

Universidad de Valladolid



Grado en Física

Curso 2019-2020

Trabajo de Fin de Grado

DOPADO CON
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y
ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN
MATERIALES BIDIMENSIONALES

AUTOR:

Ana Álvarez Yenes

TUTORES:

María José López Santodomingo

Estefanía Germán

Resumen

Las nanopartículas metálicas se usan para aumentar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de materiales nanoporosos de carbono y de materiales laminares. Con esta motivación, en este Trabajo de Fin de Grado se estudiará el dopado de la lámina de boro-grafdiino, un material laminar muy novedoso candidato a almacenar hidrógeno, con uno, dos y seis átomos de paladio. El objetivo último es comprobar la capacidad del sistema completo para adsorber hidrógeno.

La metodología de cálculo utilizada para llevar a cabo este estudio es el formalismo de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), basado en la aplicación de la mecánica cuántica a sistemas de muchas partículas. Usando esta teoría se pueden determinar propiedades como la estructura geométrica o la energía mínima del sistema utilizando funcionales de la densidad electrónica.

El Capítulo 1 de este TFG está dedicado a enmarcar el estudio realizado dentro del contexto de la energía basada en el hidrógeno y su almacenamiento y a exponer la motivación de dicho estudio. En el Capítulo 2, se centra en la teoría del funcional de la densidad (DFT), que permite calcular con gran precisión la estructura electrónica y las propiedades tanto estructurales como energéticas de estos sistemas. Se explican los fundamentos teóricos en los que se basa con el objetivo de comprender el funcionamiento del código usado en las simulaciones. Se explican los aspectos prácticos y los métodos de interpretación de los resultados. Dichos resultados se exponen en el Capítulo 3 y, finalmente en el Capítulo 4 se destacan las principales conclusiones obtenidas.

Abstract

Metallic nanoparticles are used to enhance the hydrogen storage capacity of nanoporous carbon-based materials and layered materials. With this motivation, in this project we will study the doping of the boron-graphdiyne layer, a novel layered material with potential for hydrogen storage, with one, two and six palladium atoms, a metal which has been proved effective in hydrogen storage. The ultimate goal is to analyse the hydrogen storage capacity of the whole final system.

The methodology used in order to carry out this study is the Density Functional Theory (DFT), based on the application of quantum mechanics to systems formed by many particles. Applying this theory one can determine properties like the geometric structure or the minimum energy of the system via functionals of the electronic energy.

Chapter 1 is dedicated to framing this study in the context of energy based on hydrogen and hydrogen storage and to explain the motivation behind this study. Chapter 2 focuses on the Density Functional Theory (DFT) which allows to calculate the electronic structure and the structural and energetic properties of these systems precisely. The theoretical basis of this theory is explained with the goal of achieving a better understanding of the code used in the simulations. The more practical aspects and the methods used in the analysis of the results obtained are also explained. Such results are presented in Chapter 3 and, finally, in Chapter 4 the principal conclusions reached are highlighted.

Índice

Índice	III
1. Introducción	1
1.1. Almacenamiento de Hidrógeno	2
1.1.1. Formas de almacenamiento	2
1.1.2. Adsorción en sólidos	4
1.2. Nanopartículas metálicas	5
1.2.1. Spillover	6
1.3. Materiales laminares	6
1.3.1. Materiales basados en el carbono	7
1.4. Motivación	8
2. Metodología	11
2.1. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	11
2.1.1. La ecuación de Schrödinger	11
2.1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer	12
2.1.3. Teoremas de Hohenberg y Kohn	13
2.1.4. Ecuaciones de Kohn-Sham	14
2.1.5. Funcionales de Intercambio-Correlación	15
2.1.6. Bases de ondas planas	16
2.1.7. Pseudopotenciales	18
2.2. Quantum Espresso	19
2.3. Interpretación de resultados	21
2.3.1. Energías de adsorción	21
2.3.2. Densidades de carga	21
3. Resultados	23
3.1. BGDY con un átomo de paladio	23
3.1.1. Adsorción de hidrógeno	25
3.2. BGDY con dos átomos de paladio	27
3.2.1. Átomos de paladio separados (Decoración)	27
3.2.2. Átomos de paladio juntos (Clusterización)	29
3.3. BGDY con seis átomos de paladio	30
3.3.1. Adsorción de hidrógeno	33

4. Conclusiones	36
Bibliografía	39
A. Anexos	43
A.1. Geometrías y energías finales para BGDY con un paladio	43
A.2. Geometrías y energías finales para la adsorción del hidrógeno en BGDY con un paladio	45
A.3. Geometrías y energías finales para la adsorción de hidrógeno en BGDY con seis paladíos	47
A.3.1. Para una estructura inicial octaédrica (OCT) del agregado de <i>Pd</i> ₆ adsorbido sobre la lámina de BGDY	47
A.3.2. Para una estructura inicial de bipirámide pentagonal incom- pleta (IPB) del agregado de <i>Pd</i> ₆ adsorbido sobre la lámina de BGDY	49

Capítulo 1

Introducción

La contaminación es uno de los problemas más importantes de la actualidad. Los combustibles fósiles son una fuente de energía imprescindible, suponiendo aproximadamente un 80 % del total de la energía consumida globalmente [1] y un 73 % de la consumida en España [2], [3]. El petróleo, el carbón y el gas natural constituyen las principales fuentes de energía, son necesarios en áreas como el transporte (donde se consume aproximadamente el 40 % de la energía) y la industria, y son la causa de un aumento drástico del efecto invernadero [4].

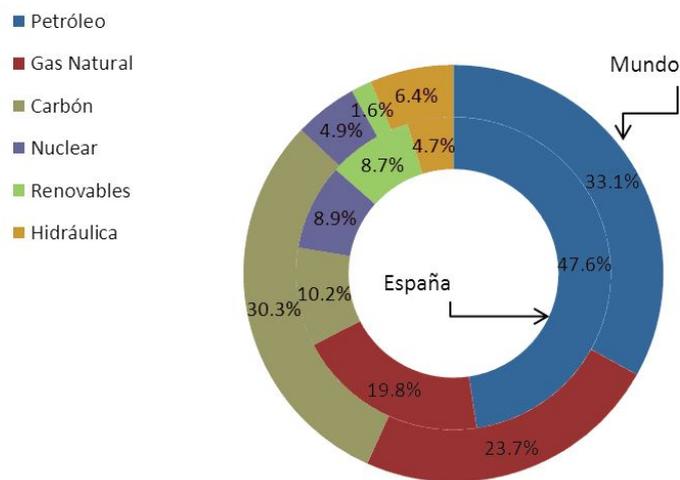


Figura 1.1: Gráfico representando el consumo de energía mundial y en España en función de la fuente de energía [5].

