



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Física

**Estudio de adsorción de hidrógeno en fullerenos dopados con metales  
de transición.**

*Autora: Sandra Espina Pardo*

*Tutoras: María José López Santodomingo y Estefanía Germán*



# Índice general

Capítulos	Página
Resumen	7
Abstract	9
<b>1. Motivación</b>	<b>11</b>
1.1. Historia . . . . .	11
1.2. Almacenamiento de la Energía . . . . .	12
1.3. Hidrógeno . . . . .	13
1.3.1. Generación del Hidrógeno . . . . .	13
1.3.2. Almacenamiento de Hidrógeno . . . . .	13
1.3.3. Aplicaciones . . . . .	15
1.4. Nanopartículas Metálicas . . . . .	16
<b>2. Teoría Funcional de la Densidad</b>	<b>19</b>
2.1. Bases de la DFT . . . . .	20
2.1.1. La Ecuación de Schrödinger. . . . .	20
2.1.2. Aproximación de Oppenheimer . . . . .	21
2.2. Desarrollo de la DFT . . . . .	23
2.3. Funcional de Intercambio y Correlación. . . . .	27
2.4. Pseudopotenciales . . . . .	28
2.5. Pseudofunciones de onda . . . . .	29
2.6. Posiciones finales . . . . .	29
<b>3. Metodología</b>	<b>31</b>
3.1. Quantum Espresso . . . . .	31
3.2. Parámetros utilizados . . . . .	32
<b>4. Resultados y Análisis de Resultados</b>	<b>35</b>
4.1. Configuraciones estables. . . . .	36
4.1.1. Sistemas $V_nC_{60}$ . . . . .	39
4.1.2. Sistemas $V_nC_{60}H_2$ . . . . .	43

---

4.1.3. Sistemas $V_nC_{60}2H$ . . . . .	47
4.2. Distribución de carga. . . . .	50
4.3. Formación de enlace. . . . .	52
4.4. Densidad de espín . . . . .	54
<b>5. Conclusiones</b>	<b>57</b>
<b>Anexo</b>	<b>59</b>
5.1. Sistemas $V_nC_{60}$ . . . . .	59
5.2. Sistemas $V_nC_{60}H_2$ . . . . .	66
5.3. Sistemas $V_nC_{60}2H$ . . . . .	72
<b>Bibliografía</b>	<b>77</b>

# Lista de Tablas y Figuras

4.1. Datos de las configuraciones estables de $V_nC_{60}$ .	39
4.2. Geometrías de las configuraciones estables de $V_nC_{60}$ .	40
4.3. Geometrías de las configuraciones finales de dos decoraciones del sistema $V_2C_{60}$ .	42
4.4. Geometrías de las configuraciones estables de $V_nC_{60}H_2$ .	44
4.5. Datos de las configuraciones estables de $V_nC_{60}H_2$ .	45
4.6. Datos de las configuraciones estables de $V_nC_{60}2H$ .	47
4.7. Geometrías de las configuraciones estables de $V_nC_{60}2H$ .	48
4.8. Diferencia de la densidad de carga de electrones entre el complejo catiónico $V_nC_{60}^+$ y el complejo neutro $V_nC_{60}$ con la misma estructura geométrica que el complejo catiónico correspondiente, para $n = 1, 2$ .	51
4.9. Diferencia del incremento de la densidad de carga de electrones entre el complejo $V_nC_{60}H_2^+$ y los complejos $V_nC_{60}^+$ y $H_2$ , o entre el complejo $V_nC_{60}2H^+$ y los complejos $V_nC_{60}^+$ y $2H$ , para $n = 1, 2$ .	53
4.10. Distribución de las diferencias entre las densidades de espín up y espín down.	55
5.1. Configuraciones $V_1C_{60}$ .	60
5.2. Configuraciones $V_2C_{60}$ .	61
5.3. Configuraciones $V_3C_{60}$ .	62
5.4. Configuraciones $V_4C_{60}$ .	63
5.5. Configuraciones $V_5C_{60}$ .	64
5.6. Configuraciones $V_6C_{60}$ .	65
5.7. Configuraciones $V_1C_{60}H_2$ .	66
5.8. Configuraciones $V_2C_{60}H_2$ .	67
5.9. Configuraciones $V_3C_{60}H_2$ .	68
5.10. Configuraciones $V_4C_{60}H_2$ .	69
5.11. Configuraciones $V_5C_{60}H_2$ .	70
5.12. Configuraciones $V_6C_{60}H_2$ .	71
5.13. Configuraciones $V_2C_{60}2H$ .	72
5.14. Configuraciones $V_3C_{60}2H$ .	73
5.15. Configuraciones $V_4C_{60}2H$ .	74

5.16. Configuraciones $V_5C_{60}2H$ . . . . .	75
5.17. Configuraciones $V_6C_{60}2H$ . . . . .	76

# Resumen

Dos de los principales problemas a los que la sociedad se enfrenta hoy en día es el cambio climático y el suministro limitado de combustibles fósiles. Con una población mundial y un nivel de vida que no hacen más que crecer, el suministro de energía limpia y sostenible es ya una necesidad. Sin embargo, la intermitencia de las energías renovables hace que sea necesaria la búsqueda de nuevos y mejores métodos de almacenamiento de energía.

Una de las soluciones más recientemente estudiadas es el uso del hidrógeno, ya que es el elemento más abundante del universo, contiene la mayor densidad de energía por unidad de masa y se quema limpiamente, produciendo únicamente agua. Aunque hay diversas formas de almacenar el hidrógeno, una de las más estudiadas actualmente es la adsorción del hidrógeno en materiales sólidos, como materiales de carbono o hidruros metálicos.

Diferentes experimentos han confirmado que los materiales carbonos porosos, entre los que se encuentra el fullereno, son una buena opción a considerar. Aunque su capacidad de almacenamiento es superior a la de otros sólidos, no es suficiente para conseguir un resultado satisfactorio. Una serie de estudios indican que el dopaje de los fullerenos con ciertos metales alcalinos y de transición podría ser una buena estrategia para aumentar la adsorción de hidrógeno.

El objetivo de este Trabajo de Fin de Grado es estudiar la adsorción del hidrógeno en fullerenos dopados con átomos de vanadio. Se compararán los resultados obtenidos con un estudio análogo llamado “Reactivity of Cobal-Fullerene Complexes towards Deuterium” [14], realizado en colaboración por la Universidad de Valladolid y la Universidad de Leuven, en el que se utiliza cobalto como metal de transición.

El trabajo realizado me ha permitido poner en práctica los conocimientos adquiridos en el Grado en Física, además de ampliarlos. Particularmente, cabe mencionar la relevancia que han tenido las asignaturas de “Física Cuántica”, “Física del Estado Sólido”, “Física Computacional” y “Electromagnetismo” en el entendimiento de los conceptos y los procesos necesarios para la realización de este estudio. Asimismo, durante el desarrollo de este trabajo he aprendido un formalismo nuevo llamado Teoría Funcional de la Densidad y su implantación en un código concreto, el código Quantum ESPRESSO.

El trabajo se va a organizar de la siguiente manera:

En el primer capítulo, se hablará de la motivación que hay tras este tipo de estudios. Se plantearán los marcos histórico y social que explican la necesidad de conseguir un método de almacenar la energía, y las distintas opciones que hay actualmente para almacenarla. Se explicarán también la generación, el almacenamiento y las aplicaciones del hidrógeno. Finalmente, se expondrán las propiedades de las nanopartículas para justificar su uso.

En el segundo capítulo, se realizará una introducción a la teoría en la que se basan los cálculos realizados durante el trabajo, la Teoría Funcional de la Densidad. Se explicarán sus bases, las cuales son la ecuación de Schrödinger y la aproximación de Oppenheimer, y su desarrollo dentro del marco de la teoría cuántica no relativista. Se justificarán y explicarán los pasos del cálculo para la obtención de la configuración de equilibrio del sistema a tratar.

En el capítulo tres se hará un breve resumen sobre el código utilizado durante el trabajo para realizar todas las simulaciones, el Quantum ESPRESSO, y se indicará el significado de los parámetros iniciales que se han tenido que tener en cuenta.

En el capítulo cuatro se añadirán los resultados obtenidos en las simulaciones, y las explicaciones sobre los resultados. Primero se darán las configuraciones estables obtenidas para los sistemas  $V_nC_{60}$ ,  $V_nC_{60}H_2$  y  $V_nC_{60}2H$ , con  $n = 1, \dots, 6$ . Tras esto, se estudiarán las distribuciones de carga de las configuraciones estables y los tipos de enlace entre el hidrógeno y el vanadio para los sistemas con uno y dos vanadios. Finalmente, se plantearán los resultados obtenidos al estudiar las densidades de espín de los sistemas con uno y dos vanadios, tanto con hidrógeno como sin hidrógeno.

En el capítulo cinco, para finalizar, aparecerán las conclusiones obtenidas.

Se añadirá por último un apéndice con las configuraciones estudiadas más relevantes. No se han podido incluir todas ya que se han estudiado 220 configuraciones.

# Abstract

Nowadays, two of the main problems society has to face are climate change and the limited supply of fossil fuels. With a rapidly growing world population and the improvement of living conditions, clean and sustainable energy supply is a necessity. However, the intermittency of renewable energies makes it necessary to search for new and better methods of energy storage.

One of the most recently studied solutions is the use of hydrogen, since it is the most abundant element in the universe, contains the highest energy density per unit mass and burns cleanly, producing only water and heat. Although there are various forms of hydrogen storage, one of the most currently studied form is the adsorption of hydrogen in solid materials, such as carbon materials or metal hydrides.

Different experiments have confirmed that porous carbons, including fullerene, are a good option to consider. Although its storage capacity is superior to that of other solids, it is not sufficient to achieve a satisfactory result. A series of studies indicates that doping fullerenes with certain alkali and transition metals could be a good strategy to increase hydrogen adsorption.

The objective of this Final Degree Project is to study hydrogen adsorption in fullerenes doped with vanadium atoms. The results obtained will be compared with an analogous study called “ Reactivity of cobalt-fullerene complexes towards deuterium ” [14], carried out in collaboration with the University of Valladolid and the University of Leuven, in which cobalt is the transition metal considered to dope fullerenes.

The work done has allowed me to put into practice the knowledge acquired during these years as a student of the Physics Degree, in addition to increasing them. In particular, it is worth mentioning the relevance that the subjects of “ Quantum Physics ”, “ Solid State Physics ”, “Computational Physics” and “ Electromagnetism ” have had in understanding the concepts and processes necessary to carry out this study. Also, during the development of this study I have learned a new formalism called Density Functional Theory and its implementation in a specific code, the Quantum ESPRESSO code.

The study will be organized as follows:

In the first chapter, the motivation behind this type of study will be discussed. The historical and social frameworks that explain the need for a method of storing energy, and the different options that currently exist for storing it, will be considered. The generation, storage and applications of hydrogen will also be explained. Finally, the properties of the nanoparticles will be exposed to justify their use.

The second chapter will be an introduction about the theory on which the calculations made during the study are based, the Functional Theory of Density. Its bases, which are the Schrödinger equation and the Oppenheimer approximation, and its development within the framework of non-relativistic quantum theory will be explained. The main calculation steps to obtain the equilibrium configuration of any system will be summarized.

Chapter three will give a brief summary of the code used during the work to carry out all the simulations, the Quantum ESPRESSO, and will indicate the meaning of the initial parameters that have been taken into account.

In the fourth chapter, the results obtained in the simulations will be enumerated and explained. The stable configurations obtained for the systems  $V_nC_{60}$ ,  $V_nC_{60}H_2$  and  $V_nC_{60}2H$  will be given first, with  $n = 1, \dots, 6$ . After this, the charge distributions of the stable configurations and the types of bonds between hydrogen and vanadium will be studied for systems with one and two vanadiums. Finally, the results obtained by studying the spin densities of the systems with one and two vanadiums, both with hydrogen and without hydrogen, will be discussed.

Finally, in chapter five, the conclusions will be included.

In the end, an appendix with the most relevant studied configurations will be added. Not all of them could be included since I have studied 220 different configurations.

# Capítulo 1

## Motivación

### 1.1. Historia

La nanotecnología es la ciencia que se dedica al diseño y manipulación de la materia a nivel atómico o molecular. Desde el siglo pasado, ha experimentado un gran desarrollo, posibilitando un gran número de avances en muchos ámbitos de la vida, desde la medicina a la industria.

El primero en hacer referencia a las posibilidades de la nanotecnología y la nanociencia fue Richard Feynman, premio Nobel de Física en 1965, con el discurso titulado con la famosa frase "There's Plenty of Room at the Bottom" (en el fondo hay espacio de sobra) en 1959. El surgimiento de la nanotecnología como tal no ocurrió hasta la década de 1980, debido al desarrollo y aplicación de las técnicas de haces moleculares a la producción de agregados atómicos y moleculares. Podemos resaltar el impulso científico tanto teórico como experimental llevado a cabo por el ingeniero estadounidense Kim Eric Drexler. Tras esto, el fullereno fue descubierto en el año 1985 por Harry Kroto, Richard Smalley y Robert Curl, quienes ganaron en conjunto el Premio Nobel de Química del año 1996. Los fullerenos son moléculas compuestas por átomos de carbono colocados formando hexágonos y pentágonos de la siguiente manera:

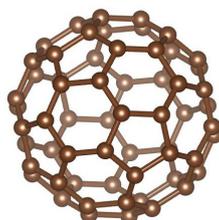


Figura 1.1: Fullereno.

A principios de la década de los 2000, el interés científico, político y comercial por la tecnología aumentó. Se comenzaron a vender productos basados en los avances de la nanotecnología, lo cual impulsó el apoyo y la financiación de esta rama de la ciencia por parte de distintos gobiernos y empresas. Hoy en día, la nanotecnología tiene mucha importancia y sigue experimentando un gran crecimiento.

En la actualidad, con una población mundial en crecimiento y un nivel de vida que no hace más que crecer en la mayoría de los países desarrollados, alguno de los principales problemas a los que nos enfrentamos son el cambio climático y el suministro limitado de combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural [9]. La sociedad global se ha vuelto fuertemente dependiente de estos últimos, que se usan como fuente de energía para automóviles, fábricas, etcétera, y que son perjudiciales para el medio ambiente, ya que son los culpables del aumento del  $\text{CO}_2$  en la atmósfera terrestre. La demanda de energía limpia y sostenible nunca ha sido mayor, por lo que se está potenciando el uso de energías renovables para el suministro de energía. Aunque los precios de ciertas energías renovables tales como la solar o la eólica han disminuido considerablemente, es necesario tener en cuenta de que estos recursos son intermitentes, ya que no se puede disponer de ellos siempre que se quiera. Por tanto, aunque haya que intentar usar energías renovables en la medida de lo posible, esto disminuye la flexibilidad a la hora de disponer de la energía cuando se necesite.

## 1.2. Almacenamiento de la Energía

Debido a lo anterior, el almacenamiento de energía a gran escala tiene una gran importancia para poder conseguir reducir nuestra dependencia de los combustibles fósiles y mantener nuestro ritmo de vida.

Hay distintos métodos cuyo objetivo es el almacenamiento de energía, los cuales se dividen en dos grandes tipos: los métodos físicos y los métodos químicos[12]. Entre los métodos físicos se incluyen el almacenamiento de energía de aire comprimido, el almacenamiento de energía hidroeléctrica bombeada, el almacenamiento térmico, etc. Su aplicación está restringida por el número limitado de lugares adecuados en los que se pueden llevar a cabo. El almacenamiento químico incluye las baterías, las baterías de flujo, etcétera.

Otra solución consiste en el uso del hidrógeno, ya que es el elemento más abundante del universo, contiene la mayor densidad de energía por unidad de masa y se quema limpiamente, produciendo únicamente agua. Por unidad de masa, el hidrógeno tiene una densidad de energía tres veces mayor que la de la gasolina, de  $142\text{MJ/kg}$  frente a  $46\text{MJ/kg}$ .

El hidrógeno presenta ciertos beneficios ante las baterías convencionales, ya que su al-

macenamiento es más barato y seguro, no contamina, y se puede transportar en grandes cantidades. Sin embargo, al ser un gas en condiciones normales, el hidrógeno presenta la dificultad de su almacenamiento a bordo de los vehículos para su uso en automoción.

Se espera que en el futuro se consiga que todos los suministros de energía provengan de la combinación del uso de energías renovables y de la producción de hidrógeno, con lo que se conseguiría una gran eficiencia y una considerable bajada de la contaminación. Este modelo económico energético alternativo al uso de combustibles fósiles en el cual la energía es almacenada como hidrógeno recibe el nombre de Economía del Hidrógeno.

## 1.3. Hidrógeno

### 1.3.1. Generación del Hidrógeno

Desafortunadamente, el hidrógeno no es una fuente de energía, sino más bien portador. No está disponible directamente en la naturaleza, por lo que hay que obtenerlo por medio de diversos procesos[9]. Se puede obtener a partir de combustibles fósiles, pero si se utilizara este método no se conseguiría ninguna mejora, pues el fin principal del almacenamiento de energía es acabar con el uso de este tipo de combustibles.

Se puede obtener de forma limpia mediante electrólisis del agua, haciendo uso de la electricidad producida con energías renovables como la solar o la eólica [1]. Así solo nos tendríamos que adecuar al momento en el que estas energías renovables estuvieran disponibles para conseguir el almacenamiento, y utilizar esta energía almacenada para momentos en los que no lo estén. Se conseguiría de esta manera energía de forma limpia y sostenible. Además, si se crea a partir de los recursos autóctonos, se potenciaría la independencia energética, una mejora de la seguridad del suministro y la promoción de las economías locales, creando nuevos puestos de trabajo.

