cluster</i>	<i>Energía de equilibrio (eV)</i>	<i>Energía de adsorción de H_2 total (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
	-33389,822487652	0.8873841698	1
	-33389,800597093	0,7979608212481	1
	-33389,776373131	0,7737368595335	1
	-33389,749535247	0,7468989751796	1
	-33389,571930004	0,5692937328276	1

Tabla A.IV.8. Isómeros encontrados para el $Cu_3Pd_3 + H_2$.**A.IV.2.4. Cluster de $Cu_1Pd_5 + H_2$.**

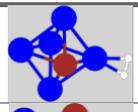
<i>Geometría final del cluster</i>	<i>Energía de equilibrio (eV)</i>	<i>Energía de adsorción de H_2 total (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
	-29162,638726598	0,7507372569053	1
	-29162,635352424	0,7473630832428	1

Tabla A.IV.9. Isómeros encontrados para el $Cu_1Pd_5 + H_2$.

A.IV.2.5. Cluster de $Pd_6 + H_2$.

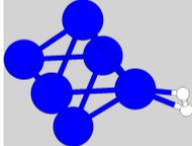
<i>Geometría final del cluster</i>	<i>Energía de equilibrio (eV)</i>	<i>Energía de adsorción de H_2 total (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
	-27048,690465689	0,6891146462367	0

Tabla A.IV.10. Isómeros encontrados para el $Pd_6 + H_2$.

A.IV.3. Aleaciones de Cobre – Paladio + ($H - H$).

A.IV.3.1. Cluster de $Cu_6 + (H - H)$.

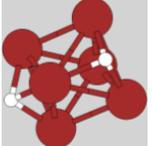
<i>Geometría final del cluster</i>	<i>Energía de equilibrio (eV)</i>	<i>Energía de adsorción de H_2 disociado total (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
	-39730,379555941	1,1936740037490	0
	-39730,170392407	0,9845104699052	0

Tabla A.IV.11. Isómeros encontrados para el $Cu_6 + (H - H)$.

A.IV.3.2. Cluster de $Cu_5Pd_1 + (H - H)$.

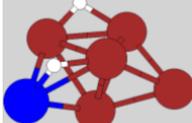
<i>Geometría final del cluster</i>	<i>Energía de equilibrio (eV)</i>	<i>Energía de adsorción de H_2 disociado total (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
	-37617,124627470	1,2980849402447	1

Tabla A.IV.12. Isómeros encontrados para el $Cu_5Pd_1 + (H - H)$.

A.IV.3.3. Cluster de $Cu_3Pd_3 + (H - H)$.

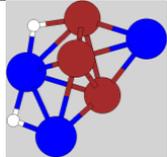
<i>Geometría final del cluster</i>	<i>Energía de equilibrio (eV)</i>	<i>Energía de adsorción de H_2 disociado total (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
	-33390,412265843	1,4096295714990	1

Tabla A.IV.13. Isómeros encontrados para el $Cu_3Pd_3 + (H - H)$.**A.IV.3.4. Cluster de $Cu_1Pd_5 + (H - H)$.**

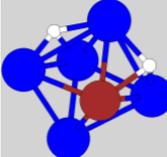
<i>Geometría final del cluster</i>	<i>Energía de equilibrio (eV)</i>	<i>Energía de adsorción de H_2 disociado total (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
	-29162,710690066	0,8227007246387	1

Tabla A.IV.14. Isómeros encontrados para el $Cu_1Pd_5 + (H - H)$.**A.IV.3.5. Cluster de $Pd_6 + (H - H)$.**

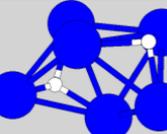
<i>Geometría final del cluster</i>	<i>Energía de equilibrio (eV)</i>	<i>Energía de adsorción de H_2 disociado total (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
	-27048,845669669	0,8443186264522	0

Tabla A.IV.15. Isómeros encontrados para el $Pd_6 + (H - H)$.

Anexo V. Estados fundamentales para las Aleaciones de Cobre – Paladio, aleaciones + H_2 y aleaciones + ($H - H$).

En este anexo se presentan los valores de la energía mínima de equilibrio obtenida a través de los correspondientes cálculos de relajación con *Quantum Espresso*, para las aleaciones de Cobre – Paladio, aleaciones más Hidrógeno molecular y aleaciones más Hidrógeno molecular disociado.

A.V.1. Aleaciones de Cobre – Paladio.