Además, los combustibles fósiles son un recurso finito que al nivel actual de consumo se agotará tarde o temprano, las previsiones más optimistas dan plazos de 100 años para el agotamiento de las reservas de petróleo [6]. Por tanto, la necesidad de una fuente de energía limpia y sostenible, abundante y capaz de satisfacer la demanda actual es clara. En la actualidad dicha fuente no existe.

Una economía basada en el hidrógeno fue propuesta por John Bricks en el año 1970 durante una charla en General Motors (GM) Technical Centre, en Viena [7]. El hidrógeno es el elemento químico más simple, el más abundante del universo y el tercero más abundante en nuestro planeta, presenta la mayor cantidad de energía por unidad de masa y su combustión solo genera agua. Estas son algunas de las razones por las que las tecnologías del hidrógeno y las pilas de combustible tienen un gran potencial para convertirse en la base del sistema energético del futuro. Según la Asociación Española del Hidrógeno (AEH2), si en 2030 circularan 140.000 vehículos con motores de hidrógeno se evitaría la emisión de 15,12 millones de toneladas de CO_2 , solamente en nuestro país [8]. A pesar de todas las potenciales ventajas, todavía se encuentran grandes dificultades asociadas con la producción, el almacenamiento y la distribución del hidrógeno.

1.1. Almacenamiento de Hidrógeno

En condiciones normales el hidrógeno se encuentra en estado gaseoso, esto provoca que la energía almacenada por unidad de volumen sea muy pequeña (0,01 MJ/L en estado gaseoso y menor que 10 MJ/L en estado líquido, mientras que la de la gasolina es de 31 MJ/L) y difícil de almacenar [9]. Los métodos de almacenamiento deben desarrollarse para alcanzar una mayor densidad de energía y de masa por unidad de volumen. La investigación de estos métodos es clave para el desarrollo de una economía basada en el hidrógeno: la búsqueda de “*hydrogen storage*” en la *Web Of Science (WoS)* arroja 49.642 resultados, el primero de ellos del año 1923, lo que da una idea de la importancia de la investigación en este campo.

El Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) establece en 2017 algunos objetivos básicos que deben alcanzar los métodos de almacenamiento de hidrógeno para que puedan considerarse efectivos. Estas metas se establecen para 2020, 2025 y como objetivos últimos. Para el año 2025 los objetivos son: alcanzar una capacidad gravimétrica (GD) o porcentaje en peso del hidrógeno almacenado del 5,5 % o $0,055 \text{ kg}(H_2)/\text{kg}$, una densidad volumétrica (VD) de $0,04 \text{ kg}(H_2)/\text{L}$, donde los denominadores se refieren siempre a la masa y volumen totales del sistema, y que el proceso de adsorción y desorción sea reversible con la intención aplicarse en motores de hidrógeno. Como objetivos finales se establecen una capacidad gravimétrica de $0,065 \text{ kg}(H_2)/\text{kg}$ y una densidad volumétrica de $0,05 \text{ kg}(H_2)/\text{L}$ [10].

Ambos parámetros son importantes dado que en aplicaciones prácticas el sistema de almacenamiento debe ser tanto ligero como compacto. Estos objetivos son exigentes y aún no han sido alcanzados por ninguna tecnología.

1.1.1. Formas de almacenamiento

A lo largo de las últimas décadas se han considerado y utilizado diversos sistemas de almacenamiento de hidrógeno. La elección del sistema más adecuado dependerá

de la aplicación final que quiera dársele [11], [12].

El sistema más obvio para almacenar hidrógeno es en forma de **gas comprimido**, bajo presiones de entre 30 y 70 MPa, en grandes tanques o cilindros de acero. Como la cantidad de hidrógeno almacenado depende de la presión (cuanto mayor es la presión, más gas hidrógeno se almacena) se está trabajando en el desarrollo de materiales, como la fibra de carbono o aluminio, que tengan la capacidad de soportar estas altas presiones.

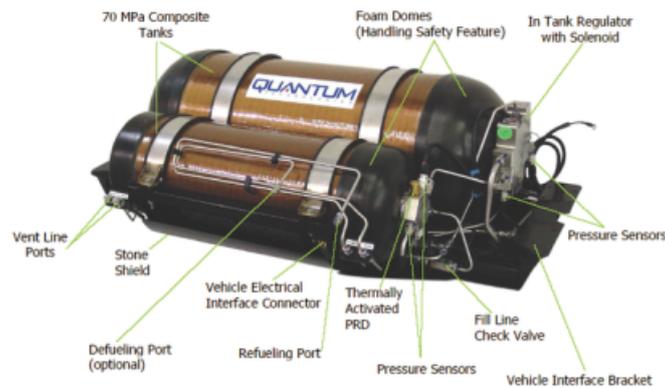


Figura 1.2: Tanque de almacenamiento de hidrógeno en estado gaseoso. [13]

Otra opción es el almacenamiento en **estado líquido** a una temperatura inferior a -253°C . Se utilizan tanques criogénicos especiales para mantener las bajas temperaturas. Este sistema sólo es utilizado cuando se necesita maximizar la capacidad de almacenamiento en un espacio reducido (por ejemplo, en el transporte). Estos dos métodos tienen la ventaja de presentar valores altos tanto para GD como para VD, sin embargo no son seguros y presentan un alto coste debido a las posibles pérdidas y a no alcanzar la eficiencia deseada.