También se pueden utilizar procesos termoquímicos, en los cuales se libera hidrógeno a partir de biomasa o hidrocarburos, mediante calor y reacciones químicas.

### 1.3.2. Almacenamiento de Hidrógeno

Vimos que el hidrógeno tiene una densidad de energía por unidad de masa de  $142\text{MJ/kg}$ , tres veces mayor que la de la gasolina,  $46\text{MJ/kg}$ . En condiciones ambientales, sin embargo, la densidad de energía por unidad de volumen es mucho más baja, es decir,  $12\text{MJ/m}^3$  frente a  $34,000\text{MJ/m}^3$ . Comprimir o licuar hidrógeno aumenta su densidad de energía volumétrica, pero no está exento de costos y riesgos significativos. Esto quiere decir que para conseguir la misma energía se necesita un volumen mucho mayor para el caso del

hidrógeno, por lo cual es necesario centrarse en desarrollar nuevos y mejores métodos de almacenamiento.

Un material utilizado para almacenar hidrógeno debe ser ligero, de bajo coste y fácilmente disponible, con capacidad para soportar las altas densidades de energía por unidad de volumen del hidrógeno, tener una activación fácil, alta reversibilidad y propiedades termodinámicas apropiadas, entre otras [1].

Actualmente hay varios modos para almacenar hidrógeno. Para hidrógeno en forma gaseosa, se emplean tanques a altas presiones, y para hidrógeno en forma líquida se utilizan tanques criogénicos [15]. Sin embargo, estas formas de almacenamiento no son adecuadas para aplicaciones comerciales, debido a su elevado coste y a la existencia de ciertos problemas de seguridad [9].

Una alternativa es la utilización de materiales sólidos para su almacenamiento, como materiales de carbono o hidruros metálicos.

Hay tres maneras principales en las que el hidrógeno puede adsorberse en los materiales [9]. Se dice que el hidrógeno es adsorbido físicamente si la energía de adsorción es menor que  $0,2 \text{ eV}$ , es decir, si hay un enlace físico débil y que requiere enfriamiento a temperaturas criogénicas para lograr una densidad de energía volumétrica útil. Se dice que la adsorción es química disociativa si la energía de adsorción es mayor que  $1 \text{ eV}$ . En este caso hay enlaces bastante fuertes entre el material y el hidrógeno, y el hidrógeno solo se liberará a altas temperaturas. Por último, se dice que la adsorción es química molecular si la energía de adsorción está entre  $0,2$  y  $1 \text{ eV}$ . La fuerza de los enlaces es un término medio de la de los dos anteriores.

Experimentos realizados en diferentes muestras de materiales porosos han demostrado que son una buena opción a considerar para almacenar hidrógeno en materiales sólidos. Varias familias de materiales porosos han sido estudiadas con este propósito, como carbonos porosos, ceolitas, clatratos, estructuras orgánicas metálicas, y polímeros orgánicos microporosos.

Centrándonos en los carbonos porosos, cabe destacar el fullereno debido a su gran superficie. Hay evidencias de que aunque su capacidad de almacenamiento es superior a la de otros sólidos, no es suficiente. Esto se debe a que el hidrógeno se adsorbe físicamente en el fullereno[3].

Sin embargo, una serie de experimentos y de estudios computacionales indican que el dopaje de materiales porosos de carbono, como grafenos o fullerenos, con ciertos metales podría ser una buena estrategia para aumentar la adsorción de hidrógeno[5]. Los

metales más utilizados en esas investigaciones son metales alcalinos y algunos metales de transición como vanadio, paladio y platino. Hay que tener cuidado con estos últimos porque ciertos experimentos y simulaciones en superficies de carbono han mostrado que los carbonos dopados con metales de transición pueden sufrir oxidación, disociaciones y agrupaciones de los metales, las cuales bajarían drásticamente la cantidad de adsorción máxima de hidrógeno. Los estudios experimentales realizados hasta la fecha no plantean ninguna respuesta clara sobre comportamiento que experimentan los metales, por lo que habrá que comprobar en cada caso particular si los metales se pueden dispersar fácilmente en el material o si tienden a agruparse formando partículas de mayor tamaño.

Aún así, teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, los sistemas formados por fullerenos y metales son buenas opciones para considerar como objeto de estudio ya que se espera que tengan mayores capacidades de almacenamiento de hidrógeno que los materiales de carbono puros. Nosotros nos vamos a centrar en este trabajo en la adsorción del hidrógeno en fullereno dopado con vanadio.

Otro aspecto a tener en cuenta es la geometría de enlace del hidrógeno, pues este se puede adsorber de forma disociativa o molecular. Varios experimentos han demostrado que el hidrógeno se une de forma disociativa al fullereno, pero no sabemos a priori cómo de adsorbe en el vanadio, por lo que es necesario estudiar las dos posibilidades.

Durante los años, se han llevado a cabo diversos estudios teóricos relacionados con la interacción del hidrógeno con la materia. La unión de estudios teóricos, experimentales y simulaciones han facilitado la búsqueda de nuevos materiales adecuados para almacenar hidrógeno. Aunque se han hecho progresos considerables, hay que seguir promoviendo este estudio para entender cómo el hidrógeno interactúa con la materia. Todavía hay un largo camino por recorrer.

### 1.3.3. Aplicaciones

Una vez que el hidrógeno está almacenado, se utilizará como fuente de energía. Una de las principales aplicaciones es la pila de combustible. Una pila de combustible es un dispositivo que convierte directamente energía química en energía eléctrica. En ella se utiliza hidrógeno ( $H_2$ ) y oxígeno ( $O_2$ ) y se obtiene agua, electricidad y calor. Ya sabemos cómo se puede obtener y almacenar el hidrógeno, y el oxígeno se encuentra disponible en la atmósfera.

Una pila de combustible está compuesta principalmente por los electrodos (ánodo y cátodo), el electrolito y un circuito externo.

En el ánodo o electrodo negativo, un catalizador, generalmente compuesto por nanopartículas de platino sobre papel, carbón o tela, separa las moléculas de hidrógeno en protones y electrones, dándose por tanto la siguiente reacción:



Tras esto, los protones  $H^+$  son conducidos hasta el cátodo y dispersados por igual sobre su superficie mediante canales grabados en el electrolito, que es una membrana que conduce únicamente iones cargados positivamente. Por ello, los electrones que se liberan de las moléculas de hidrógeno son obligados a recorrer un circuito externo, obteniendo así electricidad.

Al cátodo o electrodo positivo llegan los protones desde el electrolito, los electrones desde el circuito externo y además se introduce oxígeno, por lo que reaccionan obteniéndose como productos agua y calor. Es decir, la reacción es la siguiente:



El uso de pilas de combustible tiene diversas ventajas frente a las pilas convencionales, entre las cuales hay que destacar que tienen menor coste, son más eficientes y son más fáciles de transportar. Además, no son contaminantes, ya que las emisiones directas son únicamente agua y calor, y no tienen partes móviles, por lo que son más fiables que los motores tradicionales.

Una aplicación de las pilas de combustible es el transporte[4]. Aunque a corto plazo parece que el futuro de este va a estar dominado por el almacenamiento eléctrico de las baterías, el hidrógeno tiene varias características que hace que las pilas de combustible sean atractivas. En primer lugar, tiene una densidad de energía gravimétrica mayor que las baterías, lo que conllevaría que los vehículos tuvieran un mayor aguante que los vehículos eléctricos. En segundo lugar, su tiempo de recarga es menor [13].

Aunque las posibles aplicaciones del hidrógeno son muchas, es preferible potenciar la diversificación de las formas de energía utilizadas para no caer en la dependencia excesiva de algún recurso en particular (por ejemplo, de ciertos metales necesarios para construir las pilas de combustible).

## 1.4. Nanopartículas Metálicas

Como hemos indicado antes, se ha realizado a lo largo de los años una considerable investigación centrada en el papel que pueden desempeñar las nanoestructuras en la búsqueda

de materiales idóneos para el almacenamiento de hidrógeno. Diversos estudios han demostrado que la reducción a la nanoescala puede conducir a propiedades muy diferentes a las de los materiales a gran escala correspondientes, como por ejemplo mejorar la termodinámica y cinética del almacenamiento de hidrógeno[9].

A parte de su utilidad relacionada con el almacenamiento de hidrógeno, las nanopartículas, que son partículas cuyas tres dimensiones son menores que  $100\text{ nm}$ , tienen aplicaciones en una amplia gama de áreas tales como la biomedicina, la electrónica, la óptica o la agricultura.

Este cambio en las propiedades obtenido al reducir el tamaño de los materiales a escala nanométrica tiene dos causas principales: el incremento en la relación superficie-volumen, y el llamado quantum size effect.

En los sólidos cristalinos, la periodicidad nos permite determinar sus propiedades. Pero esta periodicidad se rompe en las proximidades de la superficie de los sólidos, por lo que al considerar el sólido en escala nanométrica las propiedades cambiarán, debido al incremento de la relación superficie-volumen. Como prácticamente todos los átomos estarán cerca de la superficie, las estructuras de los materiales a gran escala y la de los nanomateriales pueden ser completamente diferentes.

Por otro lado, el quantum size effect aparece porque estamos estudiando materiales a escalas tan reducidas que son del orden de las longitudes de onda de los electrones presentes en ellos. Por tanto, aparecen propiedades y efectos cuánticos, que no son observables en los materiales de mayor escala.



## Capítulo 2

# Teoría Funcional de la Densidad

Hoy en día, hay una gran variedad de campos de la ciencia y la ingeniería en los cuales la clave para poder lograr un progreso es poder entender y controlar las propiedades de la materia a nivel atómico y molecular. En el estudio de sistemas a estos niveles, es necesario tener en cuenta la Física Cuántica, que será capaz de explicar diversos fenómenos que se dan a escala nanométrica.

La Teoría Funcional de la Densidad (DFT) es uno de los métodos actuales enfocado en encontrar soluciones a las ecuaciones fundamentales que describen el comportamiento cuántico de átomos, moléculas y sólidos con mayor éxito. Está desarrollado en el marco de la teoría cuántica no relativista, por lo que se hace uso de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, y de la aproximación de Born-Oppenheimer. Es un método muy potente utilizado en diversas áreas de conocimiento tales como Física de Materiales, Física Atómica, Nanotecnología o Química.

Es uno de los métodos de tipo *ab initio*, es decir, muestra cómo configurar y completar el proceso partiendo únicamente de leyes básicas y bien establecidas, sin suposiciones adicionales o modelos especiales, como tablas de parámetros externos o modelos simplificadores.

Las primeras ideas relacionadas con la Teoría Funcional de la Densidad surgieron en los años 1920, y fueron expuestas por Thomson y Fermi. Estos, mediante las expresiones clásicas de las interacciones entre electrones y entre nucleones y electrones, calcularon las energías de los átomos representando sus energías cinéticas correspondientes en función de sus respectivas densidades electrónicas. Pocos años más tarde, Dirac añadió un término relacionado con la energía de intercambio. Sin embargo, lo desarrollado hasta ese momento no era lo suficientemente preciso para el estudio de los átomos. En 1964, Walter Kohn y Pierre Hohenberg demostraron dos teoremas imprescindibles para el desarrollo de la teoría atómica, que serán explicados posteriormente en este capítulo. Posteriormente, Walter Kohn y Lu Jeu Sham plantearon una forma de tratar el problema de muchos cuer-

pos, consistente en reducirlo a un problema de electrones no interactivos que se mueven en un potencial efectivo. Modelar este último será la mayor dificultad de este modelo.

Merece la pena tener en cuenta la existencia de otros métodos centrados en el estudio de los cuerpos a nivel atómico y molecular, como la teoría de Hartree-Fock, que asume que la función de onda multielectrónica consistirá en la multiplicación de las funciones de onda de cada uno de los electrones, al ser independientes. Esta teoría se ve limitada porque sus ecuaciones son demasiado complejas para poder ser resueltas numéricamente y menos aún analíticamente. En la Teoría Funcional de la Densidad, las ecuaciones utilizadas son mucho más simples, por lo que es capaz de estudiar sistemas con un mayor número de átomos. La Teoría Funcional de la Densidad ha seguido desarrollándose, y generalizándose para poder estudiar sistemas más complejos. Una de las extensiones más importantes es la TDDFT (Teoría Funcional de la Densidad Tiempo-Dependiente), que permite calcular estados excitados.

## 2.1. Bases de la DFT

Para el correcto desarrollo del método de la Teoría Funcional de la Densidad hay que comenzar estudiando el problema de muchos cuerpos, es decir, de sistemas compuestos por un conjunto de átomos que interactúan entre sí. Debido a la complejidad de las ecuaciones que gobiernan este tipo de sistema, son necesarias una serie de aproximaciones. Durante esta sección dichas aproximaciones serán explicadas, así como sus consecuencias. Nos centraremos en las bases de la DFT, las cuales son el estudio de los sistemas según la teoría cuántica no relativista, utilizando la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, y la aproximación de Born-Oppenheimer.

### 2.1.1. La Ecuación de Schrödinger.

La evolución temporal de cualquier partícula no relativista con carácter ondulatorio es descrita con la ecuación de Schrödinger[6]. Mediante esta ecuación, para cada instante de tiempo se pueden calcular los estados de la partícula y sus energías, siempre que sea conocido el Hamiltoniano del sistema a tratar.

La situación que nos concierne es un sistema con muchos cuerpos. Estamos interesados en conocer tanto las energías de estos átomos como el cambio en las energías al moverlos. Para definir dónde está el átomo, hay que especificar dónde están tanto su núcleo como sus electrones. Consideraremos que nuestro sistema está formado por  $M$  núcleos y  $N$  electrones, con  $N$  considerablemente mayor que  $M$ , y denotaremos por  $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M$  las

posiciones de los núcleos y por  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  las de los electrones. El Hamiltoniano total del sistema se puede escribir, como:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{j=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i=1}^M \sum_{j<i}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_j Z_i}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|},$$

donde  $m$  corresponde a la masa del electrón, y  $M_j$  a la masa del núcleo  $j$ . El primer término corresponde a la energía cinética de los electrones del sistema, el segundo a la energía cinética de todos los núcleos del sistema, el tercero a la energía potencial repulsiva que aparece por la interacción entre los electrones, el cuarto la energía potencial atractiva que aparece por la interacción de los electrones y los núcleos, y el quinto la energía potencial repulsiva la debida a la interacción entre núcleos.

Si llamamos  $\phi$  a la ecuación de onda del sistema, entonces esta depende de las coordenadas de los núcleos y de las de los electrones, y la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo viene dada por:

$$\mathcal{H}\phi = E\phi,$$

donde  $E$  será la energía correspondiente al estado  $\phi$ .

### 2.1.2. Aproximación de Oppenheimer

Una observación clave sobre los átomos es que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, ya que la masa de cada protón o neutrón del núcleo es más de 1800 veces mayor que la de un electrón. Debido a esto, los electrones van a responder a los cambios de su entorno mucho más rápido que los núcleos. La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en asumir que el movimiento de los núcleos y de los electrones en la molécula pueden tratarse separadamente [2]. De esta manera, podremos dividir nuestro problema en dos partes. Primero resolveremos, para posiciones fijas de los núcleos, las ecuaciones que describen el movimiento de los electrones. Encontramos el estado de mínima energía para los electrones, es decir, su estado fundamental. Si los núcleos estaban en posiciones  $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M$ , entonces podemos expresar la energía del estado fundamental en función de las posiciones de los núcleos, es decir,  $E = E(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ . Esta función se conoce como energía potencial superficial adiabática de los átomos. Una vez que seamos capaces de calcularla, ya podemos volver al problema original, consistente en calcular el cambio de

la energía del material con el movimiento de los átomos.

Ahora bien, como hemos supuesto que podemos estudiar los núcleos y los electrones del átomo por separado, entonces la función de onda del sistema se puede separar en dos partes, utilizando la separación de variables, por lo que podremos escribir:

$$\phi = \chi\varphi,$$

donde  $\chi$  dependerá únicamente de las posiciones de los núcleos y  $\varphi$  de las de los electrones, es decir,  $\chi = \chi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$  y  $\varphi = \varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ .

Por otra parte, hemos supuesto que los núcleos desde el punto de vista de los electrones se mantienen prácticamente quietos, y podíamos hacer esa afirmación porque las masas de los núcleos eran mucho mayores que las de los electrones. Es decir, la masa de los núcleos se supone infinita, por lo que el término del Hamiltoniano que hace referencia a la energía cinética de los núcleos desaparece. Además, el término de potencial repulsivo entre los núcleos se mantendrá constante, por lo que lo podemos obviar ya que no va a influir en las diferencias en energía. Por tanto, la ecuación de Schrödinger para el estado de los electrones es:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \varphi = E\varphi, \quad (2.1)$$

donde el primer término corresponde a la energía cinética de los electrones del sistema, el segundo a la energía potencial atractiva que aparece por la interacción de los electrones y los núcleos y el tercero a la energía potencial repulsiva que aparece por la interacción entre los electrones.