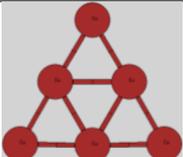
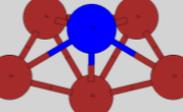
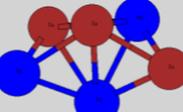
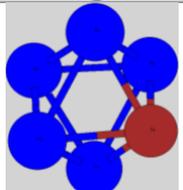
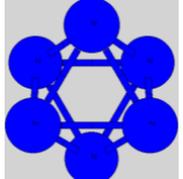
<i>Geometría final del cluster</i>	<i>Energía de equilibrio (eV)</i>	<i>Energía cohesiva por átomo (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
	-39697,451595815	1,8450	2
	-37584,092256407	1,8945	1
	-33357,268350149	1,9762	1
	-29130,153703219	2,0093	1
	-27016,267064920	1,9710	2

Tabla A.V.1. Estados fundamentales para las aleaciones de Cobre – Paladio.

A.V.2. Aleaciones de Cobre – Paladio más Hidrógeno molecular.

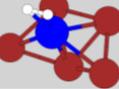
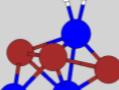
<i>Geometría final del cluster</i>	<i>Energía de equilibrio (eV)</i>	<i>Energía de adsorción de H_2 total (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
	-39729,740034621	0,5542	0
	-37616,664907114	0,8384	1
	-33389,834426701	0,8318	1
	-29162,638871499	0,7509	1
	-27048,752717461	0,7514	2

Tabla A.V.2. Estados fundamentales para las aleaciones de Cobre – Paladio más Hidrógeno molecular.

A.V.3. Aleaciones de Cobre – Paladio más Hidrógeno molecular disociado.

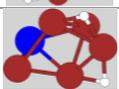
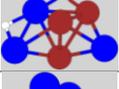
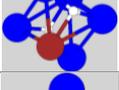
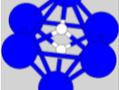
<i>Geometría final del cluster</i>	<i>Energía de equilibrio (eV)</i>	<i>Energía de adsorción de H_2 disociado total (eV)</i>	<i>Momento magnético (μ_B)</i>
	-39730,383807593	1,1979	0
	-37617,124766594	1,2982	1
	-33390,412576219	1,4099	1
	-29162,857928534	0,9699	1
	-27049,119247758	1,1178	0

Tabla A.V.3. Estados fundamentales para las aleaciones de Cobre – Paladio más Hidrógeno molecular disociado.

Bibliografía

- [1] James A. Schwarz, Cristian I. Contescu, Karol Putyera, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, CRC Press, 2004.
- [2] B.S. Murty, P. Shankar, Baldev Raj, B. B. Rath and James Murday. *Textbook of nanoscience and nanotechnology*. Universities Press (India) Private Limited 2013.
- [3] Jackie Y. Ying, *The era of nanotechnology: Functionalization and application of nanostructured materials*, Nanotoday, Volume 3, Number 5 – 6, Oct – Dec 2008.
- [4] G. A. Mansoori, “An Introduction to Nanoscience & Nanotechnology” *Ch.1, pp.1-20 “Nanoscience and plant – Soil Systems”*, M. Ghorbanpour, K. Manika, A. Varma (Ed’s), Springer Soil Biology Series, Vol. 48, 2017.
- [5] Vuk Uskoković, *Entering the Era of Nanoscience: Time to Be So Small*, J. Biomed. Nanotechnol., 2013 September; 9(9): 1441 – 1470.
- [6] Wolfgang Demtröder. *Molecular Physics*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2005.
- [7] Julio A. Alonso, *Structure and Properties of Atomic Nanoclusters*, Imperial College Press, 2005.
- [8] Michael U. Niemann, Sessa S. Srinivasan, Ayala R. Phani, Ashok Kumar, D. Yogi Goswami, and Elias K. Stefanakos, *Nanomaterials for Hydrogen Storage Applications: A Review*, Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials Volume 2008, Article ID 950967, 9 pages.
- [9] KAN Hongmin, SUN Miao, ZHANG Ning, WANG Xiaoyang, LONG Haibo, *Nanomaterials for hydrogen storage*, Applied Mechanics and Materials Vols 587-589 (2014) pp 216-219.
- [10] Andreas Züttel, *Materials for Hydrogen Storage*, Materialstoday September 2003 (24 – 33).