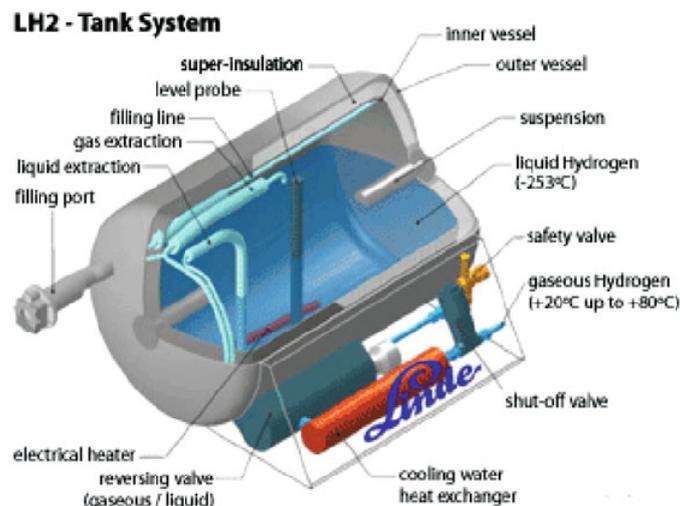


Figura 1.3: Tanque criogénico de almacenamiento de hidrógeno líquido. [14]

1.1.2. Adsorción en sólidos

En condiciones normales de temperatura y presión, el almacenamiento de hidrógeno en materiales sólidos tiene el potencial para convertirse en la forma más segura y efectiva de almacenar hidrógeno. Estos materiales pueden almacenar hidrógeno de dos maneras: mediante almacenamiento químico o mediante fisisorción [15].

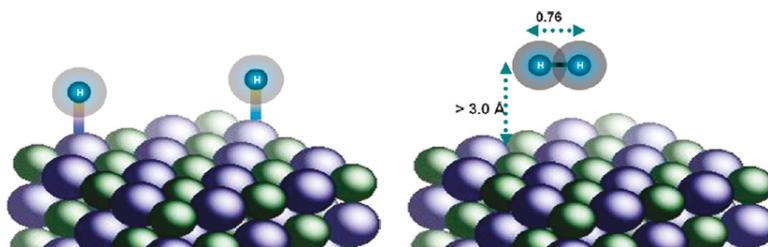


Figura 1.4: Representación de los enlaces presentes en la quimisorción y la fisisorción respectivamente. [15]

El caso del almacenamiento químico o quimisorción la molécula de hidrógeno se disocia y cada átomo forma un enlace químico con el material sólido. La energía de enlace se sitúa en un rango de 2 – 4 eV. Este enlace es fuerte y la desorción tiene lugar a muy altas temperaturas. En contraposición, durante la fisisorción el hidrógeno se mantiene en su forma molecular y se une débilmente a la superficie del material mediante enlaces moleculares como las fuerzas de Van der Waals. La energía será ahora del orden de meV y la desorción tendrá lugar a bajas temperaturas. Esta opción es la que ofrece un mayor equilibrio entre la densidad de H_2 almacenado y su accesibilidad como se observa en la Figura 1.5.

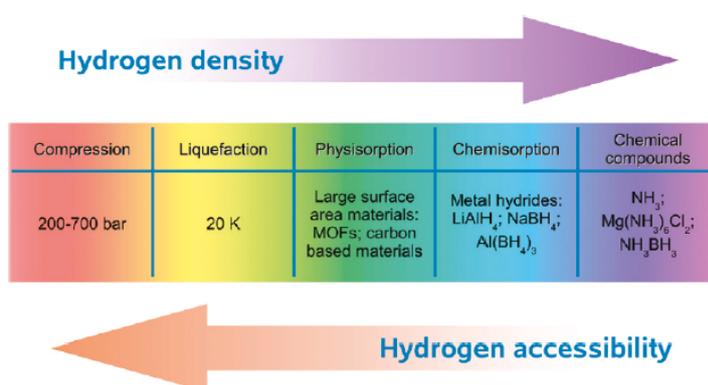


Figura 1.5: Densidad de almacenamiento y accesibilidad del hidrógeno en los distintos mecanismos de almacenamiento. [15]

Los materiales sólidos válidos para el almacenamiento de hidrógeno pueden clasificarse en tres grandes grupos: materiales sorbentes, en los que se da fisisorción de fluidos; hidruros complejos, con los que el hidrógeno forma enlaces covalentes

y materiales nanoestructurados, materiales con una microestructura cuya longitud característica es del orden de entre 1 y 10 nanómetros [16], en ellos el hidrógeno se adsorbe mediante una interacción intermedia entre la quimisorción y la fisisorción, en la que el enlace de la molécula de H_2 se debilita sin llegar a romperse, con un rango de energías de enlace de $0,1 - 0,8 eV$.

El objetivo es alcanzar la máxima densidad volumétrica utilizando la mínima cantidad de material para construir el tanque o dispositivo de almacenamiento. Consecuentemente, materiales con grandes superficies y porosidades son buenos candidatos para almacenar el hidrógeno, los esfuerzos se concentran en aumentar la energía de adsorción hasta alcanzar valores óptimos que permitan tener una alta cantidad de hidrógeno a temperatura ambiente y, que además, pueda desorber con incrementos moderados de la temperatura.

1.2. Nanopartículas metálicas

Los materiales en 0D o nanopartículas tienen sus tres dimensiones dentro de la escala nanométrica, constituyen el escalón entre átomos y moléculas y los *bulk* (sólidos macroscópicos). Son agregados de átomos con tamaños de entre la unidad y los cientos de nanómetros que generalmente se usan como dopantes de otros materiales, catalizadores o como sistemas de almacenamiento [17].

Al disminuir las dimensiones de un sólido por debajo de los $50 - 100$ nm, este deja de poder tratarse como si fuera un sistema infinito y es necesario introducir unas condiciones de contorno con ciertas restricciones que producen efectos y propiedades distintos a los observados a nivel macroscópico. Estas propiedades pueden ser modificadas para optimizar sus aplicaciones en una gran cantidad de ámbitos muy variados. El mejor ejemplo de esto es el llamado confinamiento cuántico o *quantum size effect*, que aparece en nanopartículas semiconductoras. A medida que el número de átomos se reduce, las condiciones de contorno se van haciendo más exigentes y el número de vectores de onda electrónico compatibles con ellas disminuye. De esta forma la densidad de estados energéticos en el espacio recíproco deja de considerarse continuo y pasa a ser discreto, como en átomos y moléculas. Además, a medida que disminuye el tamaño de una nanopartícula, una mayor fracción de sus átomos pertenece a su superficie en lugar de a su interior. Esto implica que las nanopartículas tienen una mayor relación de área superficial-volumen que otras partículas de mayor tamaño [18].