La función de onda de todos los electrones depende de las coordenadas de los  $N$  electrones. Es posible aproximar  $\varphi$  como  $\varphi = \varphi_1(\mathbf{r}), \dots, \varphi_N(\mathbf{r})$ , es decir, como producto de funciones de onda individuales. Esto es lo que se conoce como producto Hartree. Ahora bien, mirando el término del Hamiltoniano que da cuenta de las interacciones entre electrones, vemos que los  $\varphi_i(\mathbf{r})$  no puede encontrarse sin haber considerado simultáneamente las funciones de onda individuales asociados a los otros electrones, por lo que la ecuación de Schrödinger corresponde al problema de muchos cuerpos.

La cantidad que, en principio, puede ser medida es la probabilidad de que  $N$  electrones estén en las posiciones  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ , y esta probabilidad coincide con  $\varphi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ . En los experimentos, sin embargo, no podremos distinguir cuál de los electrones está en cada posición, por lo que la cantidad medible será la probabilidad de que un conjunto de  $N$  electrones en cualquier orden tengan coordenadas  $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ . Una cantidad íntima-

mente relacionada con lo anterior es la densidad de electrones en un punto específico del espacio,  $n(\mathbf{r})$ , que se puede escribir de la siguiente manera:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}),$$

como una suma en los estados ocupados donde cada componente del sumatorio se refiere a la probabilidad de que un electrón específico con función de onda  $\varphi_i$  esté en la posición  $\mathbf{r}$ . El factor 2 aparece a su vez para dar cuenta del Principio de exclusión de Pauli, por el cual cada estado de un electrón individual puede estar ocupado por dos electrones distintos si estos tienen diferente espín.

Cabe destacar que la densidad de electrones es una función únicamente de tres coordenadas, frente a las  $3N$  coordenadas de las que depende la función de onda que es solución de la ecuación de Schrödinger.

## 2.2. Desarrollo de la DFT

Hay dos teoremas que son claves para el desarrollo de la Teoría Fundamental de la Densidad [11], que son los conocidos teoremas provados por Kohn y Hohenberg enunciados a continuación:

**Teorema 2.1** (Primer Teorema de Hohenberg y Kohn). *El estado fundamental de la ecuación de Schrödinger es un funcional de la densidad electrónica únicamente.*

Por tanto, la energía fundamental se puede expresar como  $E = E[n(\mathbf{r})]$ . De aquí surge el nombre de la teoría objeto de estudio.

Como resultado, la densidad electrónica determina de manera unívoca todas las propiedades del estado fundamental, incluyendo la energía y la función de onda. Este resultado es tan importante porque significa que podemos pensar en resolver la ecuación de Schrödinger, es decir, hallar el estado fundamental del sistema, encontrando una función de tres variables espaciales, la densidad electrónica, en vez de una función de  $3N$  variables espaciales, la función de onda. Sin embargo, el teorema no dice nada sobre cuál es ese funcional.

**Teorema 2.2** (Segundo Teorema de Hohenberg y Kohn). *La densidad electrónica que minimiza la energía es la densidad electrónica correspondiente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger.*

Por tanto, si encontráramos el funcional correcto, podríamos variar la densidad electrónica hasta minimizar el funcional de la energía, obteniendo así la densidad electrónica de

nuestro sistema de electrones.

Una forma de expresar el funcional descrito en los teoremas precedentes es en términos de las funciones de onda individuales para cada electrón,  $\varphi_i$ , pues el conjunto de estas funciones definen la densidad electrónica. El funcional de la energía se puede escribir como:

$$E[(\varphi_i)] = E_{known}[(\varphi_i)] + E_{XC}[(\varphi_i)],$$

donde hemos dividido el funcional en dos partes: la parte conocida de la cual sabemos su forma analítica,  $E_{known}[(\varphi_i)]$ , y el funcional de intercambio y correlación,  $E_{XC}[(\varphi_i)]$ .

La parte “conocida” incluye cuatro términos:

$$E_{known}[(\varphi_i)] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^* \nabla^2 \varphi_i d^3r + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{ion}.$$

Estos términos corresponden, de izquierda a derecha, a la energía cinética de los electrones, las interacciones Coulombianas entre los electrones y los núcleos, las interacciones Coulombianas entre pares de electrones y las interacciones Coulombianas entre pares de núcleos.

La otra parte del funcional de la energía, el funcional de intercambio y correlación, engloba todos los efectos cuánticos que no están incluidos en la parte conocida.

Nada de lo hecho hasta ahora garantiza que hallamos llegado a encontrar un problema más sencillo que el anterior. Esto fue resuelto por Kohn y Sham, que probaron que el problema de encontrar la densidad electrónica correcta podía ser solucionado mediante la resolución de un conjunto de ecuaciones, cada una de las cuales solo implica un único electrón.

Estas ecuaciones son de la forma:

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}).$$

Esta ecuación puede parecer similar a la ecuación 2.1. La principal diferencia es que en estas ecuaciones las sumas desaparecen, y las soluciones de estas últimas son funciones de onda de un único electrón que depende solo de tres coordenadas espaciales.

En la parte izquierda de la ecuación aparecen tres potenciales,  $V$ ,  $V_H$  y  $V_{XC}$ . El primero de ellos ya había aparecido en la ecuación de Schrödinger (1.1), y en la parte “conocida” del funcional energía, y define la interacción entre el electrón y los núcleos del sistema.

El segundo potencial,  $V_H$ , que recibe el nombre de potencial de Hartree, se define como:

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'.$$

Describe la repulsión Coulombiana entre el electrón considerado en la ecuación y todos los electrones del sistema. Por tanto, este término incluye una contribución de autointeracción, un potencial entre el electrón consigo mismo, pues el electrón que estamos describiendo está a su vez incluido en la densidad electrónica total.

El efecto anterior va en contra de la Física, por lo que será corregido por el último potencial,  $V_{XC}$ , llamado potencial de intercambio y correlación. Este está definido como la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})}.$$

Para terminar, hay que tener en cuenta que la discusión de las ecuaciones de Kohn-Sham conlleva una circularidad. Para resolver las ecuaciones, se necesita definir el potencial de Hartree, y para definir este se necesita saber la densidad electrónica. Pero para hallar esta última, habría que saber las funciones de onda individuales de los electrones, y estas se hallan resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham.

Para resolver el problema y romper esta circularidad, se procede de manera iterativa, siguiendo los siguientes pasos:

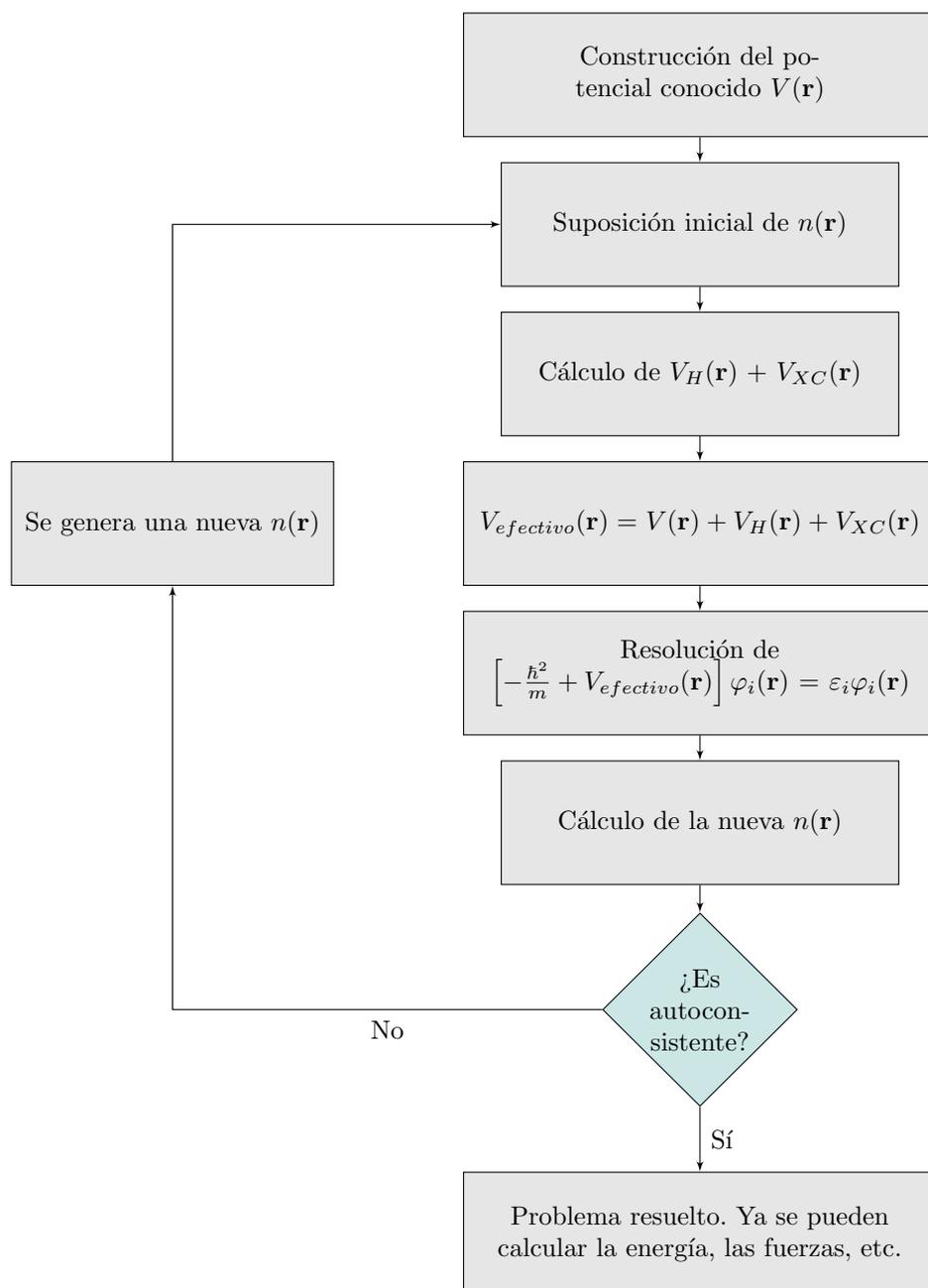
1. Se define una densidad electrónica inicial de prueba,  $n(\mathbf{r})$ .
2. Se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham definidas a partir de la densidad electrónica anterior, encontrando así las funciones de onda  $\varphi_i$ .
3. Se calcula la densidad electrónica a partir de las funciones de onda obtenidas en el apartado anterior:

$$n_{KS}(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r})$$

4. Se compara la densidad electrónica obtenida con la que habíamos usado para resolver las ecuaciones. Si las dos coinciden, entonces hemos obtenido el estado fundamental para los electrones, y se usará para encontrar la energía total del sistema. Si las dos

densidades son diferentes, entonces se cambia la densidad electrónica de prueba, y se prosigue en el paso (2).

De esta manera, hemos obtenido un método iterativo con el que se obtiene una solución de las ecuaciones de Kohn-Sham de manera autoconsistente. Se ha añadido a continuación un diagrama de flujo que explica el proceso.



## 2.3. Funcional de Intercambio y Correlación.

Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham debemos especificar el funcional de intercambio y correlación,  $E_{XC}[\varphi_i]$ , ya que  $V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})}$  aparece en estas ecuaciones [11]. Es decir, la Teoría Funcional de la Densidad solo describe un problema matemático preciso una vez que el funcional de intercambio y correlación se ha especificado.

En la actualidad, la forma real del funcional de intercambio y correlación cuya existencia está garantizada por el teorema de Hohenberg-Kohn aún no se conoce. En la práctica, hay una gran número de técnicas para hallar funcionales que puedan aproximarse al funcional real, y cada una de estas técnicas hace uso de diferente información física.

Sin embargo, existe un caso en el cual se puede dar este potencial de forma exacta: el caso del gas uniforme de electrones. En esta situación, la densidad electrónica es constante en todo punto del espacio, es decir,  $n(\mathbf{r}) = \text{constante}$ .

Un ejemplo de una de las técnicas anteriores es la Teoría de Densidad Local (LDA), la cual define el potencial de intercambio y correlación como el potencial de intercambio y correlación de un gas uniforme de electrones, con su misma densidad electrónica:

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = V_{XC}^{\text{electrongas}}[n(\mathbf{r})].$$

El potencial de intercambio y correlación de un gas uniforme de electrones se conoce con gran precisión para cada valor posible de la densidad electrónica,  $n$ .

La aproximación que usaremos nosotros será la Aproximación de Gradiente Generalizada (GGA). La idea principal es que las densidades electrónicas reales no son uniformes, por lo que cabe considerar incluir información sobre la variación espacial de la densidad electrónica en el funcional que estamos considerando. Esta aproximación será válida para densidades que varíen suavemente en el espacio. El funcional de intercambio y correlación se expresará en función tanto de la densidad electrónica como de su gradiente:

$$V_{XC}^{GGA}(\mathbf{r}) = V_{XC}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})].$$

Nosotros utilizaremos un potencial de este tipo llamado funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

Tenemos que tener en cuenta que estos potenciales nos dan una manera de definir las ecuaciones de Kohn-Sham, pero que los resultados de estas ecuaciones no son la solución exacta de la ecuación de Schrödinger, ya que no estamos usando el potencial de intercambio y correlación real.

## 2.4. Pseudopotenciales

En los apartados anteriores se han explicado las bases de la Teoría Funcional de la Densidad. Para calcular la densidad electrónica se han tenido en cuenta todos los electrones del sistema considerado, por lo que el potencial externo que actúa sobre los electrones estaba producido únicamente por los núcleos atómicos. Además, se tiene que hay tantas ecuaciones de Kohn-Sham como electrones del sistema.

Sin embargo, la realización de este tipo de cálculos, llamados “all electron”, conllevan un gran coste computacional, por lo que se han buscado alternativas que reduzcan el número de cálculos.

En un átomo se puede hacer una distinción entre los electrones del core y los de valencia. Los electrones del core son aquellos que están en capas electrónicas llenas e internas del átomo, por lo que se encuentran muy ligados al núcleo y sus funciones de onda antes y tras el enlace van a ser prácticamente iguales. Por tanto, los electrones más externos, y en particular los de valencia son los que van a participar activamente en los enlaces atómicos.

Debido a lo anterior, para reducir el número de cálculos se considerarán únicamente los electrones de valencia, o los de las capas más externas, para calcular la densidad electrónica. Para ellos, se sustituye además el potencial externo anterior producido exclusivamente por los núcleos atómicos por un potencial que comprende el efecto de los núcleos atómicos y de los electrones de las capas internas sobre los electrones externos[8]. Este nuevo potencial recibe el nombre de pseudopotencial o potencial efectivo. De esta manera, se evita el estudio de los movimientos de los núcleos core, los cuales son muy complicados, reduciendo el coste computacional. De esta manera se obtiene de forma lo suficientemente precisa información sobre los electrones externos del sistema, que son los interesantes a la hora de estudiar los posibles enlaces entre moléculas.

Por tanto, para la realización de los cálculos, se necesita elegir a priori el tipo de pseudopotencial a utilizar. Nosotros utilizaremos el pseudopotencial PAW (proyector de ondas aumentadas) que se basa en lo siguiente. Las funciones de onda de los electrones de valencia tienden a oscilar rápidamente cerca de los núcleos de iones debido a que tienen que ser ortogonales a los estados internos. Este pseudopotencial lo que hace es transformar las funciones anteriores que son muy oscilantes por funciones de onda suaves que serán más convenientes desde el punto de vista computacional. Además ofrece una forma para calcular las propiedades de los electrones de estas funciones de onda uniformes.

## 2.5. Pseudofunciones de onda

Llamamos pseudofunciones de onda a las funciones de onda de los electrones debido a la presencia de pseudopotenciales, por lo que serán las soluciones del problema en cuestión.

Para calcular las funciones de onda de los electrones se va a utilizar el método de las superceldas. Este consiste en introducir un sistema periódico artificial, en el cual el sistema a estudiar se repite periódicamente en las celdas. Para minimizar el efecto que tiene sobre el sistema considerar la periodicidad artificial, utilizaremos una celda con unas dimensiones mucho mayores que el sistema estudiado. Como las celdas de la red tienen que ser muy grandes, debido a la proporcionalidad inversa entre los parámetros de la red y de la red recíproca, las celdas del espacio recíproco serán muy pequeñas. Además, todas las funciones de ondas de sistemas periódicos se pueden estudiar en el espacio recíproco mediante la transformada de Fourier, y se pueden expresar como combinaciones de ondas planas con vector de onda  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ , donde  $\mathbf{k}$  es el vector de la onda a estudiar y  $\mathbf{G}$  es un vector de la red recíproca. En principio, el número de ondas planas necesarias es infinito, pero al ser las celdas del espacio recíproco pequeñas, la contribución de las ondas planas con mayor  $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$  es pequeña, por lo que se puede acotar la expansión de la ecuación de onda para algún valor de  $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$ .

## 2.6. Posiciones finales

Se ha visto que con la aproximación de Born-Oppenheimer el movimiento de los núcleos y de los electrones en la molécula se pueden tratar separadamente. En los apartados anteriores se ha estudiado cómo calcular las ecuaciones que describen el movimiento de los electrones, así como las densidades electrónicas que minimizan la energía para un potencial externo dado para unas posiciones fijas de los núcleos. Así, obtendremos la energía del estado fundamental del conjunto de electrones en función de las posiciones de los núcleos.

Tras esto, se procede calculando las fuerzas que hay sobre los núcleos. Se hacen variar las posiciones de los núcleos, obteniendo las energías en cada caso, hasta que las fuerzas se anulen. Existen varios métodos consistentes en relajar la estructura, todos basados en técnicas de minimización. Así, obtendremos un mínimo local de la energía del sistema y las posiciones de los núcleos en las que se alcanza.