- [11] Robert A. Varin, Tomasz Czujko, Zbigniew S. Wronski, *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*, Springer.
- [12] Mieczyslaw Jurczyk, *Handbook of Nanomaterials for Hydrogen Storage*, Pan Stanford Publishing.
- [13] Ved Prakash Sharma, Utkarsh Sharma, Mahadev Chattopadhyay, V. N. Shukla, *Advance Applications of Nanomaterials: A Review*, Materials Today: Proceedings 5 (2018) 6376–6380.
- [14] M. Conte, P.P. Prosini, S. Passerini, *Overview of energy/Hydrogen storage: state-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials*, Materials Science and Engineering B108 (2004) 2–8.
- [15] Prabhukhot Prachi R., Wagh Mahesh M., Gangal Aneesh C., *A Review on Solid State Hydrogen Storage Material*, Advances in Energy and Power 4(2): 11-22, 2016.
- [16] Andreas Züttel, *Hydrogen storage methods*, Naturwissenschaften (2004) 91:157–172.
- [17] George E. Froudakis, *Hydrogen storage in nanotubes and nanostructures*, Materialstoday July - August 2011 (324 – 328).
- [18] F. Lamari Darkrim, P. Malbrunot, G.P. Tartaglia, *Review of Hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes*, International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002) 193–202.
- [19] VJ Mohanraj and Y Chen, *Nanoparticles – A Review*, Tropical Journal of Pharmaceutical Research, June 2006; 5 (1): 561-573.
- [20] Fernando Gómez Villarraga, *Nanopartículas Metálicas y sus Aplicaciones*.

- [21] Xavier Enrique Guerrero Dib, Ubaldo Ortiz Méndez, Selene Sepúlveda Guzmán, Domingo Ferrer-Luppi, Miguel José Yacamán, *Síntesis y propiedades de nanopartículas monometálicas y bimetálicas oro-plata*, Ingenierías, octubre-diciembre 2009, Vol. XII, No. 45 (72,78).
- [22] M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Lermé, L. Arnaud, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, and M. Broyer, *Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters*, Physical Review B 67, 155409 (2003).
- [23] Moussab Harb, Franck Rabilloud and Daniel Simon, *Structural, electronic, magnetic and optical properties of icosahedral silver-nickel nanoclusters*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, 4246–4254.
- [24] Adriana Zaleska-Medynska, Martyna Marchelek, Magdalena Diak, Ewelina Grabowska, *Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties*, Advances in Colloid and Interface Science 229 (2016) 80–107.
- [25] Gaurav Sharma, Amit Kumar, Shweta Sharma, Mu. Naushad, Ram Prakash Dwivedi, Zeid A. Alothman, Genene Tessema Mola, *Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review*, Journal of King Saud University – Science 31 (2019) 257–269.
- [26] Alexandra Marcela Landry, *Bimetallic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis*, University of California.
- [27] Antonio Aguilar-Tapia, Rodolfo Zanella, *Las nanopartículas bimetálicas y algunas de sus aplicaciones*, Mundo Nano 10(19), 72–92, julio-diciembre 2017.
- [28] Minmin Hu, Douglas P. Linder, Marco Buongiorno Nardelli, and Alberto Striolo, *Hydrogen Adsorption on Platinum-Gold Bimetallic Nanoparticles: A Density Functional Theory Study*, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 15050–15060.
- [29] Anthony J. Lachawiec, Jr., Gongshin Qi, and Ralph T. Yang, *Hydrogen Storage in Nanostructured Carbons by Spillover: Bridge-Building Enhancement*, Langmuir 2005, 21, 11418-11424.

- [30] Angela D. Lueking, Ralph T. Yang, *Hydrogen spillover to enhance hydrogen storage—study of the effect of carbon physicochemical properties*, Applied Catalysis A: General 265 (2004) 259–268.
- [31] Suresh K. Konda and Aicheng Chen, *Palladium based nanomaterials for enhanced hydrogen spillover and storage*, Materials Today Volume 19, Number 2 March 2016.
- [32] Renju Zacharia, Keun Young Kim, A.K.M. Fazle Kibria, Kee Suk Nahm, *Enhancement of hydrogen storage capacity of carbon nanotubes via spill-over from vanadium and palladium nanoparticles*, Chemical Physics Letters 412 (2005) 369–375.
- [33] Kieron Burke and Lucas Wagner, *Basics of DFT*, Departments of Physics and Chemistry, University of California, Irvine, CA 92697, USA.
- [34] David S. Sholl, Janice A. Steckel, *Density Functional Theory: A practical Introduction*, Wiley.
- [35] R.O. Jones, *The density functional formalism, its applications and prospects*, Rev. Mod. Phys., Vol. 61, No. 3, July 1989.
- [36] P. Hohenberg and W. Kohn. *Inhomogeneous electron gas*. Physical Review Letters, Vol. 136, 1964.
- [37] W. Kohn and L.J. Sham. *Self-Consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical Review Letters, Vol. 140, 1965.
- [38] S. Lundqvist and N.H. March. *Theory of the inhomogeneous electron gas*. Springer Science + Business Media New York 1983.
- [39] M. Levy, *Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem*, Proc. Nat. Acad., 76, (1979).