El ejemplo más conocido de una nanopartícula es el fullereno (C_{60}) que también tiene propiedades interesantes en el almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, se observa que su capacidad de almacenamiento (tanto su GD como su VD) pueden mejorarse considerablemente al doparlo o adornarlo con nanopartículas metálicas: átomos o clusters de varios metales, principalmente alcalinos o de transición [19],[20],[21]. Estos metales, como el paladio o el platino, pueden ayudar en la hi-

drogenización y dehidrogenización de otros materiales, pero no pueden considerarse exclusivamente como material principal de almacenaje puesto que su precio sería demasiado alto [22]. Como consecuencia, las nanopartículas se consideran como dopantes que mejoran la utilidad en el almacenamiento de hidrógeno de los materiales de interés.

1.2.1. Spillover

El mecanismo spillover [23] se define como el paso de una molécula adsorbida por una primera superficie hasta otra superficie, la cual no adsorbería la molécula en las mismas condiciones sin la presencia de la primera. La primera superficie se encarga de disociar la molécula, generalmente es metálica. La segunda superficie será un material carbónico en el que el hidrógeno en forma atómica se difunde. Dado que parte del hidrógeno se almacenará en el propio metal, la capacidad resultante será mayor que la capacidad de los componentes por separado. Este efecto mejora cuando se utilizan aleaciones de metales de transición como el Paladio y el Platino, con otros menos afines al hidrógeno [22].

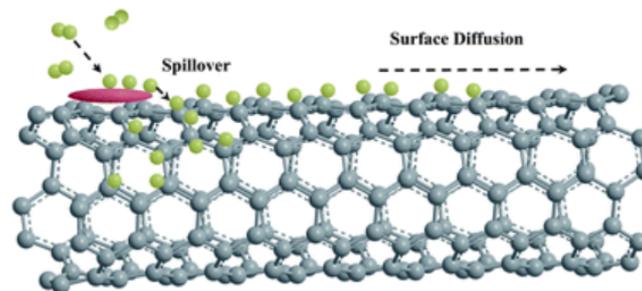


Figura 1.6: Representación gráfica del proceso de Spillover. [24]

Este mecanismo despierta ciertas polémicas dado que no ha sido posible estudiar sus pasos de forma aislada lo que no permite comprenderlo en profundidad. Estas dudas quedan respaldadas por investigaciones [25] en las que, a pesar de no observarse el mecanismo de spillover, sí se observa una mejora en la adsorción del hidrógeno, dejando en duda que este mecanismo sea la explicación buscada.

1.3. Materiales laminares

La capacidad para almacenar hidrógeno en un material es determinado por dos propiedades: el área superficial disponible y la energía de los enlaces formados con el hidrógeno [26]. Los materiales laminares, de un solo átomo de grosor, son grandes candidatos ya que su relación superficie-volumen es la más óptima posible.

1.3.1. Materiales basados en el carbono

Se ha propuesto y desarrollado una gran cantidad de materiales laminares a partir del descubrimiento del grafeno. Las características de estos nuevos materiales son únicas y, por lo tanto, tienen aplicaciones muy prometedoras en nanotecnología [27]. El carbono se encuentra en casi todas las formas de vida conocidas y puede formar enlaces con prácticamente todos los elementos, por lo que se presenta en numerosas variedades alotrópicas. La síntesis de nuevas fases estables del carbono es una rama de investigación muy activa y cuyos avances tienen aplicaciones muy diversas de gran eficacia.

El grafeno es una membrana formada por átomos de carbono en un patrón hexagonal, de panel de abeja, con un átomo de espesor. Fue teorizado por primera vez en 1930 pero la idea se abandonó al no considerarse posible que fuera un material estable. Se investigó por primera vez en 1947 como inicio para entender las propiedades electrónicas del grafito en tres dimensiones [28]. Fue aislado por primera vez en el año 2004, por los físicos Andre K. Geim y Konstantin S. Novoselov [29], al pegar un trozo de cinta adhesiva sobre la superficie de un grafito, descubrimiento por el que fueron galardonados con el Premio Nobel de física [30]. Este interés se explica por las características únicas del material, como la excelente conductividad eléctrica, su amplia superficie, dureza y una gran conductividad térmica. En lo que se refiere al almacenamiento de hidrógeno el grafeno es robusto y puede ser transportado sin dificultad. Al mismo tiempo, es flexible, lo que permite explorar la dependencia de los enlaces con la curvatura de la lámina [31]. Además, se espera que sea más eficiente que los nanotubos de carbono [32] ya que ambas caras se aprovechan y se tiene una mayor relación superficie-volumen.

El grafeno puro no tiene la capacidad de adsorber hidrógeno en condiciones normales, para subsanar este problema se trabaja en el desarrollo de varias soluciones, siendo la principal la decoración con átomos y clusters metálicos [33], [34].

Las propiedades que hacen que el grafeno sea prometedor a la hora de almacenar hidrógeno se extienden a otras láminas basadas en el carbono como el grafino, el grafdiino, el grafono o el grafano [35]. Todos ellos son alótropos del carbono laminares de un átomo de espesor:

- El grafino tiene una estructura de anillos de benceno conectados por enlaces acetileno (enlaces triples).
- El grafdiino está formado por carbonos con hibridación sp y sp^2 formando hexágonos y unidos por enlaces simples y triples.
- El grafono es una lámina de grafeno hidrogenizada al 50 % por una sola cara.
- El grafano es una lámina de grafeno hidrogenizada al 100 % por ambas caras.

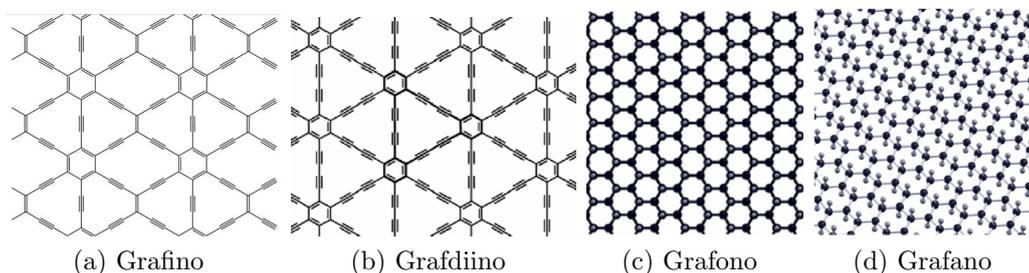


Figura 1.7: Representación de la estructura de cada una de las láminas.