# Capítulo 3

## Metodología

En este estudio se han llevado a cabo simulaciones mediante el uso de un código que me ha sido proporcionado por la Universidad de Valladolid, basado en cálculos relacionados con la DFT y llamado Quantum-Espresso [10].

### 3.1. Quantum Espresso

Quantum ESPRESSO es un conjunto integrado de códigos computacionales que se utiliza para cálculos basados en estructura electrónica y para el modelado de materiales a nanoescala. El código realiza simulaciones cuánticas de materiales utilizando técnicas de estructura electrónica actuales basadas, entre otras, en la teoría funcional de la densidad, la teoría de la perturbación de muchos cuerpos, las ondas planas y los pseudopotenciales. Sus objetivos principales son la innovación y la eficiencia centradas en métodos teóricos y en algoritmos numéricos.

Tiene una gran variedad de aplicaciones, entre las cuales cabe destacar la optimización estructural, la dinámica molecular, el cálculo del estado fundamental, el estudio de las funciones de onda y de las dispersiones de fonones, el estudio de las propiedades electroscópicas, estudios de interacciones espín-órbita, estudios sobre cualquier cristal o sistema periódico, etc.

Quantum Espresso es una iniciativa abierta, coordinada por la Fundación Quantum ESPRESSO, entre cuyos miembros se encuentran la Universidad de Oxford, Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati (SISSA), el Centro Internacional Abdus Salam de Física Teórica (ICTP), etc, en colaboración con muchos grupos en todo el mundo [7].

Se ha convertido en una distribución de códigos independientes e interoperables en el espíritu de un proyecto de código abierto. De esta manera, está formado por un grupo

de componentes principales que son básicos para la realización de las simulaciones y un conjunto de complementos que permiten llevar a cabo tareas más avanzadas. Comprende a mayores una serie de paquetes de terceros que han sido diseñados para ser interoperables con los componentes principales. Para ello, se alienta a los investigadores dedicados a los cálculos de estructura electrónica a participar en el proyecto aportando sus propios códigos o implementando sus propias ideas en los códigos existentes.

Por tanto, la gran popularidad del Quantum Espresso es debida a la gran variedad de propiedades y procesos que permite simular, a su rendimiento, a la existencia de un conjunto cada vez más amplio de arquitecturas de hardware, y a una comunidad de investigadores que hacen posible que siga evolucionando.

Por otra parte, se ha utilizado a mayores el programa VESTA, que es un software de visualización que puede producir datos de entrada o leer datos de salida para el Quantum Espresso.

## 3.2. Parámetros utilizados

Aunque el programa no se haya estudiado en profundidad debido a su complejidad, para realizar las simulaciones ha sido necesario especificar los parámetros de entrada adecuados para cada caso. Para todas las simulaciones se ha utilizado el método PAW (proyector de ondas aumentadas) para especificar las interacciones entre los electrones y los núcleos, y los funcionales PBE (funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof) para cada tipo de átomo del sistema a estudiar, que dan cuenta del término de intercambio y correlación de los electrones.

Se han considerado 13 electrones de valencia para el vanadio y cuatro para el carbono. Las configuraciones electrónicas se podrían expresar como:  $[V] = [Ne] 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$  y  $[C] = [He] 2s^2 2p^2$ .

Cabe mencionar que todas las dimensiones de las cantidades de los archivos input y output de los cálculos que no se especifican explícitamente están dadas en unidades atómicas de Rydberg.

Los archivos input necesarios para realizar los cálculos se distribuyen en las siguientes partes:

1. CONTROL, en la cual se especifica el tipo de cálculo que se va a realizar. Se toma como umbral de convergencia en energía total  $etot\_conv\_thr = 7,3D - 6$ . Es decir, se

cumplirá el criterio de convergencia cuando entre una interacción y otra la energía cambie menos que  $etot\_conv\_thr$ . Además, como umbral de convergencia para las fuerzas se toma  $forc\_conv\_thr = 3,6D - 4$ . El criterio de convergencia se cumple cuando todos las componentes de todas las fuerzas son más pequeños que el valor  $forc\_conv\_thr$ . Además, el número máximo de iteraciones globales se ha tomado como 500.

2. SYSTEM, en el cual se introducen las variables que determinan el sistema a tratar. Aquí se ha especificado que el sistema está modelado en una celda cúbica simple de parámetro 32.125 angstroms, la cual es lo suficientemente grande para que no haya interacción entre imágenes periódicas del sistema. Se especifican también el número de átomos y el número de tipos distinto de átomos del sistema a considerar, los cuales se han cambiado en cada caso de estudio. Además, en todos los casos hemos considerado que cálculos de sistemas polarizados con magnetización a lo largo del eje z. Se han ido variando las polarizaciones iniciales de los espines de cada tipo de átomo para hacer un estudio completo del sistema. Estos valores oscilan entre -1 (todos los espines down) y 1 (todos los espines up). Se elige también en esta parte si el sistema está cargado o no. Nosotros hemos escogido carga +1 (sistema con defecto de un electrón) o 0, dependiendo del caso a considerar. Se ha tomado siempre  $ecutwfc = 40$  Ry como energía de corte para las funciones de onda, y  $ecutrho = 350$  Ry como energía de corte de la función densidad. Finalmente, se ha incluido la corrección de Markov-Payne para los casos cargados, la cual se utiliza para calcular la energía total del sistema suponiendo que este es aislado y tiene condiciones de contorno periódicas.
3. ELECTRONS, que comprende las variables de entrada que controlan los algoritmos utilizados para alcanzar las soluciones autoconsistentes de las ecuaciones de Kohn-Sham. El número máximo de iteraciones se ha adecuado a cada caso de estudio, variando entre 500 y 1000. Se toma como factor de mezcla  $mixing\_beta = 0,3$ , que indica que el 30% de la función densidad en cada iteración se coge distinta de la anterior y 70% igual. El umbral de convergencia para la autoconsistencia se elige para cada caso particular, entre los valores  $conv\_thr = 1.0d - 6, 1.0D - 5, 1.0D - 4$ . Es decir, se cumple el criterio de convergencia si el error de energía estimado es menor que  $conv\_thr$ .
4. ATOMIC\_SPECIES, en la que se incluyen los nombres, las masas y los pseudopotenciales de cada tipo de átomo del sistema.
5. ATOMIC\_POSITIONS, en la que se especifican las coordenadas de cada átomo.
6. K\_POINTS, en la que se ponen las coordenadas de los vectores de onda considerados en las sumas de las ecuaciones de onda.



# Capítulo 4

## Resultados y Análisis de Resultados

El objetivo de este trabajo es estudiar el vanadio como posible dopante para materiales porosos de carbono, específicamente para el fullereno, y comprobar si realmente favorecería el almacenamiento del hidrógeno. Como hemos visto, el almacenamiento de la energía es un factor muy importante en el desarrollo un modelo energético más sostenible, con menos dependencia del petróleo y del gas, en el cual sea posible combatir el cambio climático.

En el Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica de la Universidad de Valladolid se está trabajando en colaboración con el laboratorio de Física del Estado Sólido y Electromagnetismo del departamento de Física y Astronomía de la Universidad de Leuven, Bélgica. En este laboratorio se estudian agrupaciones o clusters producidas mediante ablación por láser, para lo cual utilizan una combinación de espectrometría de masas, espectroscopía infrarroja y cálculos de la Teoría Funcional de la Densidad. En el laboratorio se producen agregados neutros y cargados. Los que se miden en nuestro caso son los cargados positivamente. La razón es que utilizan espectrometría por tiempo de vuelo, en la que se aplican campos eléctricos y magnéticos para dirigir y acelerar el haz de partículas producidas. Se ha decidido estudiar sistemas con cargas positivas para favorecer una posible comparación en el futuro de este tipo de sistemas formados por fullereno y vanadios entre los dos métodos y extraer más conclusiones.

En este trabajo se han estudiado primero los sistemas formados por un fullereno y entre uno y seis átomos de vanadio, y después se han añadido moléculas de hidrógeno tanto de forma disociada como molecular, a los sistemas anteriores.

En este capítulo se plantearán los resultados más relevantes que se han obtenido a partir de todas las simulaciones llevadas a cabo. Nos hemos centrado en estudiar las configuraciones geométrica de mínima energía, las energías de adsorción tanto de los átomos de vanadio sobre el fullereno como de las moléculas de hidrógeno sobre los sistemas formados por vanadios y un fullereno, los momentos magnéticos, las densidades electrónicas y las

densidades de espín de las distintas configuraciones.

## 4.1. Configuraciones estables.

Lo primero que se ha hecho ha sido hallar las configuraciones estables para los sistemas formados por un fullereno y por átomos de vanadio (entre uno y seis átomos) mediante simulaciones con el código Quantum Espresso. Estas configuraciones estables son aquellas correspondientes a geometrías con menor energía, y nos referiremos a ellas como  $V_nC_{60}$ ,  $1 \leq n \leq 6$ .

Para llevar a cabo este estudio, se ha comenzado realizando los cálculos de ciertas configuraciones que son las base de los sistemas que se han estudiado, y que corresponden al fullereno neutro, a un vanadio cargado, a un vanadio neutro y a una molécula formada por dos hidrógenos. Los resultados de las energías correspondientes a las configuraciones más estables se han usado posteriormente en cálculos de energías, como explicaremos a continuación.

Tras esto, se han estudiado todas las posibles configuraciones de un átomo de vanadio sobre el fullereno, teniendo en cuenta las posibles interacciones que se podrían dar entre el fullereno y el vanadio, es decir, sobre un doble enlace  $C = C$ , sobre uno simple, sobre un átomo de carbono, sobre un pentágono, sobre un hexágono, etc.

Para cada estructura probada, la simulación nos devuelve la configuración estable más cercana y su energía correspondiente,  $E(V_1C_{60})$ . Se llama *energía de adsorción* a la diferencia de la energía de los componentes por separado menos la energía del sistema conjunto. Si la energía de adsorción es positiva, entonces el sistema estudiado es más estable que sus componentes por separado, por lo que estos tenderán a mantenerse unidos, y el sistema en cuestión permanecerá ligado.

La energía de adsorción en el caso de un vanadio tiene la expresión siguiente:

$$E_{ads}(V_1C_{60}) = E(C_{60}) + E(V^+) - E(V_1C_{60}^+). \quad (4.1)$$

Vemos que la configuración más estable, con menos energía, va a corresponder a la configuración con mayor energía de adsorción.

Se realizan de la misma manera los estudios de los sistemas con un mayor número de átomos de vanadio, basándonos en cada caso en la configuración estable del sistema con un vanadio menos. Con las configuraciones estables obtenidas se calculan las correspondientes

energías de adsorción del último átomo de vanadio agregado, las cuales en estos casos cumplen la fórmula:

$$E_{ads}(V_n C_{60}) = E(V_{n-1} C_{60}^+) + E(V) - E(V_n C_{60}^+), \quad (4.2)$$

donde  $E(V_{n-1} C_{60}^+)$  corresponde a la energía de la configuración más estable del sistema con un vanadio menos, en cada caso.

La energía de adsorción del primer vanadio se calcula diferente, pues la carga positiva está sobre el átomo de vanadio aislado y este se adsorbe sobre un fullereno neutro, mientras que para los casos entre dos y seis vanadios, el vanadio aislado es neutro y se agrega sobre un sistema cargado.

El siguiente paso ha consistido en estudiar la adsorción del hidrógeno tanto disociado como molecular sobre los sistemas anteriores. El fullereno por sí mismo adsorbe hidrógeno molecular muy débilmente, y además el carbono no es capaz de disociar al hidrógeno porque hay una barrera de activación muy alta. Si no hay que disociar el hidrógeno, es decir, si se estudia el hidrógeno atómico directamente, entonces los átomos de hidrógenos sí que se pueden mantener ligados al carbono. Es decir, el fullereno sí que se va a poder hidrogenar si el hidrógeno está disociado.

Sin embargo, como el objetivo del trabajo es estudiar qué efectos tiene el metal de transición en la adsorción del hidrógeno, se estudiará la hidrogenación de los sistemas tomando en las configuraciones iniciales la molécula de hidrógeno cerca de los vanadios. Hay tres efectos que se pueden encontrar debido a las nanopartículas de vanadio: pueden hacer que la molécula de hidrógeno quede ligada al sistema, pueden disociarla y puede que no reaccionen.

Se estudian como antes todas las configuraciones iniciales posibles en cada caso, y se obtienen las energías de adsorción del hidrógeno molecular y disociado de la siguiente manera:

$$E_{ads}(H_2) = E(V_n C_{60}^+) + E(H_2) - E(V_n C_{60} H_2^+), \quad (4.3)$$

$$E_{ads}(2H) = E(V_n C_{60}^+) + E(H_2) - E(V_n C_{60} 2H^+). \quad (4.4)$$

donde  $E(V_n C_{60}^+)$  corresponde a la energía de la configuración más estable del sistema  $n$  vanadios.

Si la energía de adsorción es negativa, entonces la molécula de hidrógeno no se adsorbe en el sistema de forma natural. Pero si la energía de adsorción de alguna configuración fuese positiva, el sistema se mantendría ligado, por lo que se habrán encontrado geometrías en las que el almacenamiento de hidrógeno es posible, contribuyendo de esta manera a solucionar el problema del almacenamiento de la energía.

Por otra parte, con las simulaciones se han obtenido a su vez los momentos magnéticos de las configuraciones finales estudiadas.

El hamiltoniano utilizado en la Teoría Funcional de la Densidad es compatible con el operador de la proyección del momento de espín total para todos los electrones:

$$S_z = \sum_{i \in I} s_{zi},$$

donde se denota por  $I$  el conjunto de todos los electrones del sistema y por  $s_{zi}$  la proyección del espín de cada electrón  $i$ .

Como el hamiltoniano y  $S_z$  conmutan, las soluciones o estados propios del hamiltoniano son también propias del operador  $S_z$ . Y sus autovalores correspondientes  $S_z$  vienen dados por:

$$S_z = \frac{1}{2}(N(\uparrow) - N(\downarrow)),$$

donde  $N(\uparrow)$  es el número de electrones del sistema con espín up y  $N(\downarrow)$  el número de electrones con espín down.

El código Quantum Espresso da como salida el valor de la magnetización total en vez del valor del espín  $S_z$ , pero ambos están relacionados de la siguiente manera:

$$\mu = g_s S_z,$$

en unidades del magnetón de Bohr  $\mu_B$ . Como para los electrones el factor giromagnético de espín es  $g_s = 2$ , se tiene que la magnetización no es más que la diferencia entre el número de electrones con espín up y el de espín down:

$$\mu = N(\uparrow) - N(\downarrow). \quad (4.5)$$

En los archivos de salida del programa Quantum Espresso no se suele presentar el valor del espín  $S_z$ , sino una magnitud relacionada: el valor de la magnetización total, que no es

más que el momento magnético de espín.

El valor de la magnitud del espín  $S^2$ , no está bien definido en la DFT. En general es buena aproximación tomar  $S = S_z$ . Un estado con espín  $S$  tiene multiplicidad  $2S + 1$ .

#### 4.1.1. Sistemas $V_nC_{60}$ .

En este apartado se han añadido unas tablas con información sobre las configuraciones más estables de los sistemas tipo  $V_nC_{60}$ ,  $n = 1, \dots, 6$ . En la tabla 4.1 se han incluido las energías de adsorción calculadas con las fórmulas 4.1 y 4.2, el momento magnético que obtenemos en la salida y la multiplicidad. En la figura 4.2 se han incluido imágenes desde un punto de vista superior y desde un punto de vista lateral de estas geometrías estables.

Sistema	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
$V_1C_{60}$	2.51	4	5
$V_2C_{60}$	3.33	1	2
$V_3C_{60}$	3.86	0	1
$V_4C_{60}$	3.61	1	2
$V_5C_{60}$	3.77	2	3
$V_6C_{60}$	3.91	1	2

Tabla 4.1: Datos de las configuraciones estables de  $V_nC_{60}$ .

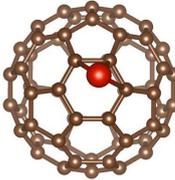
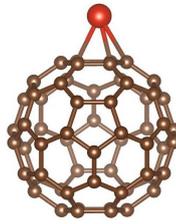
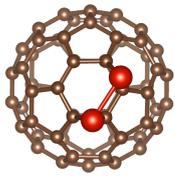
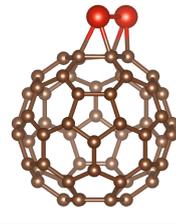
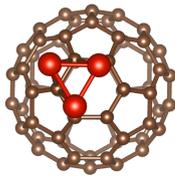
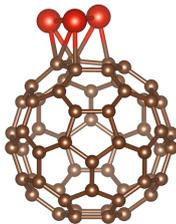
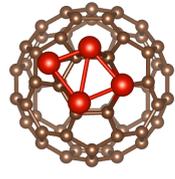
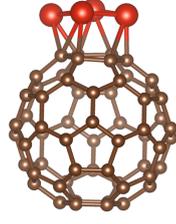
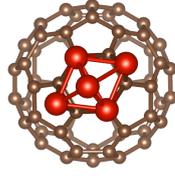
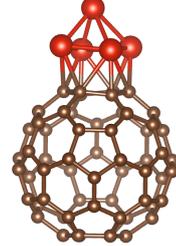
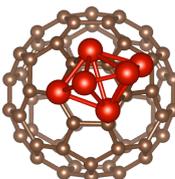
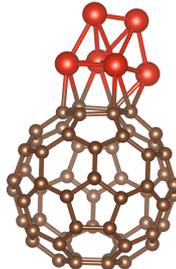
Sistema	Vista superior	Vista lateral
$V_1C_{60}$		
$V_2C_{60}$		
$V_3C_{60}$		
$V_4C_{60}$		
$V_5C_{60}$		
$V_6C_{60}$		

Figura 4.2: Geometrías de las configuraciones estables de  $V_nC_{60}$ .