- [40] E. H. Lieb, *Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules*, Int. J. Quantum Chem. 24, (1982).
- [41] Feliciano Giustino, *Materials modelling using Density Functional Theory* (Oxford University press, 2014).
- [42] Charles Kittel, *Introduction to solid state physics*, John Wiley and Sons, Inc. (2005).
- [43] Michael P. Marder, *Condensed Matter Physics* (John Wiley y sons Inc., 2000).
- [44] C. Fiolhais F. Nogueira M. Marques, *A Primer in Density Functional Theory*, Springer (2002).
- [45] Martin, R. M. (2004). *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge University press.
- [46] Eduardo Menendez, *Introducción a Quantum Espresso*, GNM, Universidad de Chile.
- [47] <https://www.csuc.cat/es/software/quantum-espresso>
- [48] https://alhambra.ugr.es/index.php?page=aplicaciones/aplicaciones_detalle&id_app=87&nombre=Quantum%20Espresso&modo=alfabético&ver_mas
- [49] <https://www.quantum-espresso.org>
- [50] <https://jp-minerals.org/vesta/en/>

- [51] Shobhana Narasimhan, *How to Do Simple Calculations With Quantum Espresso*, Theoretical Sciences Unit JNCASR, Bangalore.
- [52] N. T. Hung, *First Principles Workshop An introduction and hands-on tutorial with the Quantum Espresso*, A. R. T. Nugraha and R. Saito group.
- [53] J. Phys.: Condens. Matter 21, 395502 (2009).
- [54] J. Phys.: Condens. Matter 29, 465901 (2017).
- [55] Shobhana Narasimhan, *The "Self Consistent Field" (SCF) Loop and Some Relevant Input Parameters for Quantum-Espresso*, Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Bangalore, India.
- [56] Shobhana Narasimhan, *Pseudopotentials*, Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Bangalore, India.
- [57] Shobhana Narasimhan, *"k-points" or Brillouin Zone Sums in Electronic Structure Calculations*, Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Bangalore, India.
- [58] Alejandra Granja-DelRío, Julio A. Alonso, María 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.
- [59] I. Cabria, A. Granja-DelRío, 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.
- [60] 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.

- [61] 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.
- [62] D.P. Woodruff (Eds.), *Atomic Clusters from Gas Phase to Deposited*, Elsevier Science (2007), Chapter 6.
- [63] Irene Yarovsky & Alexander Goldberg (2005) *DFT study of Hydrogen adsorption on Al₁₃ clusters*, Molecular Simulation, 31:6-7, 475-48.
- [64] P. L. Rodríguez-Kessler, P. Alonso-Dávila, P. Navarro-Santos, J. A. Morato-Márquez, F. Ortiz-Chi, and A. R. Rodríguez-Domínguez, *Hydrogen Chemisorption on Pd-Doped Copper Clusters*, The Journal of Physical Chemistry C 2019 123 (25), 15834-15840.
- [65] Alejandra Granja del Río, Roy L. Johnston, *DFT – Based Global Optimization of Sub – nanometre Ni – Pd Clusters*, The Journal of Physical Chemistry, 2019.
- [66] Shuangxiu Ma, Shunxin Fei, Liang Huang, Robert C. Forrey, and Hansong Cheng, *Tuning the Catalytic Activity of PdxNiy (x + y = 6) Bimetallic Clusters for Hydrogen Dissociative Chemisorption and Desorption*, ACS Omega 2019 4 (7), 12498-12504.
- [67] Kevin García Díez, Julio Fernández Fernández, Julio A. Alonso and María J. López, *Theoretical study of the adsorption of Hydrogen on Cobalt clusters*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 21163.
- [68] Alejandra Granja-Del Río, Julio A. Alonso, María 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.

- [69] Eva M. Fernández, José M. Soler, Ignacio L. Garzón, Luis C. Balbás, *Trends in the Structure and Bonding of Noble Metal Clusters*, Physical Review B 70, 165403 (2004).