1.4. Motivación

Una vez resumidos los principios y objetivos del almacenamiento de hidrógeno, podemos centrarnos en presentar la pequeña parcela a la que está dedicado este trabajo. Este estudio se centra en analizar la adsorción del paladio en una monocapa de boro-grafdiino y la capacidad para adsorber hidrógeno del sistema completo.

El grafino es un alótropo bidimensional carbónico en el que los átomos de carbono presentan hibridaciones sp y sp^2 formando anillos de benceno conectados por enlaces de acetileno. Sus propiedades pueden modificarse mediante el dopado con metales de transición, como se ha investigado extensivamente en el grafeno [36]. La estabilidad de esta estructura se pueden mejorar incluyendo átomos de distinta naturaleza, el elemento más notable para esto es el boro, ya que es vecino del carbono en la tabla periódica. En el boro-grafdiino (BGDY) los átomos de boro sustituyen los anillos hexagonales de carbono de la red del grafino. El boro-grafdiino ha sido sintetizado mediante estrategia *bottom-to-up*, muy eficiente a la hora de preparar materiales bidimensional con una estructura ordenada [37]. Este éxito experimental en la fabricación del boro-grafdiino abre las puertas a estudios más teóricos que permitan entender las propiedades intrínsecas del material y, con ellas, posibles aplicaciones. Por sus propiedades electroquímicas el borografdiino tiene un gran potencial a la hora de almacenar energía, se espera que al combinarlo con nanopartículas metálicas su capacidad de almacenamiento de hidrógeno se vea potenciada, análogamente a lo observado en otras láminas de carbono.

El grupo de Nanoestructuras de la Universidad de Valladolid está trabajando junto con el Dr. Tanveer Hussain de Faculty of Science, School of Molecular Sciences, The University of Western Australia. El objetivo es comparar computacionalmente la reactividad del grafdiino y el boro-grafdiino (BGDY) frente a clusters de metales de transición TM_6 que luego servirán de centros de adsorción de moléculas de hidrógeno. Hasta el momento se ha estudiado en combinación con cobalto, níquel y vanadio. Los clústers de Co_6 y Ni_6 se adsorben por encima de la superficie del BGDY, específicamente sobre el átomo de Boro, manteniendo su forma octaédrica, deformándose muy poco debido a la interacción con la superficie, formando enlaces $TM-C$. Para el caso de V_6 , este se adsorbe en un vértice de los huecos hexagonales

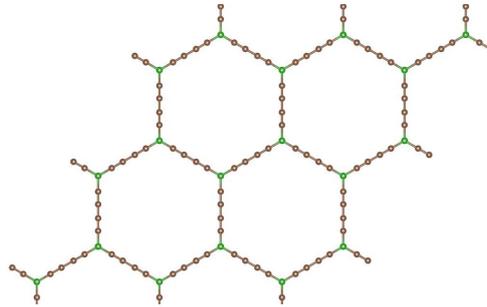


Figura 1.8: Representación gráfica de la lámina de boro-grafdiino con los átomos de carbono en color marrón y los de boro en verde.

de la lámina, de forma tal que hay átomos de V por encima y por debajo del plano de la lámina.

El objetivo de este trabajo es continuar con esta línea de investigación estudiando la lámina de BGDY en combinación con el paladio, ampliando el espectro de metales de transición estudiado para entender su comportamiento frente a estos materiales. Se analizará el dopado del boro-grafdiino con uno, dos y seis átomos de paladio en distintas geometrías. El paladio es un metal de especial interés porque puede formar hidruros intersticiales a temperatura ambiente. Esto implica que los materiales de carbono que contienen paladio tienen mayor capacidad de almacenar H_2 . También puede servir como catalizador en la disociación de las moléculas de hidrógeno. La formación de clústers metálicos es favorable energéticamente en las láminas de carbono, esto se debe a que los enlaces carbono-metal son más débiles (en torno a $1 \text{ eV}/Pd$ en el grafeno) que los enlaces metal-metal (en torno a $3,75 \text{ eV}/Pd$). El efecto del dopado con metales en la adsorción de hidrógeno es mayor cuanto más dispersado está en la lámina. Se analizará si la tendencia del Paladio es a decorar el boro-grafdiino o a juntarse en un mismo punto.

Este trabajo es continuación de una práctica de empresa realizada durante el verano de 2019. En la práctica de empresa consistió en una primera búsqueda bibliográfica sobre el tema, aprendiendo a manejar bases de datos como la Web of Science y a reconocer la importancia de una revista o la relevancia de un artículo. Se aprendieron los fundamentos teóricos en los que se basa la teoría del funcional de la densidad con el objetivo de comprender más fácilmente el funcionamiento del código usado en las simulaciones y se hicieron unos primeros cálculos para la adsorción de un átomo de paladio sobre el BGDY. Estos cálculos preliminares se realizaron utilizando un único punto k , el punto gamma.¹

El trabajo realizado durante este TFG incluye ramas de la física como la mecánica cuántica, la física atómica, la física de materiales y del estado sólido, aplicando estos conocimientos de forma más práctica y aclarando su utilidad en la investigación.

¹Ver el siguiente capítulo para la explicación sobre los puntos k , apartado 2.1.6.

También permite familiarizarse con el uso de códigos computacionales y programas como el editor vim, vesta o xmakemol.

Capítulo 2

Metodología

2.1. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad, DFT (Density Functional Theory) por sus siglas en inglés, es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger. En este capítulo se pretende exponer de manera general en qué consiste dicha teoría y explicar por qué es una herramienta tan utilizada actualmente para resolver problemas de muchos cuerpos en mecánica cuántica no relativista.

Los primeros trabajos referidos a la DFT fueron publicados por Pierre Hohenberg en 1964 [38] y Lu J. Sham en 1965 [39], 40 años después del desarrollo de la ecuación de Schrödinger [40]. La teoría de Thomas-Fermi, la forma más rudimentaria de la DFT, se publicó al poco tiempo [41] [42]. La DFT ha sido una herramienta muy usada en cálculos aplicados a la física del estado sólido desde los años 70, sin embargo, no se consideró lo suficiente precisa al aplicarla en sistemas cuánticos hasta que Kohn y Sham desarrollaron los teoremas que permitieron mejorar las aproximaciones utilizadas al calcular las interacciones de intercambio y correlación en la década de los 90. Por este trabajo Kohn fue galardonado con el Premio Nobel de Química en 1998 [43]. Los costes computacionales son relativamente pequeños al comparar la DFT con otros métodos tradicionales como la teoría Hartree-Fock.