En la tabla 4.1 vemos cómo las energías de adsorción tienen un carácter más o menos creciente a medida que se añaden más átomos de vanadio. Esto puede deberse a que se forman más enlaces vanadio-vanadio que son más fuertes que los enlaces vanadio-carbono.

Se observan variaciones de los momentos magnéticos con el número de átomos de vanadio. En todos los casos en los cuales los agregados tienen un número impar de electrones de valencia, es decir, tienen un número par de átomos de vanadio, debido a que los agregados considerados están positivamente cargados, se obtiene un momento magnético de  $1\mu_B$ . Sin embargo, en el caso de agregados con un número par de electrones de valencia, o lo que es lo mismo, un número impar de átomos de vanadio, el valor del momento magnético en unidades de magnetones de Bohr es un número par, pero dicho valor depende del tamaño del agregado, es decir, del número de átomos de vanadio.

Con la figura 4.2, podemos ver que el primer átomo de vanadio añadido alcanza su configuración más estable sobre un hexágono, prácticamente sobre uno de los vértices de este.

Cuando el agregado está formado por dos átomos de vanadio, estos se colocan sobre dos aristas de uno de los hexágonos, de tal manera que la arista que los une es paralela a uno de los enlaces simples de este hexágono.

Al añadir tres átomos de vanadio, la configuración más estable es aquella en la que los tres forman un triángulo paralelo a uno de los hexágonos del fullereno. Dos de los átomos de vanadio se localizan sobre vértices opuestos del hexágono, y el otro sobre una de las aristas que no tiene ninguno de los anteriores átomos de carbono como vértice.

Los cuatro primeros vanadios que se adsorben en el fullereno están en el mismo plano, formando un rombo paralelo a uno de los hexágonos del fullereno, y todos ellos están en contacto con átomos de carbono.

Al añadir más átomos de vanadio, la agrupación pasa de tener dos a tres dimensiones. En la configuración más estable del fullereno con cinco vanadios, los cuatro primeros vanadios se han desplazado ligeramente respecto a sus posiciones de equilibrio en el sistema formado por el fullereno y los cuatro vanadios, pero se mantienen formando un rombo paralelo a uno de los hexágonos. El quinto vanadio aparece por encima de los demás, formando una especie de pirámide con base romboidal.

Finalmente, en el sistema formado por el fullereno y seis átomos de vanadio, vemos que los cuatro primeros siguen formando una figura de dos dimensiones similar a un rombo y paralela a uno de los hexágonos. Los otros dos se localizan por encima del rombo, formando en su conjunto una figura tridimensional, y siendo la recta que los une también paralela al mismo hexágono anterior. Es decir, se podría interpretar como dos tetraedros

compartiendo una arista de la base.

Aunque en todas las configuraciones más estables los átomos de vanadio se encuentran formando agrupaciones o clusters, no se han estudiado solo este tipo de configuraciones. Se ha prestado atención a su vez a las geometrías donde los vanadios están decorando el fullereno, es decir, se encuentran alejados los unos de los otros. Sin embargo, estas configuraciones tenían más energía, eran menos estables.

Por ejemplo, para el caso de los dos vanadios se estudiaron las decoraciones de la figura 4.3:

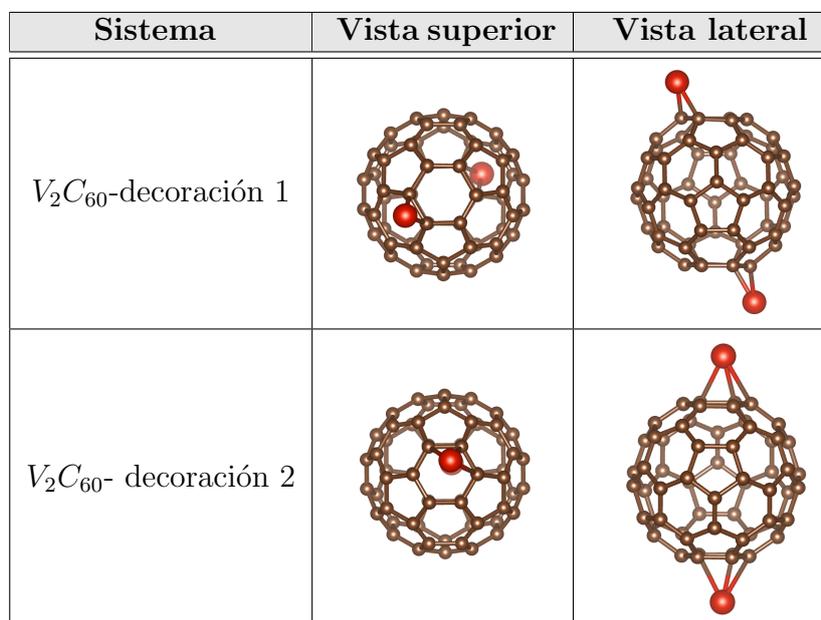


Figura 4.3: Geometrías de las configuraciones finales de dos decoraciones del sistema  $V_2C_{60}$ .

En el sistema llamado decoración 1 los vanadios se localizan sobre dobles enlaces carbono-carbono y en el sistema llamado decoración 2 los vanadios se localizan en el mejor sitio de adsorción obtenido para el sistema  $V_1C_{60}$ , que era sobre un hexágono, prácticamente sobre uno de los vértices de este.

Se tiene que la energía de adsorción del sistema decoración 1 es  $E_{ads} = 1,80 \text{ eV}$ , y la de la decoración 2 es  $E_{ads} = 1,67 \text{ eV}$ , y se ve que son menores que la de la configuración más estable de  $V_2C_{60}$ , la cual era  $E_{ads} = 3,33 \text{ eV}$ , como se ve en la tabla 4.1.

Estos resultados indican que los átomos de vanadio sobre el fullereno tienen una gran tendencia a formar agregados en vez de mantenerse aislados unos de otros sobre la superficies.

En el estudio “Reactivity of Cobal-Fullerene Complexes towards Deuterium” [14], se sigue el mismo procedimiento para estudiar las posiciones estables del cobalto en el fullereno. Se ve que, como en nuestro caso, los tres primeros átomos de cobalto que se añaden están en contacto directo con el fullereno. En el caso de un cobalto, su configuración de menor energía es sobre una arista de un hexágono, a diferencia de nuestro caso que es sobre un vértice. Sin embargo, las configuraciones estables de los agregados con dos y tres átomos coinciden. Respecto a la configuración estable con cuatro átomos añadidos, nosotros seguimos teniendo una figura plana, un rombo, pero para el cobalto ya se obtiene una figura tridimensional, más explícitamente una pirámide trigonal. Para los agregados con cinco y seis átomos, también se obtienen configuraciones diferentes. En cuanto al agregado de cinco átomos de cobalto se obtiene una bipirámide trigonal, frente a la pirámide romboidal que se obtiene para el agregado de cinco átomos de vanadio. Finalmente, al añadir seis átomos de cobalto se obtiene un octaedro, y para seis átomos de vanadio una bipirámide romboidal.

Algunas de las otras configuraciones estudiadas se han añadido en el anexo 5.1.

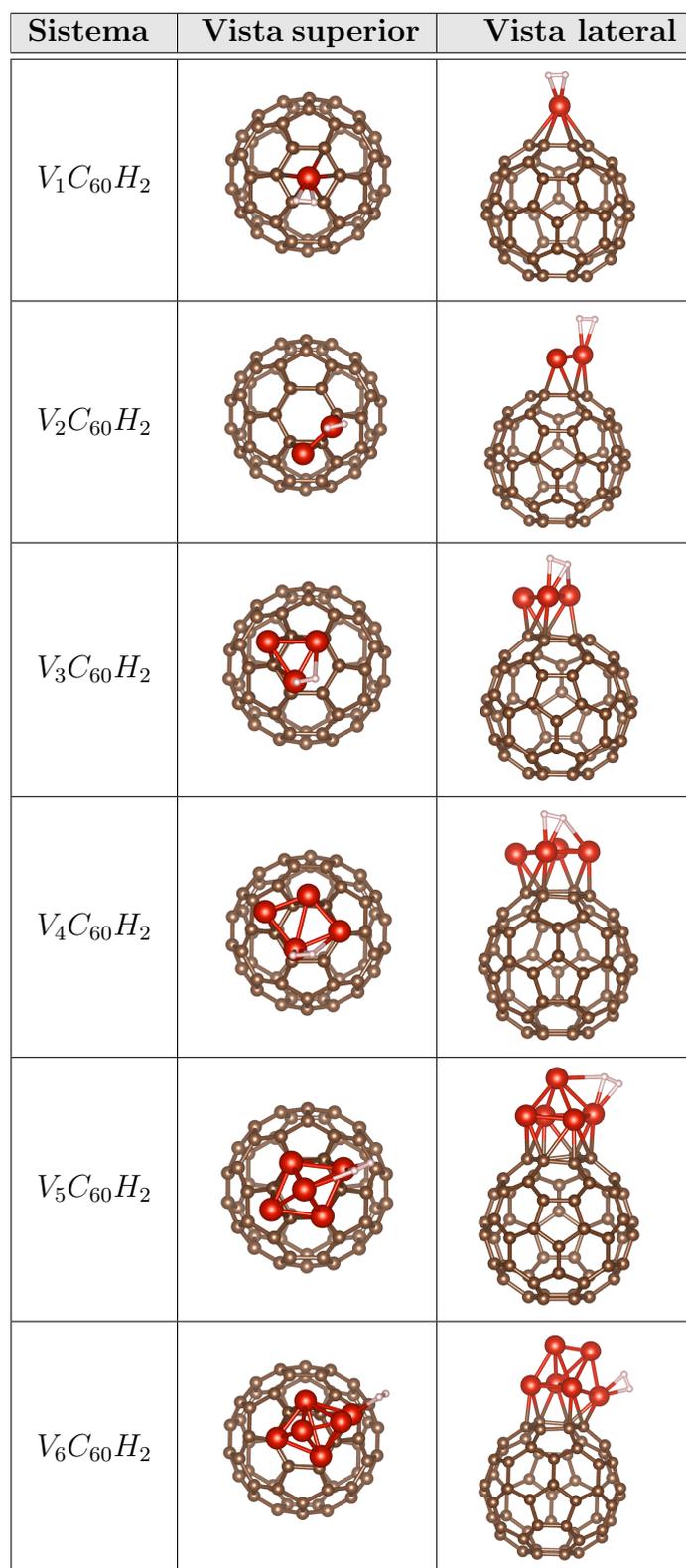
#### 4.1.2. Sistemas $V_nC_{60}H_2$ .

Estudiamos en primer lugar la adsorción de hidrógeno molecular sobre los complejos de  $V_nC_{60}$ .

En las tablas de este apartado se añade información sobre las configuraciones más estables de los sistemas tipo  $V_nC_{60}H_2$ ,  $n = 1, \dots, 6$ .

Para realizar este estudio se ha partido de las configuraciones más estables de los sistemas  $V_nC_{60}$ ,  $n = 1, \dots, 6$ , a los cuales se les ha ido añadiendo el hidrógeno molecular, teniendo en cuenta todas las posiciones relativas posibles de los dos sistemas. Hay casos en los que, partiendo de hidrógeno molecular, en la configuración final los hidrógenos aparecen disociados. Estos casos se estudiarán en el siguiente apartado. Un ejemplo de este caso es la configuración más estable del sistema  $V_6C_{60}2H$ .

En la figura 4.4 se han incluido imágenes desde un punto de vista superior y desde un punto de vista lateral de las geometrías estables, y en la tabla 4.5 las energías de estas configuraciones, las energías de adsorción calculadas con la fórmula 4.3, el momento magnético que obtenemos en la salida y la multiplicidad.

Figura 4.4: Geometrías de las configuraciones estables de  $V_nC_{60}H_2$ .

Sistema	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
$V_1C_{60}H_2$	0.65	4	5
$V_2C_{60}H_2$	0.58	1	2
$V_3C_{60}H_2$	0.77	0	1
$V_4C_{60}H_2$	0.84	1	2
$V_5C_{60}H_2$	0.44	2	3
$V_6C_{60}H_2$	0.44	1	2

Tabla 4.5: Datos de las configuraciones estables de  $V_nC_{60}H_2$ .

En la figura 4.4 se ve que, aunque se añada hidrógeno, las posiciones del fullereno y los vanadios se mantienen próximas a sus posiciones en las configuraciones más estables de los sistemas sin hidrógeno.

El posible cambio de la geometría está relacionado con lo fuerte que sea la interacción del hidrógeno con las distintas estructuras y con la diferencia de energía entre esas geometrías. El cambio de geometría puede ocurrir cuando un agregado tiene dos estructuras con energías no muy diferentes, y precisamente la menos estable es más ávida por el hidrógeno, es decir, tiene mayor energía de adsorción, lo que puede hacer que al adsorber hidrógeno se convierta en la configuración más estable. Este no sería nuestro caso, como se puede ver en la figura 4.4.

Vemos que los átomos de hidrógeno en todos los casos tienden a adsorberse en los átomos de vanadio que están en contacto con el fullereno, es decir, en los que son paralelos al hexágono. Además, los dos átomos tienden a ligarse al mismo átomo de vanadio.

En cuanto al momento magnético, su posible cambio depende de cómo estén distribuidos los niveles electrónicos del cluster o agrupación de átomos del metal. Si hay un gap relativamente grande tanto para los electrones con spin up como con spin down, entonces es difícil que la adsorción de hidrógeno cambie el momento magnético. Lo que entra en juego es la hibridación de los niveles del hidrógeno con los niveles del cluster y dónde se sitúan los estados del hidrógeno con respecto a los del cluster. A veces el electrón del hidrógeno puede ocupar o hacer que se desplacen los estados up (o down) del cluster hacia arriba o hacia abajo del nivel de Fermi produciendo un aumento o una disminución del momento magnético. Por tanto, este cambio tiene que ver con la carga de la molécula añadida, ya que son los electrones de esta, en nuestro caso hidrógeno, los que hibridan con los del cluster.

En nuestro caso, los momentos magnéticos no cambian al añadir el hidrógeno. Son los mismos que los de la tabla 4.1.

En cuanto a las energías, no siguen ningún patrón característico. Presentan oscilaciones con el número de átomos de vanadio. Este tipo de comportamiento es habitual para pequeños agregados.

En el estudio citado anteriormente relacionado con la adsorción del cobalto en el fullereno [14] también se estudia la adsorción de las moléculas de hidrógeno sobre los sistemas formados por cobalto y fullereno. Como cabría de esperar, las posiciones estables en las que se adsorbe el hidrógeno en los sistemas con uno, dos y tres vanadios son muy similares en el caso de los sistemas con cobalto y vanadio, ya que se habían obtenido configuraciones equivalentes para los sistemas formados por los metales y el fullereno. Para los casos con agregados formados por cuatro, cinco o seis átomos de vanadio las configuraciones eran diferentes, por lo que al añadir las moléculas de hidrógeno también se obtienen configuraciones distintas. Para el caso de cuatro vanadios el hidrógeno se localiza por encima de los vanadios, que formaban un plano paralelo a un hexágono del fullereno, y en el caso de cuatro átomos de cobalto, como ya teníamos una figura tridimensional, los hidrógenos aparecen entre los dos planos de átomos añadidos. Para los agregados de cinco vanadios, la molécula de hidrógeno se sitúa a la altura del vanadio más alejado, pero para los agregados de seis vanadios, la molécula está entre las dos alturas de átomos de vanadio. En los casos de agregados de cinco y seis cobaltos, las moléculas de hidrógeno se sitúan en los dos casos a la misma altura que el segundo plano de átomos de cobalto.

En cuanto a las energías de adsorción, estas son mayores para el caso del cobalto que del vanadio para los agregados con uno, dos, cinco y seis átomos. Los agregados con tres y cuatro átomos de vanadio tienen mayor energía de adsorción que los de cobalto.

Algunas de las otras configuraciones estudiadas se han añadido en el anexo 5.2.