Usando esta teoría se pueden determinar las propiedades de sistemas multi-electrónicos utilizando funcionales de la densidad electrónica. El objetivo es obtener la estructura geométrica y la disposición electrónica de mínima energía, así como su energía correspondiente, de cualquier sistema formado por núcleos atómicos y electrones (moléculas, clusters, sólidos).

2.1.1. La ecuación de Schrödinger

La principal forma de resolver cualquier problema de naturaleza cuántica pasa por resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Utilizando las

letras mayúsculas para propiedades nucleares y letras minúsculas para propiedades electrónicas:

$$H\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1.1)$$

En un sistema con N electrones y K núcleos el hamiltoniano toma la forma:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^K \frac{1}{M_k} \nabla_i^2 + V(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1.2)$$

El primer término representa la suma de la energía cinética de cada electrón, el segundo la energía cinética de los núcleos y el tercero el potencial en el que ambos se mueven. Los vectores \vec{r}_i determinan la posición de cada uno de los N electrones del sistema y los vectores \vec{R}_i la posición de los K núcleos. El potencial dará cuenta de la interacción entre todos los cuerpos del problema:

$$V(\vec{r}, \vec{R}) = V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{k < k'}^K \frac{Z_k Z_{k'}}{R_{kk'}} - \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < i'}^N \frac{1}{r_{ii'}} \right) \quad (2.1.3)$$

Resolver la ecuación 2.1.1 para estas condiciones implica resolver una ecuación diferencial de segundo orden en derivadas parciales de $3(K + N)$ variables. Este problema no puede resolverse analíticamente, ni siquiera para el caso más sencillo del H_2^+ . Hay que recurrir a métodos numéricos, pero incluso al resolverse numéricamente el coste computacional es excesivo y es necesario introducir aproximaciones.

2.1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

Esta aproximación permite separar la ecuación de onda en la parte electrónica y la parte nuclear atendiendo a su gran diferencia de masa: el electrón y el núcleo tendrán el mismo momento como consecuencia de la interacción coulombiana entre ellos. Como la masa del electrón es mucho menos que la del núcleo la condición $m\vec{v} = M\vec{V}$ implica que la velocidad de los núcleos será ~ 2000 veces más pequeña. Esta disparidad en las velocidades indica que los electrones se adaptan de forma prácticamente instantánea a cada configuración nuclear (cada conjunto de \vec{R}_k), como si los núcleos estuvieran en reposo. Las frecuencias típicas de los electrones nunca entrarán en resonancia con las de los núcleos: el movimiento de los núcleos no puede inducir transiciones electrónicas, como no puede haber transición de energía en forma de calor entre ellos esta aproximación también se conoce como aproximación adiabática. La dinámica de los dos subsistemas está desacoplada. Matemáticamente, esta aproximación implica que las posiciones de los núcleos aparezcan en el hamiltoniano electrónico como parámetros y no como variables dinámicas.

Al aplicar esta aproximación se obtienen dos ecuaciones, una correspondiente a los electrones y otra correspondiente a los núcleos:

$$\begin{cases} H_e \Phi_n^e(\vec{r}, \vec{R}) = E_n^e(\vec{R}) \Phi_n^e(\vec{r}, \vec{R}) \\ \left[T_n + E_n^e(\vec{R}) \right] \chi_{n,i}(\vec{R}) = E_{n,i} \chi_{n,i}(\vec{R}) \end{cases} \quad (2.1.4)$$

Donde $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \chi_n(\vec{R}) \Phi_n^e(\vec{r}, \vec{R})$ es la función de onda del sistema total y $H_e = T_e + V$ es el hamiltoniano electrónico que equivale al de un sistema con su esqueleto nuclear congelado. Se llama hamiltoniano electrónico pero contiene el término de interacción núcleo-núcleo, V_{n-n} .

Aunque esta aproximación simplifica el problema, pasando a tener que resolver una ecuación con $3N$ variables, el término de interacción electrón-electrón, V_{e-e} , sigue suponiendo un obstáculo en su resolución. La forma de este potencial implica que la función de onda de un electrón individual no puede obtenerse sin resolver simultáneamente las funciones de onda asociadas a todos los demás electrones. En definitiva, la ecuación de Schrödinger es un problema de varios cuerpos.

Formalismo de la DFT

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es una teoría de la estructura electrónica, en principio exacta, basada en la densidad electrónica $n(\vec{r})$ en vez de en la función de onda mutielectrónica $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. La función de onda no es una magnitud que pueda ser directamente observada, la propiedad que se mide es la probabilidad de que los N electrones se encuentren en un punto concreto de coordenadas $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. La densidad electrónica en cada punto del espacio, $n(\vec{r})$, es un observable estrechamente relacionado con dicha probabilidad:

$$n(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \Psi(\vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi^*(\vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.1.5)$$

La teoría del funcional de la densidad se basa en dos teoremas fundamentales demostrados por Hohenberg y Kohn y el desarrollo de un conjunto de ecuaciones de mano de Kohn y Sham.

2.1.3. Teoremas de Hohenberg y Kohn

Teorema 1 *El potencial es un funcional único, excepto por una constante aditiva sin interés, de la densidad de electrones.*

Como la densidad $n(\vec{r})$ determina unívocamente tanto N como V , este teorema quiere decir que partiendo de $n(\vec{r})$ se pueden obtener todas las propiedades del estado fundamental, incluyendo su energía y su función de onda. Esto significa que se puede resolver la ecuación de Schrödinger mediante una función de 3 variables espaciales, $n(\vec{r})$, en vez de mediante la función de onda, de $3N$ variables ya que ambas contienen la misma información.

Teorema 2 *La densidad de electrones que minimiza el funcional de energía es la correspondiente a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger para el estado fundamental.*

Desafortunadamente, aunque el primer teorema prueba la existencia de un funcional de la densidad electrónica, $E[n(\vec{r})]$, que puede usarse para resolver la ecuación de Schrödinger, no dice nada de cuál es la forma de dicho funcional. Si se conociera la forma verdadera del funcional el problema consistiría tan solo en un cálculo variacional para encontrar la densidad electrónica que lo minimiza. En la práctica, este principio variacional se aplica a formas aproximadas del funcional.