### 4.1.3. Sistemas $V_nC_{60}2H$ .

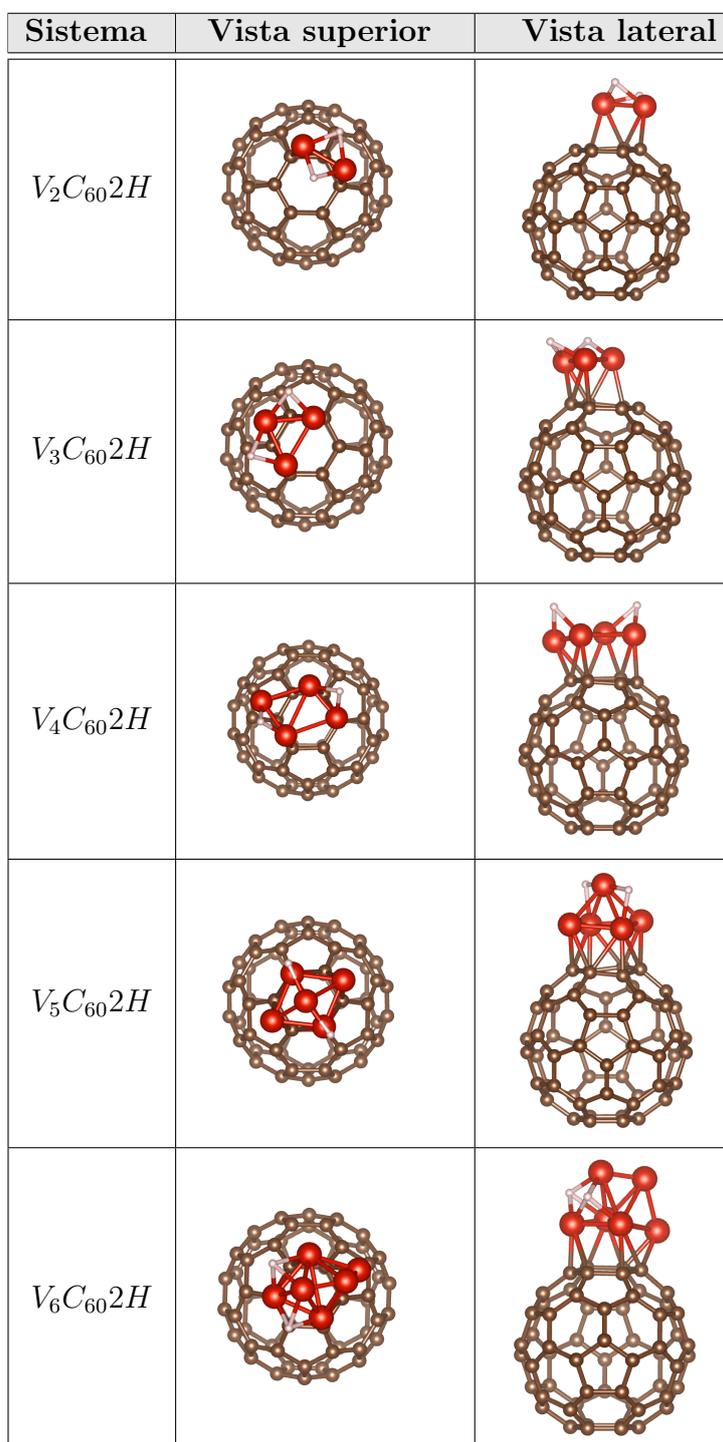
A continuación estudiamos la adsorción de  $2H$  de forma disociada sobre los complejos de  $V_nC_{60}$ .

En este apartado se estudian las configuraciones más estables de los sistemas tipo  $V_nC_{60}2H$ ,  $n = 1, \dots, 6$ . Como antes, se ha partido de las configuraciones más estables de los sistemas  $V_nC_{60}$ ,  $n = 1, \dots, 6$ , y se les ha añadiendo el hidrógeno disociado, teniendo en cuenta todas las posibilidades. Además, se han considerado las configuraciones iniciales con hidrógeno molecular cuyas configuraciones estables finales consten de hidrógeno disociado.

En la figura 4.7 se han incluido, como en el caso anterior, imágenes de las geometrías estables vistas desde arriba y desde el lateral, y en la tabla 4.6 las energías de las configuraciones, las energías de adsorción calculadas con la fórmula 4.4, el momento magnético que obtenemos en la salida y la multiplicidad.

Sistema	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
$V_2C_{60}2H$	1.55	1	2
$V_3C_{60}2H$	1.74	0	1
$V_4C_{60}2H$	1.71	1	2
$V_5C_{60}2H$	2.10	2	3
$V_6C_{60}2H$	1.79	1	2

Tabla 4.6: Datos de las configuraciones estables de  $V_nC_{60}2H$ .

Figura 4.7: Geometrías de las configuraciones estables de  $V_nC_{60}2H$ .

El caso de  $V_1C_{60}2H$  no se ha añadido porque tras probar con muchas configuraciones iniciales, se llegó a la conclusión de que un único átomo de vanadio no es capaz de disociar el hidrógeno. De hecho, el código sí que es capaz de calcular una estructura en la que el hidrógeno está disociado encima de un átomo de vanadio, pero la correspondiente energía de adsorción es ligeramente negativa lo que indica que no es una configuración favorable.

Al igual que antes, se ve en la tabla 4.7 que, aunque se añada hidrógeno, las posiciones del fullereno y los vanadios son prácticamente las posiciones de las configuraciones más estables de los sistemas  $V_nC_{60}$ . Además, vemos que también se conservan las magnetizaciones, como en el caso de hidrógeno molecular.

En las figuras se ve como en este caso los hidrógenos tienden a separarse para alcanzar las configuraciones de menor energía, adsorbiéndose cada átomo de hidrógeno entre dos vanadios distintos. Además, el par de vanadios en el que se adsorbe cada hidrógeno es diferente, excepto en el caso en el que solo se dispone de dos átomos de vanadio.

Más específicamente, los hidrógenos disociados se ubican sobre aristas que unen dos átomos de vanadio que están a la misma distancia del fullereno en las configuraciones  $V_2C_{60}2H$ ,  $V_3C_{60}2H$  y  $V_4C_{60}2H$ . En  $V_5C_{60}2H$ , están sobre aristas que unen dos vanadios, pero uno de ellos está en contacto con el fullereno y el otro es el que está más alejado. Y para  $V_6C_{60}2H$  los hidrógenos se sitúan en dos de las caras definidas por tres vanadios.

Aunque no se puede distinguir ningún comportamiento característico en las energías, cabe destacar que las energías de adsorción en el caso de los hidrógenos disociados son mayores en todos los casos que para el hidrógeno molecular, como ocurre también en el caso de cobalto en fullereno [14].

En el caso de  $V_2C_{60}2H$  la energía de adsorción es menor porque los dos hidrógenos disociados se unen a la única arista disponible del dímero vanadio-vanadio.

En comparación también con el estudio de la adsorción de hidrógeno en fullereno dopado con cobalto, como ocurre en el caso molecular, las configuraciones estables para los casos con agregados de dos y tres átomos son similares, pero cambian completamente en el caso de cuatro, cinco y seis vanadios.

Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre en el caso molecular, las energías de adsorción del hidrógeno disociado en el fullereno son mayores en todos los casos para el fullereno dopado de vanadio que para el dopado de cobalto [14].

Algunas de las otras configuraciones estudiadas se han añadido en el anexo 5.3.

## 4.2. Distribución de carga.

En el apartado anterior, se han estudiado las configuraciones de menor energía de sistemas cargados. En concreto, se estudian sistemas con carga +1, es decir, sistemas a los cuales les falta un electrón para ser neutros. Sin embargo, esta carga no tiene por qué estar uniformemente distribuida por todo el sistema.

La obtención de la distribución de carga requiere de cálculos adicionales, por lo que se ha llevado a cabo únicamente sobre las configuraciones más estables de los casos de  $V_1C_{60}^+$  y de  $V_2C_{60}^+$ . Para las configuraciones con menores energías de los sistemas con más vanadios se procedería de forma similar, pero por falta de tiempo, y dado que el problema primordial del trabajo era la obtención de las geometrías estables, se ha optado por plantear este problema únicamente en dichos casos.

En cada caso, se ha partido de la geometría de la configuración estable obtenida, y se han realizado dos cálculos autoconsistentes diferentes al usual, para lo cual hemos cambiado los parámetros de entrada del programa, con los que se obtienen un conjunto de datos más completo que en los casos habituales, por lo que se precisa de un mayor espacio de almacenamiento. Los dos cálculos realizados para cada sistema corresponden al cálculo de  $V_nC_{60}$  cargado y neutro con las geometrías obtenidas en el apartado anterior. Tras ello, se realizan unos cálculos post-processing para poder pintarlos en el programa VESTA.

Se hacen los cálculos sobre estos dos sistemas distintos porque lo que nos interesa es saber cómo se ha distribuido este defecto de carga electrónica que aparece solo cuando el sistema está cargado. Cada archivo obtenido indica cómo se distribuyen todos los electrones de valencia que aparecen en los dos casos. Por tanto, lo que se hace es la diferencia entre las densidades de carga del sistema cargado y las densidades de carga del sistema neutro, es decir:

$$\Delta\rho = \rho(V_nC_{60}^+) - \rho(V_nC_{60}), \quad n = 1, 2.$$

Esto se hace con el uso del programa VESTA. En las imágenes que se añaden a continuación, el color amarillo presentará un incremento en la densidad electrónica (de carga negativa) y el azul una disminución.

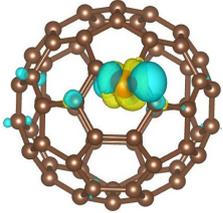
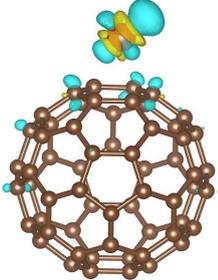
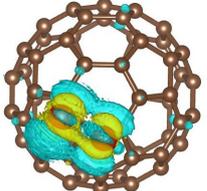
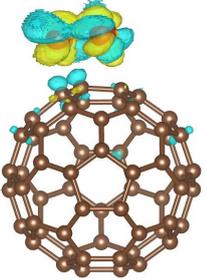
Sistema	Vista superior	Vista lateral
$V_1C_{60}$		
$V_2C_{60}$		

Figura 4.8: Diferencia de la densidad de carga de electrones entre el complejo catiónico  $V_nC_{60}^+$  y el complejo neutro  $V_nC_{60}$  con la misma estructura geométrica que el complejo catiónico correspondiente, para  $n = 1, 2$ .

Con las imágenes de la tabla 4.8 se obtiene información sobre la localización espacial de la carga positiva en los complejos catiónicos, ya que representan la diferencia de densidad de carga de electrones entre el complejo catiónico ( $V_nC_{60}^+$ ) y el complejo neutro ( $V_nC_{60}$ ) que tiene la misma estructura geométrica que el complejo catiónico correspondiente.

Se muestra que la carga positiva se localiza principalmente en el átomo de vanadio en el sistema  $V_1C_{60}^+$  y se distribuye uniformemente entre los dos átomos de vanadio en el sistema  $V_2C_{60}^+$ . Próximas al fullereno solo hay partes con pequeños defectos de densidad electrónica.

### 4.3. Formación de enlace.

Para estudiar los enlaces, es muy importante saber cómo se distribuyen los electrones en el sistema. El caso que nos concierne principalmente es el enlace entre la molécula de hidrógeno y el sistema del vanadio y el fullereno, y para estudiar de qué tipo son estos enlaces realizaremos diversos cálculos para obtener las densidades electrónicas.

Para estudiar la adsorción se partía de  $V_nC_{60}^+$ , cargado, y de una molécula de hidrógeno  $H_2$  o  $2H$ , neutra, para formar los sistemas cargados  $V_nC_{60}H_2^+$  o  $V_nC_{60}2H^+$ . Por tanto, la carga del conjunto antes y después de la adsorción coincide. Es decir, las diferencias de carga entre las condiciones estudiadas serían cero, a diferencia de lo que se ha visto en el apartado anterior. Por tanto, la redistribución de carga al adsorber  $H_2$  o  $2H$  sobre los complejos  $V_nC_{60}$  se deberá exclusivamente a la formación del enlace entre los hidrógenos y el agregado de vanadio.

Como en el caso anterior, se han tenido que realizar unos cálculos autoconsistentes y un postprocessing para cada caso. Se tienen que estudiar de esta manera por separado  $V_nC_{60}H_2^+$  o  $V_nC_{60}2H^+$ ,  $V_nC_{60}^+$ , y  $H_2$  o  $2H$ , en cada caso. Se ha hecho un estudio de los casos  $n = 1, 2$ , al igual que en el apartado previo.

En el programa VESTA se grafican las restas:

$$\Delta\rho = \rho(V_nC_{60}H_2^+) - \rho(V_nC_{60}^+) - \rho(H_2), \quad n = 1, 2,$$

$$\Delta\rho = \rho(V_2C_{60}2H^+) - \rho(V_2C_{60}^+) - \rho(2H),$$

ya que vimos que el hidrógeno disociado no se mantiene ligado al vanadio, y era el caso que se tenía que estudiar.

Con esto vamos a ver cómo cambia la distribución de carga electrónica del sistema al formarse el enlace, por lo que en realidad al hacer la diferencia lo que graficaremos será el enlace en sí.

Al igual que antes, se pintan en amarillo las zonas con un incremento de la densidad electrónica y en azul las zonas con una disminución de la densidad electrónica. Por tanto, se tiene que parte de la carga se mueve de las zonas azules a las amarillas.

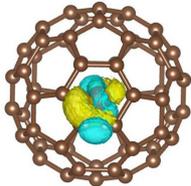
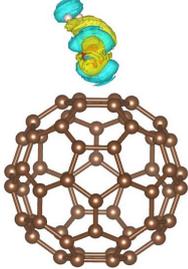
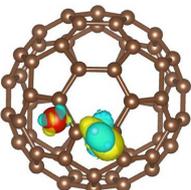
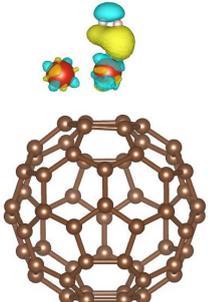
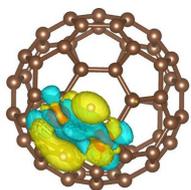
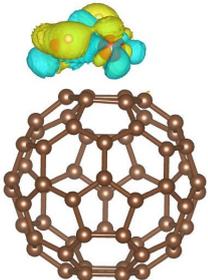
Sistema	Vista superior	Vista lateral
$V_1C_{60}H_2$		
$V_2C_{60}H_2$		
$V_2C_{60}2H$		

Figura 4.9: Diferencia del incremento de la densidad de carga de electrones entre el complejo  $V_nC_{60}H_2^+$  y los complejos  $V_nC_{60}^+$  y  $H_2$ , o entre el complejo  $V_nC_{60}2H^+$  y los complejos  $V_nC_{60}^+$  y  $2H$ , para  $n = 1, 2$ .

Vemos que en los casos del hidrógeno molecular, la densidad electrónica se ha reorganizado de tal manera durante la reacción se encuentra principalmente entre los átomos de hidrógeno y el vanadio sobre el cual se adsorben. La carga eléctrica se reduce en torno a los vanadios y por el lado contrario al enlace en la molécula de hidrógeno. Es decir, la densidad electrónica se concentra donde se forma el enlace, entre el vanadio y los hidrógenos, que será por tanto de tipo covalente, por compartición de electrones. Pero el enlace es covalente débil, ya que no llega a  $1\text{ eV}$  y se produce una polarización de la densidad electrónica en la dirección del enlace entre el átomo de vanadio y la molécula de hidrógeno.

En el caso de la adsorción disociativa, cada átomo de hidrógeno se enlaza con el agregado de vanadio. Se aprecia que cada átomo de hidrógeno está completamente rodeado de carga eléctrica, mientras que esta se reduce entre los dos átomos de vanadio. En los hidruros metálicos, el metal cede un electrón al hidrógeno, que se sitúa en una región de exceso de electrones. Y eso es precisamente lo que se ve en este caso, que cada átomo de hidrógeno está situado en una región de exceso de electrones. Por eso es un enlace tipo hidruro.

El  $H_2$  se adsorbe molecularmente en el complejo  $V_1C_{60}^+$ . La razón es que la carga positiva se localiza en el átomo de vanadio, como se ve en la primera figura de la tabla 4.9. Como consecuencia, los electrones no pueden transferirse del átomo de vanadio al estado de antienlace de la molécula de hidrógeno y, por lo tanto, no se produce disociación.

## 4.4. Densidad de espín

En el apartado 4.1, se han estudiado los momentos magnéticos de las configuraciones estables. Vimos que estos cumplen que:

$$\mu = N(\uparrow) - N(\downarrow).$$

Es decir, conocemos los valores de las diferencias entre el número de electrones con espín up y el de espín down. Sin embargo, esta diferencia no tiene por qué estar uniformemente distribuida por todo el sistema. El valor obtenido  $\mu$  solo da la media.

Representaremos las diferencias entre las densidades de espín up y espín down para los casos de uno y dos vanadios con y sin hidrógeno. Para ello, se hace un cálculo auto-consistente a partir de las configuraciones estables que se habían obtenido, y un cálculo post-processing para poder pintarlo. Se hará uso del programa Vesta para estudiar la gráfica, como en los casos anteriores. Las diferencias de las densidades electrónicas con spin up y down positivas se representan en amarillo, y las negativas en azul.

Esto sirve para ver si un sistema es magnético o no y de qué tipo (ferromagnético, ferromagnético,...).

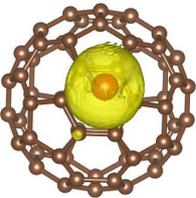
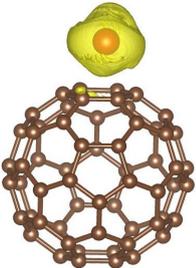
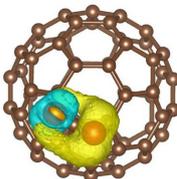
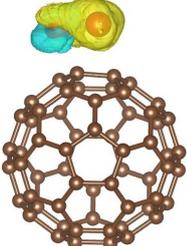
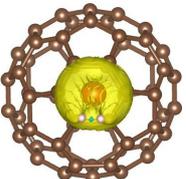
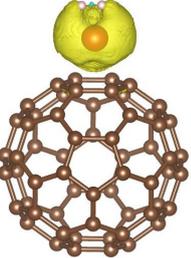
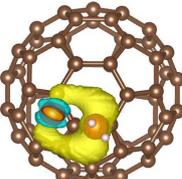
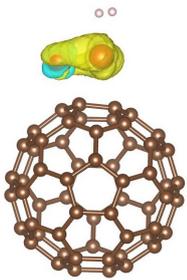
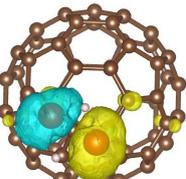
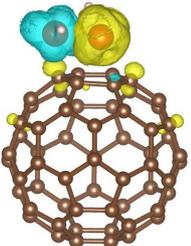
Sistema	Vista superior	Vista lateral
$V_1C_{60}$		
$V_2C_{60}$		
$V_1C_{60}H_2$		
$V_2C_{60}H_2$		
$V_2C_{60}2H$		

Figura 4.10: Distribución de las diferencias entre las densidades de espín up y espín down.