2.1.4. Ecuaciones de Kohn-Sham

Para escribir una aproximación del funcional predicho en los teoremas de Hohenberg y Kohn se puede recurrir a funciones de onda de N electrones individuales que no interactúan entre sí, $\phi_i(\vec{r}_i)$, que generen la misma densidad que las funciones de onda de N electrones que sí interactúan. El potencial efectivo se define de tal forma que los orbitales cumplan:

$$\sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 = n(\vec{r}) \quad (2.1.6)$$

Cada uno de estos orbitales cumplirá la ecuación:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}_i) \right\} \phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (2.1.7)$$

Donde v_{ef} es el potencial de Kohn-Sham (KS) efectivo, tendrá la siguiente forma:

$$v_{ef} = V_{n-e} + V_{Hartree} + V_{xc} = V_{n-e} + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (2.1.8)$$

El primer término se refiere a la interacción de cada electrón i con los núcleos del sistema, el segundo es el potencial de Hartree y describe la repulsión entre el electrón i considerado en la ecuación y la densidad de electrones total, por lo que este potencial incluye una auto-interacción del electrón consigo mismo. Finalmente V_{xc} es el potencial de intercambio-correlación y tiene en cuenta todas las interacciones no clásicas entre electrones.

Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham es necesario definir el potencial de Hartree, y para definir el potencial de Hartree hay que conocer la densidad electrónica. Pero para definir la densidad hay que conocer las funciones de onda de los electrones independientes, que son los que pretendemos calcular resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham. Para salir de este ciclo, las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven de forma iterativa y autoconsistente siguiendo el siguiente algoritmo [44]:

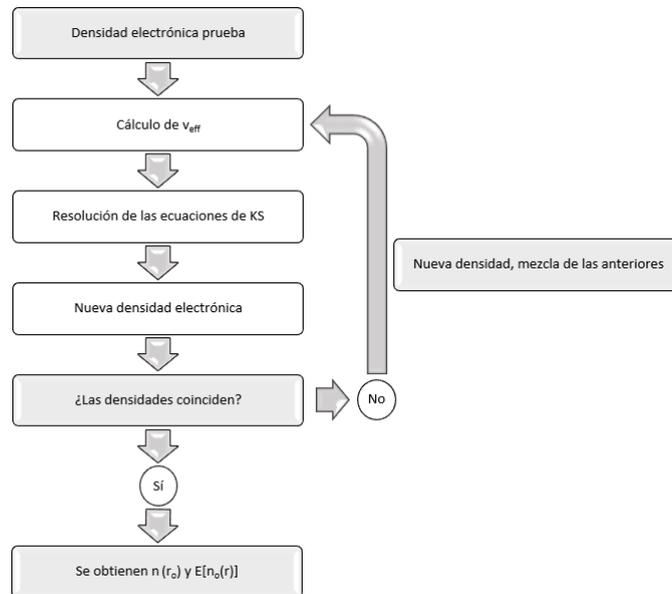


Figura 2.1: Esquema del proceso cíclico para la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham.

1. Definir una densidad electrónica inicial de prueba, $n(\vec{r})$.
2. Calcular el potencial efectivo con 2.1.8.
3. Resolver las ecuaciones 2.1.7 utilizando esta densidad para obtener las funciones de onda, ϕ_i .
4. Calcular la densidad electrónica a partir de las funciones de onda obtenidas mediante 2.1.6.
5. Comparar la densidad electrónica obtenida, $n_{KS}(\vec{r})$, con la inicial. Si coinciden, esta densidad es la correspondiente al estado inicial; si no coinciden, se modifica la densidad electrónica de prueba (habitualmente haciendo una media ponderada de n_{KS} y n) y se repite el proceso a partir del punto 2 hasta que las densidades coincidan dentro de un rango razonable preestablecido.

En este desarrollo se considera el caso más simple en el que no se considera el espín. La extensión a sistemas con espín no es complicada, se consigue definiendo dos densidades de carga, una con espín up y otra con espín down, $n_{\uparrow}(\vec{r})$ y $n_{\downarrow}(\vec{r})$, cada una sometida a un potencial diferente y aplicando el algoritmo de manera independiente.

2.1.5. Funcionales de Intercambio-Correlación

Antes de poder aplicar el algoritmo y resolver las ecuaciones de Kohn-Sham falta definir la forma del funcional de energía de intercambio y correlación, $E_{xc}[n(\vec{r})]$. La

forma exacta de este funcional solo es conocida para el gas de electrones uniformes o gas de Fermi, en este caso la densidad electrónica es constante en todos los puntos del espacio, $n(\vec{r}) = n_o$. A partir de este resultado concreto se pueden desarrollar expresiones para aproximar la forma del potencial de intercambio y correlación y su energía asociada. Hay un gran número de aproximaciones, a continuación se mencionan dos de las más utilizadas.

Local Density Approximation (LDA)

La aproximación de densidad local consiste en suponer que en cada punto del espacio la energía de intercambio y correlación depende exclusivamente de la densidad en ese punto. Este valor se considera como el que tendría un gas de electrones libres de esa densidad [45].

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.1.9)$$

Esta aproximación es exacta en el límite de densidades que varían lentamente, pero en los sistemas de interés la densidad varía rápidamente y, además, presenta inhomogeneidades. LDA parece ser una aproximación burda en estos casos pero su uso se puede justificar a posteriori ya que predice las propiedades físicas de los sistemas reales con éxito.

Generalized Gradient Approximation (GGA)

La aproximación de gradiente generalizado considera en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes. Aunque pueda parecer que esta aproximación es más exacta que la LDA por contener más información física del sistema esto no siempre es correcto. Estas aproximaciones tienen la forma:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))d\vec{r} \quad (2.1.10)$$

La forma de la función $f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$ da lugar a numerosos tipos de aproximaciones. Los dos más populares en cálculos relacionados con sólidos son el funcional de Perdew-Wang (PW91) [46], [47] y el funcional de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [48]. Las aproximaciones GGA reducen los errores de la LDA en la geometría y la energía del estado fundamental, incluyendo sistemas con puentes de hidrógenos. A pesar de todo, las aproximaciones GGA siguen fallando a la hora de describir las fuerzas de dispersión, fuerzas débiles distintas a aquellas debidas al enlace intermolecular o a la interacción electrostática.