De las tablas 4.1, 4.5 y 4.6 vemos que para los sistemas con un vanadio el momento magnético es  $4\mu_B$ , y para los sistemas de dos vanadios es  $1\mu_B$ . Por tanto, como los sistemas del primer tipo tienen una magnetización mucho mayor, entonces cabe de esperar que haya más zonas con diferencia espín up y down positivas que negativas, y que la desigualdad sea mucho más pronunciada que para los casos con dos vanadios.

En la tabla 4.10 se ve que el sistema  $V_1C_{60}$  tiene una distribución con exceso de densidad con espines up. Al añadir la molécula de hidrógeno, se ve que prácticamente esta distribución se mantiene, exceptuando que entre los hidrógenos se ve una pequeña densidad electrónica con exceso de espín down.

Por su parte, en el sistema  $V_2C_{60}$  se ve que la densidad de espín up es mayor que la densidad de espín down, pero la diferencia no es tan pronunciada como en el caso anterior. Esto se debe a que la magnetización del sistema es mucho menor. Uno de los vanadios aparece rodeado de una densidad electrónica con exceso de espín up y otro con exceso de espín down.

Al añadir el hidrógeno molecular, estos se adsorben en la molécula de vanadio con espín up, sin cambiar de forma relevante la distribución de los espines. Solo vemos que la región con exceso de densidad de espín up se ha extendido un poco más hacia el vanadio rodeados de espines down.

En el caso de hidrógeno disociado, los dos átomos de hidrógeno se localizan entre los dos átomos de vanadio, de manera que a cada uno de los lados de la línea imaginaria que une a los hidrógenos hay una distribución de espines diferente.

En resumen, se tiene que en los sistemas con un átomo de vanadio, el fullereno se mantiene compensado en espín. Es decir, las densidades electrónicas up y down son iguales en la zona del fullereno, y esa es la razón por la que no aparece ninguna hipersuperficie en dicha región. El momento magnético está localizado precisamente en el átomo de vanadio, como muestra la isosuperficie amarilla, la cual corresponde a un exceso de densidad de electrones con spin up.

Por otra parte, en el caso de los sistemas con dos átomos de vanadios se observa que en torno a uno de ellos hay exceso de densidad electrónica con spin up, pues hay superficie amarilla, mientras que en torno al otro hay un defecto de densidad con spin down, la superficie azul. Este es un comportamiento de tipo ferrimagnético. Como consecuencia, el momento magnético del sistema con dos vanadios se reduce con respecto al sistema con un solo vanadio.

# Capítulo 5

## Conclusiones

Los cálculos basados en la Teoría Funcional de la Densidad nos han permitido ver las ventajas que aportaría el vanadio en la adsorción del hidrógeno en fullereno, y cómo son las características de este proceso.

Hemos visto en el estudio de los sistemas sin hidrógeno que las energías de adsorción aumentan con el número de vanadios. Por tanto, una opción para complementar este trabajo podría ser el estudio de sistemas con un número mayor de átomos de vanadio para ver si sigue aumentando la estabilidad de los sistemas, lo cual es recomendable para el posterior almacenamiento de hidrógeno. Cabe mencionar que para el estudio equivalente realizado con cobalto [14], las energías de adsorción para el mismo número de átomos en los agregados es ligeramente mayor, por lo que se obtienen configuraciones algo más estables.

Las agrupaciones de dos hidrógenos se pueden presentar de forma molecular y disociativa. El hidrógeno molecular por su parte se puede adsorber directamente o se puede disociar en cuyo caso los hidrógenos se adsorben separadamente. Hemos visto que en todos los casos las energías de adsorción del hidrógeno en los sistemas formados por fullereno y átomos de vanadio son mayores en el caso de hidrógeno disociado, por lo que la adsorción disociativa será favorable energéticamente.

Cuanto mayor energía de adsorción, más estable es la configuración del sistema tratado. Para almacenar energía, se necesita que esta sea positiva, pero cuanto más grande sea, más difícil será luego extraer la energía para su uso. Por tanto, la adsorción de  $H_2$  molecular será mejor que una adsorción donde el  $H_2$  se disocia.

El hecho de añadir hidrógeno, tanto molecular como disociado, no afecta en gran medida a la geometría de las configuraciones estables de los sistemas formados por un fullereno y por átomos de vanadio. Para menos de cinco vanadios estos se colocan formando un plano

paralelo a uno de los hexágonos del fullereno. Para cinco y seis vanadios, el conjunto de estos ya forman una figura tridimensional, en la que se pueden distinguir dos niveles de átomos de vanadios paralelos a un mismo hexágono del fullereno.

No podemos sacar nada en claro del comportamiento de la magnetización en función del número de vanadios. Sin embargo, se ha visto que esta magnetización se mantiene constante para cada número fijo de vanadios aunque se añadan hidrógenos a los sistemas.

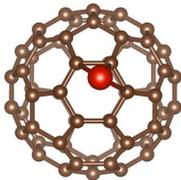
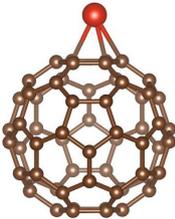
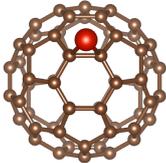
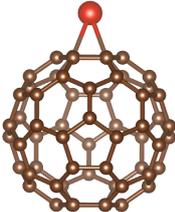
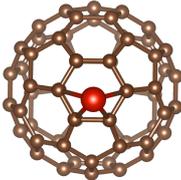
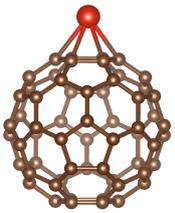
Cabe mencionar también el caso de  $V_1C_{60}2H$ , en el cual vemos que un único átomo de vanadio no es capaz de disociar el hidrógeno. Esto también ocurre para otros metales de transición como el cobalto, como se ve en el estudio “Reactivity of Cobal-Fullerene Complexes towards Deuterium” [14].

Se puede concluir que el vanadio es un buen candidato para dopar materiales porosos de carbono como el fullereno y favorecer el almacenamiento de hidrógeno, que es un problema actual de vital importancia para conseguir evolucionar a un sistema eléctrico sostenible y disminuir la contaminación. Estas nanopartículas tienen gran capacidad para adsorber hidrógeno, tanto disociado como molecular.

# Anexo

Durante el trabajo de fin de grado se han estudiado una cantidad de 220 geometrías diferentes, con el fin de aportar rigurosidad al método de estudio y fiabilidad a las conclusiones obtenidas. Sin embargo, debido al gran número de casos probados, nos restringiremos en el apéndice a exponer las geometrías obtenidas más significativas o con mejor energía. Daremos para cada configuración una vista superior, una vista lateral, la energía de adsorción, la magnetización y la multiplicidad. Dividiremos el anexo en tres partes, al igual que la sección “Configuraciones Estables”, 4.1.

## 5.1. Sistemas $V_nC_{60}$ .

Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		2.51	4	5
		2.40	4	5
		2.50	4	5

Sigue en la página siguiente.

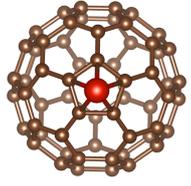
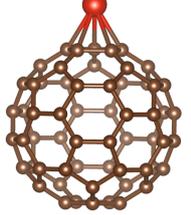
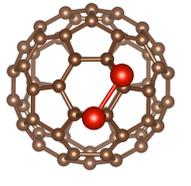
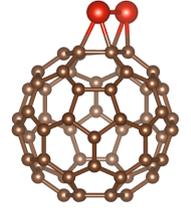
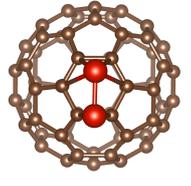
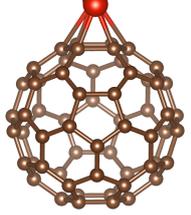
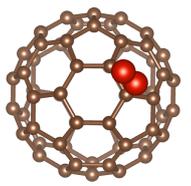
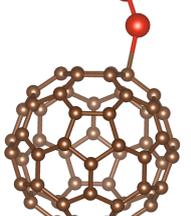
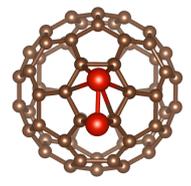
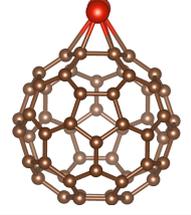
Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		2.44	4	5

Tabla 5.1: Configuraciones  $V_1 C_{60}$ .

Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		3.32	1	2
		2.88	1	2
		2.43	1	2
		2.87	1	2

Sigue en la página siguiente.

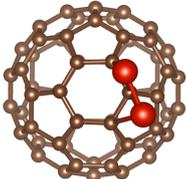
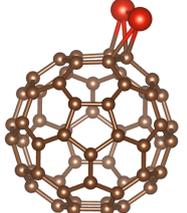
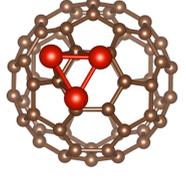
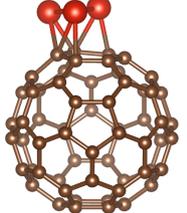
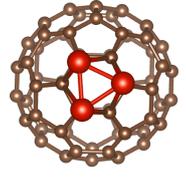
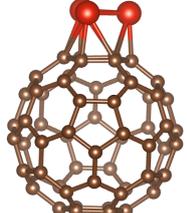
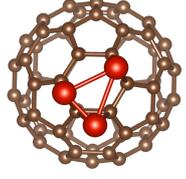
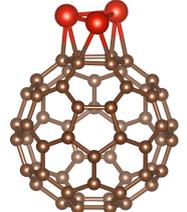
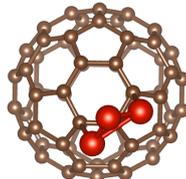
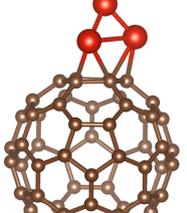
Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		3.07	3	4

Tabla 5.2: Configuraciones  $V_2C_{60}$ .

Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		3.86	0	1
		3.77	0	1
		3.37	4	5
		2.96	0	1

Sigue en la página siguiente.

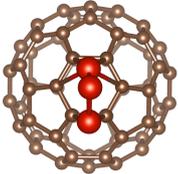
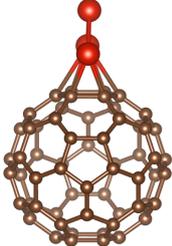
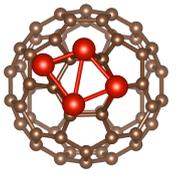
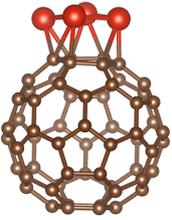
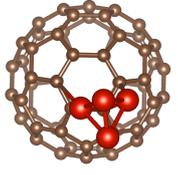
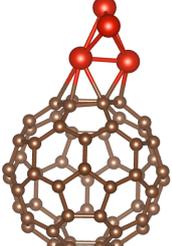
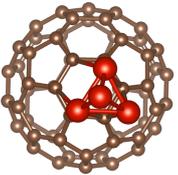
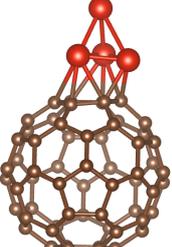
Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		2.33	2	3

Tabla 5.3: Configuraciones  $V_3C_{60}$ .

Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		3.61	1	2
		2.35	1	2
		3.00	3	4

Sigue en la página siguiente.

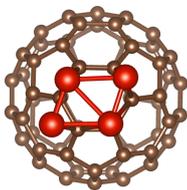
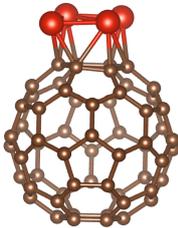
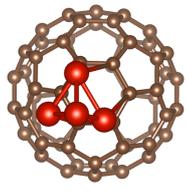
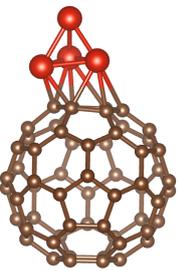
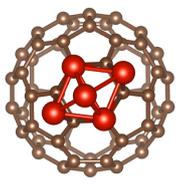
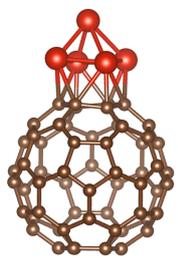
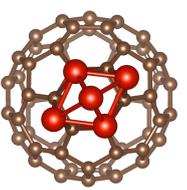
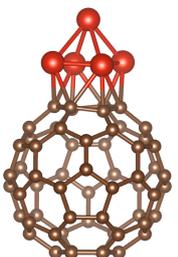
Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		3.33	3	4
		2.33	2	3

Tabla 5.4: Configuraciones  $V_4C_{60}$ .

Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		3.77	2	3
		3.65	4	5

Sigue en la página siguiente.

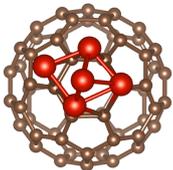
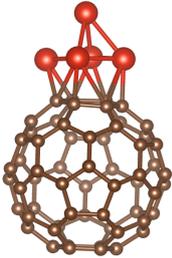
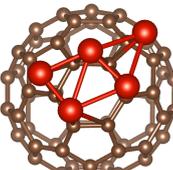
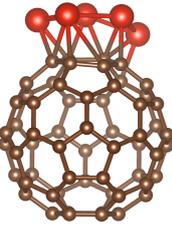
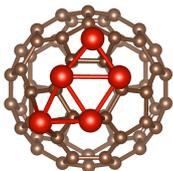
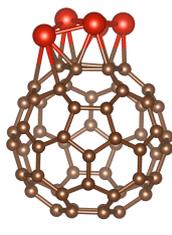
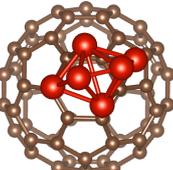
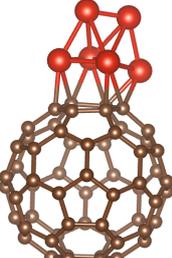
Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		3.57	4	5
		2.60	4	5
		3.57	4	5

Tabla 5.5: Configuraciones  $V_5C_{60}$ .

Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		3.91	1	2

Sigue en la página siguiente.

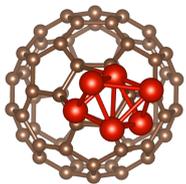
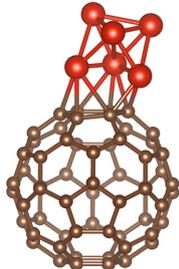
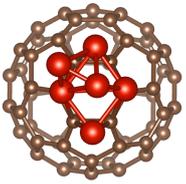
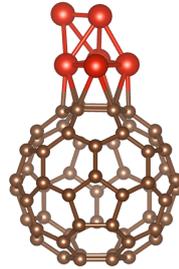
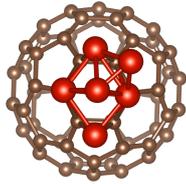
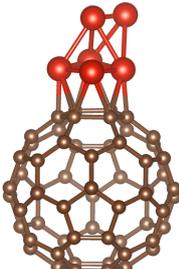
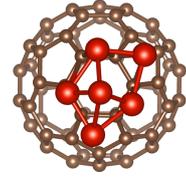
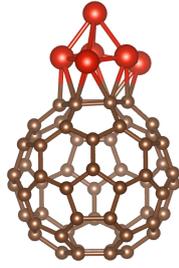
Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		2.77	1	2
		3.42	1	2
		2.40	1	2
		3.02	1	2

Tabla 5.6: Configuraciones  $V_6C_{60}$ .

5.2. Sistemas  $V_n C_{60} H_2$ .

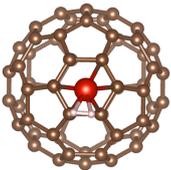
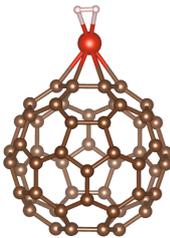
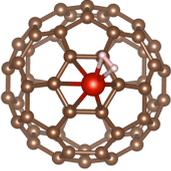
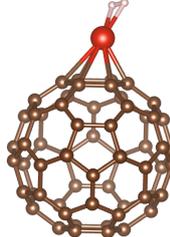
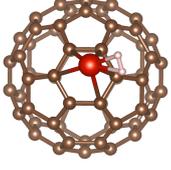
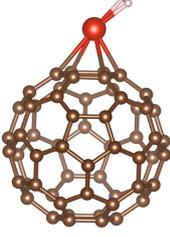
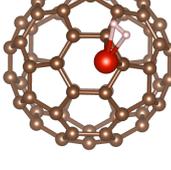
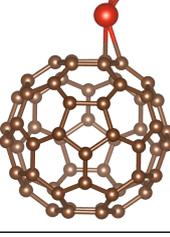
Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		0.65	4	5
		0.62	4	5
		0.61	4	5
		0.65	4	5

Tabla 5.7: Configuraciones  $V_1 C_{60} H_2$ .

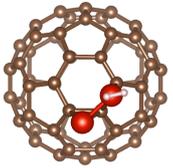
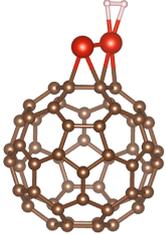
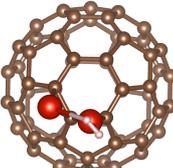
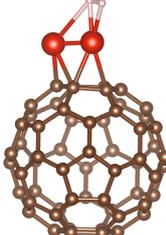
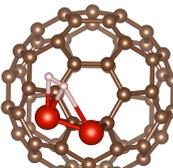
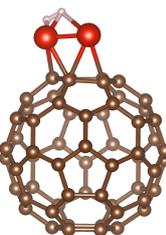
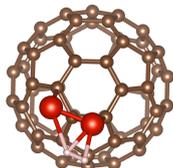
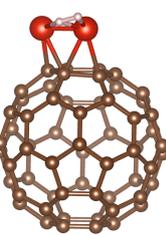
Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		0.58	1	2
		0.57	1	2
		0.49	1	2
		0.57	1	2

Tabla 5.8: Configuraciones  $V_2C_{60}H_2$ .

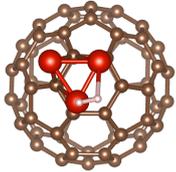
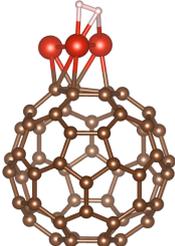
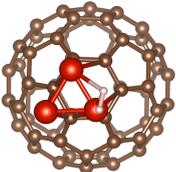
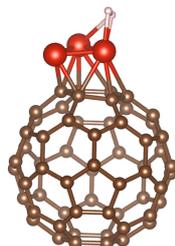
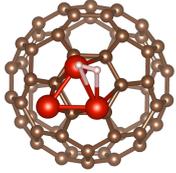
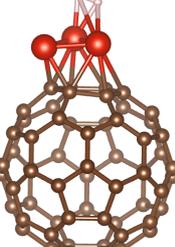
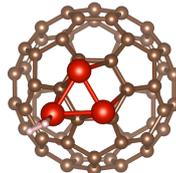
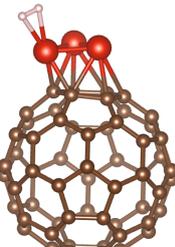
Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		0.77	0	1
		0.76	0	1
		0.76	0	1
		0.42	0	1

Tabla 5.9: Configuraciones  $V_3C_{60}H_2$ .

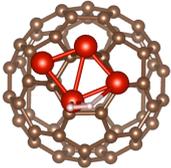
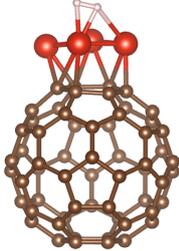
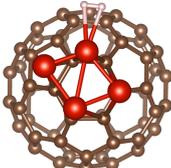
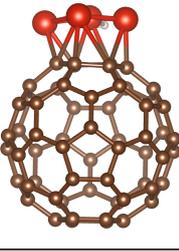
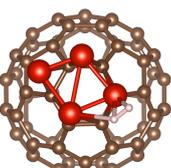
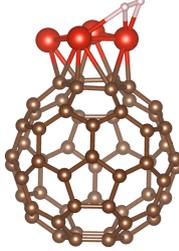
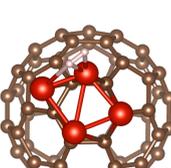
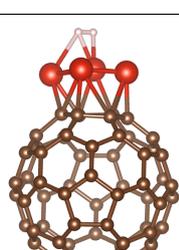
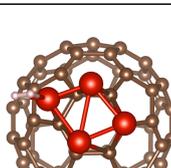
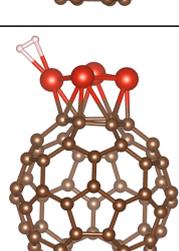
Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		0.84	1	2
		0.35	1	2
		0.65	1	2
		0.51	1	2
		0.46	1	2

Tabla 5.10: Configuraciones  $V_4 C_{60} H_2$ .

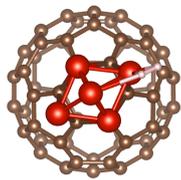
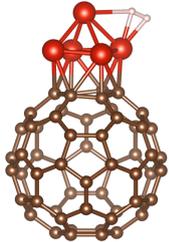
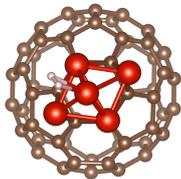
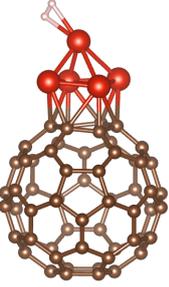
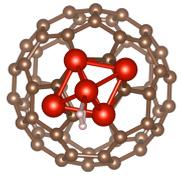
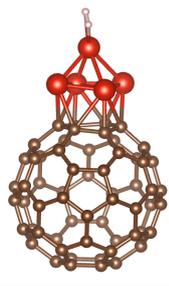
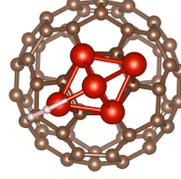
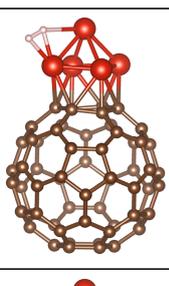
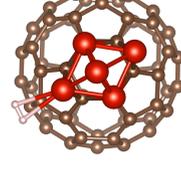
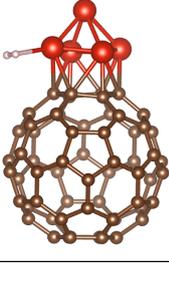
Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		0.44	2	3
		0.22	2	3
		0.23	2	3
		0.43	2	3
		0.29	2	3

Tabla 5.11: Configuraciones  $V_5C_{60}H_2$ .

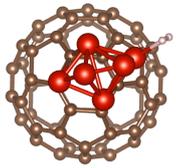
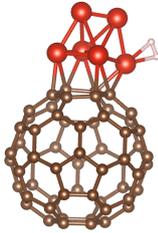
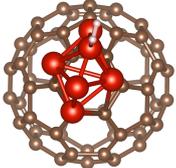
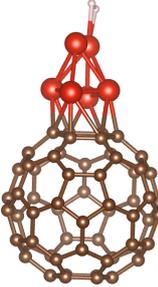
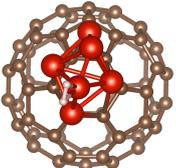
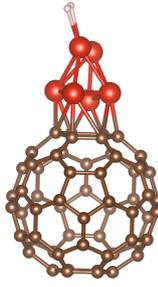
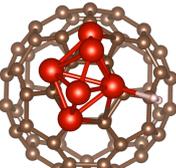
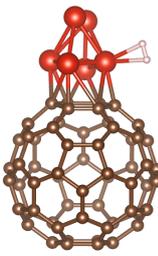
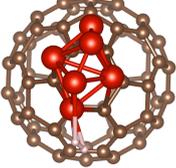
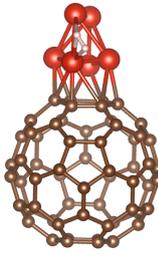
Vista superior	Vista lateral	$E_{ads}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		0.44	1	2
		0.33	1	2
		0.30	1	2
		0.40	1	2
		0.32	1	2

Tabla 5.12: Configuraciones  $V_6 C_{60} H_2$ .

5.3. Sistemas  $V_nC_{60}2H$ .

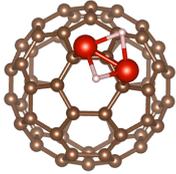
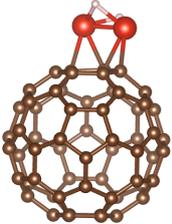
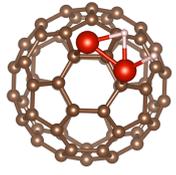
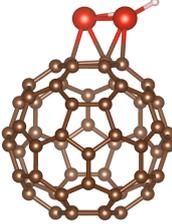
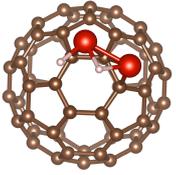
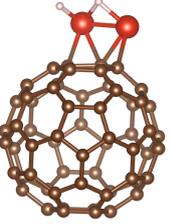
Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		1.55	1	2
		0.62	1	2
		0.65	1	2

Tabla 5.13: Configuraciones  $V_2C_{60}2H$ .

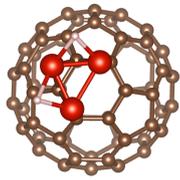
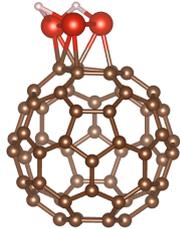
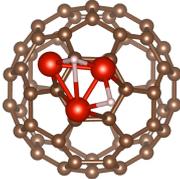
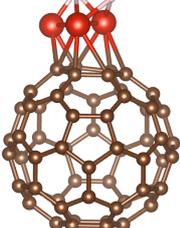
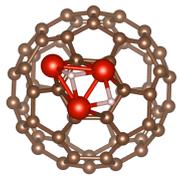
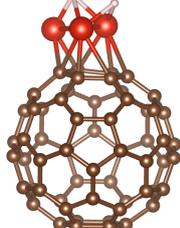
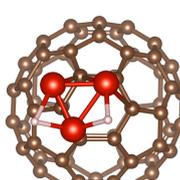
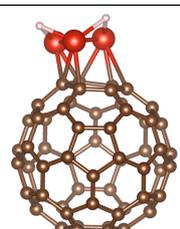
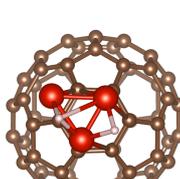
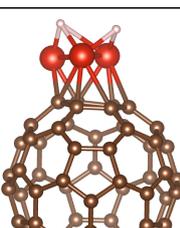
Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		1.74	0	1
		1.55	0	1
		0.58	0	1
		1.46	0	1
		1.56	0	1

Tabla 5.14: Configuraciones  $V_3C_{60}2H$ .

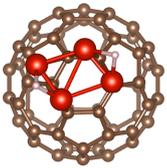
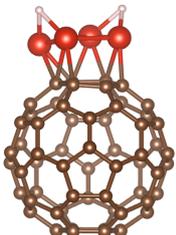
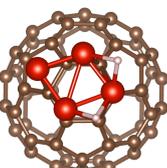
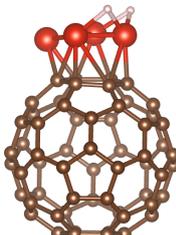
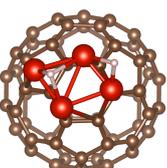
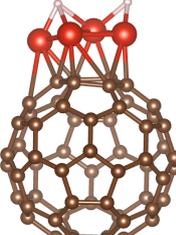
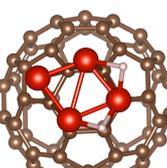
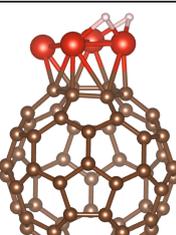
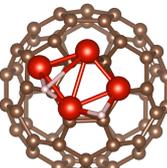
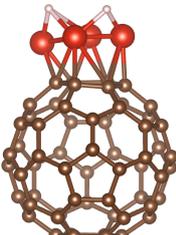
Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		1.71	1	2
		1.64	1	2
		1.68	1	2
		1.65	1	2
		1.62	1	2

Tabla 5.15: Configuraciones  $V_4 C_{60} 2H$ .

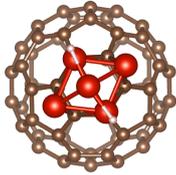
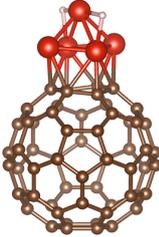
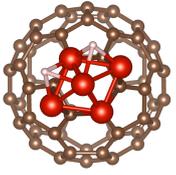
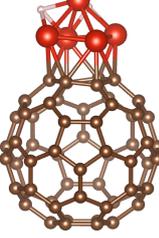
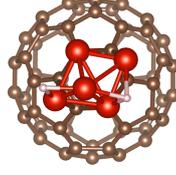
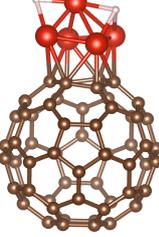
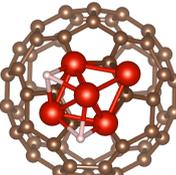
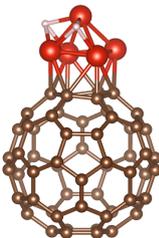
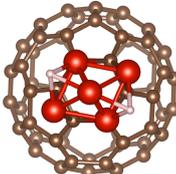
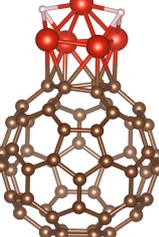
Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		2.10	2	3
		1.97	2	3
		1.95	0	1
		1.99	2	3
		2.05	2	3

Tabla 5.16: Configuraciones  $V_5 C_{60} 2H$ .

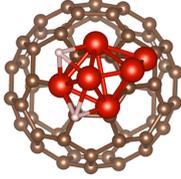
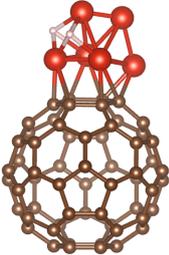
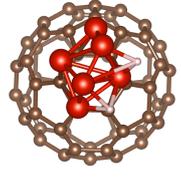
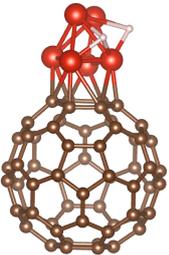
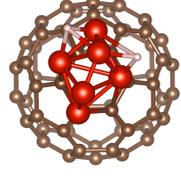
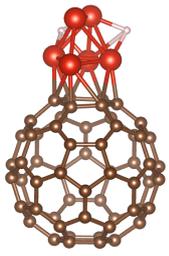
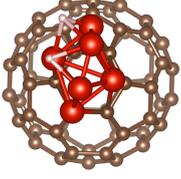
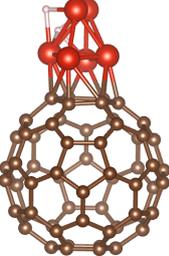
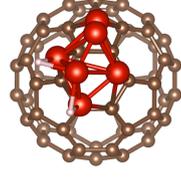
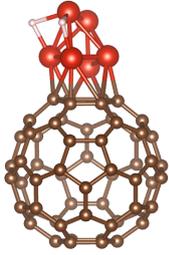
Vista superior	Vista lateral	$E_{\text{ads}}/eV$	$\mu/\mu_B$	Multiplicidad
		1.79	1	2
		1.34	1	2
		1.71	1	2
		1.28	1	2
		1.34	1	2

Tabla 5.17: Configuraciones  $V_6 C_{60} 2H$ .

# Bibliografía

- [1] B. D. Adams and A. Chen. The role of palladium in a hydrogen economy. *Materials-today*. V14, 282-289 (2011).
- [2] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College (1976).
- [3] M. Blanco-Rey, J. Iñaki Juaristi, M. Alducin, M. J. López and J. A. Alonso (2016). Is Spillover Relevant for Hydrogen Adsorption and Storage in Porous Carbons Doped with Palladium Nanoparticles?. *J.Phys.Chem. C*120, 17357-17364 (2016).
- [4] I. Cabria, M.J. López, J.A. Alonso . Simulation of the hydrogen storage in nanoporous carbons with different pore shapes. *ScienceDirect*. Vol 36, 10748-10759 (2011).
- [5] I. Cabria, M. J. López, S. Fraile and J. A. Alonso. Adsorption and Dissociation of Molecular Hydrogen on Palladium Clusters Supported on Graphene. *J. Phys. Chem. C*116, 21179-21189 (2012).
- [6] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe. *Quantum Mechanics*. Wiley-Interscience (1977).
- [7] P Giannozzi, O Andreussi, T Brumme, O Bunau, M Buongiorno Nardelli, M Calandra, etc. *Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO*. Publishing Ltd (2017).
- [8] W. A. de Heer. *The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models*. The American Physical Society. Vol 65, 611-615 (1993).
- [9] P. Jena. *Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future*. *J. Phys. Chem. C*2, 206–211 (2011).
- [10] QUANTUM ESPRESSO, página web <https://www.quantum-espresso.org/>.
- [11] D. S. Sholl, J. A. Steckel. *Density Functional Theory. A Practical Introduction*. Wiley, (2009)

- 
- [12] I. Swart, F. M. F. de Groot, B. M. Weckhuysen, Philipp Gruene, Gerard Meijer and Andre Fielicke. H<sub>2</sub> Adsorption on 3d Transition Metal Clusters: A Combined Infrared Spectroscopy and Density Functional Study. *J. Phys. Chem. A* 112, 1139-1149 (2007).
- [13] J. Vanbuel. Binary clusters as gas phase model systems for the hydrogenation kinetics of nanostructured materials. Arenberg Doctoral School, Faculty of Science, Arenberg, Germany (2019).
- [14] J. Vanbuel, E. Germán, G. Libeert, K. Veys, J. Moens, J. A. Alonso, M. J. López, and E. Janssens. Reactivity of Cobalt-Fullerene Complexes towards Deuterium. *ChemPhysChem*. Vol 21, 1012-1018 (2020).
- [15] A. Züttel. Materials for hydrogen storage. *Materials today*. Vol 6, 24-33 (2003).