2.1.6. Bases de ondas planas

Para poder aplicar la DFT de forma efectiva a cálculos computacionales, las funciones de onda de Kohn-Sham deben expresarse en una base concreta. Esta base puede estar formada por funciones de onda localizadas o por ondas planas. Esta

segunda opción proporciona una mayor exactitud describiendo los sistemas con un menor coste computacional.

La base de funciones ortonormales será:

$$B = \{\varphi_k(\vec{r})\} \quad (2.1.11)$$

y las ecuaciones de onda de los electrones se expresarán como:

$$\phi_i = \sum_k c_k \varphi_k(\vec{r}) \quad (2.1.12)$$

Para que los cálculos sean posibles es necesario que la base formada por el conjunto de ondas planas sea finita. Esta condición se cumple siempre y cuando el sistema sea periódico. Para definir un sistema no necesariamente periódico atendiendo a la condición de periodicidad se utiliza el método de **superceldas**. Este método evita el problema de la no periodicidad definiendo una celda primitiva de un tamaño suficientemente grande como para asegurar que no haya interacción entre los distintos defectos. Al aplicarlo en materiales bidimensionales se utiliza una supercelda con una altura tal que las láminas paralelas estén separadas por vacío y no interactúen entre sí. Con este método cualquier sistema no periódico se puede describir utilizando una base finita de ondas planas. Esto permite aplicar el **Teorema de Bloch** y expresar todas las funciones como:

$$\varphi_k = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.1.13)$$

donde las funciones $u_{\vec{k}}$ incluyen la periodicidad del sistema:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.1.14)$$

siendo \vec{R} un vector de la red principal. Para todas las funciones periódicas en la red, la serie de Fourier podrá expresarse con un número limitado de ondas planas:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k},\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.1.15)$$

donde \vec{G} es un vector de la red recíproca y Ω el volumen de la celda unidad. Luego, finalmente se tiene:

$$\varphi_k = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k},\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.1.16)$$

El espacio recíproco es el resultado de aplicar una transformada de Fourier al espacio real. La longitud de los vectores de la red recíproca será inversamente proporcional a la de los vectores de la supercelda. La celda primitiva en el espacio recíproco se llama la celda de Brillouin, las funciones de onda electrónicas se expresan en términos de los vectores del espacio recíproco pertenecientes a ella. Esta celda, también denominada primera zona de Brillouin, se puede representar con un conjunto finito de **puntos \mathbf{k}** y, para cada uno de ellos se puede calcular una energía. Para que el cálculo de la energía total sea bueno, el resultado no debe depender del número de puntos k considerados. En general, se necesita una malla fina de muchos puntos k para describir una celda real pequeña y un solo punto k , el punto Γ (con $k = 0$) para celdas grandes, como las superceldas.

2.1.7. Pseudopotenciales

Una de los problemas de usar una base de ondas planas viene de la interacción coulombiana entre los electrones y los núcleos, descrita por el potencial:

$$V_{n-e} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r} \quad (2.1.17)$$

La condición necesaria de que las funciones de onda electrónicas con distintos números cuánticos n y l deben ser ortogonales entre sí determina la forma de las funciones de onda. Las funciones de onda de los electrones del core presentan un gran pico cerca del núcleo y las funciones de onda de los electrones de valencia tienen el pico lejos del núcleo, pero oscilaciones muy rápidas en la zona de los núcleos. Estas formas obligan a tomar la expansión de Fourier hasta un alto número de componentes, lo que implica un mayor coste computacional.

Este gasto de tiempo y de recursos computacionales puede evitarse teniendo en cuenta que la mayoría de las propiedades de la materia vienen de los electrones de valencia, los electrones que ocupan las capas más externas, mientras que la aportación de los electrones del core es mínima y de menor interés. Tomando esta idea como base, se introduce una aproximación por pseudopotenciales que disminuyen las oscilaciones cerca del núcleo y permiten usar el método de las ondas planas con un número más reducido de funciones base. Estos pseudopotenciales sustituyen el efecto de los núcleos y de los electrones del core sobre los electrones de valencia, las pseudofunciones de onda obtenidas son solo para los electrones de valencia.

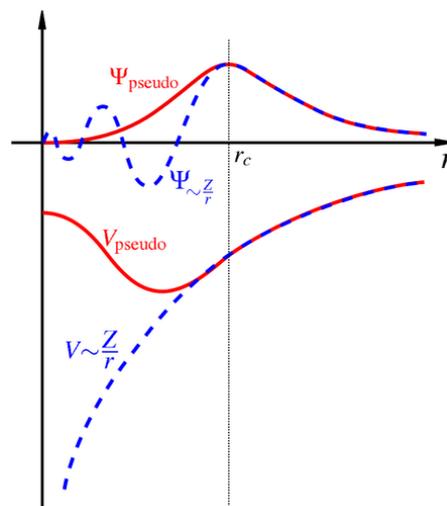


Figura 2.2: Comparación de una función de onda en un potencial coulombiano del núcleo (azul) y una función de onda en un pseudopotencial (rojo). [49]

Las características que se exigen a estos pseudopotenciales son:

- ser lo suficientemente suaves como para poder usar un número bajo de funciones de onda
- tanto el potencial como las funciones de onda resultantes (pseudo-funciones de onda) deben ser idénticos a los originales fuera de un determinado radio de corte
- las pseudo-funciones de onda deben ser continuas en el radio de corte

Las ventajas de utilizar este tipo de potenciales son la reducción drástica de la base, luego las matrices a reducir son más pequeñas y el número de autovalores a calcular disminuye. Por otro lado, se evita la singularidad del potencial coulombiano en el origen. Estas ganancias pueden ir acompañadas de una ligera pérdida de precisión en los resultados.

2.2. Quantum Espresso

Antes de exponer los resultados obtenidos es necesario describir los métodos utilizados en el desarrollo del trabajo. En este apartado se explica resumidamente el funcionamiento del software de implementación de DFT utilizado, así como los aspectos y procedimientos prácticos tenidos en cuenta durante la realización de los cálculos y la interpretación de los resultados.

Quantum ESPRESSO (opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) es un conjunto integrado de códigos computacionales para cálculos de estructura electrónica y modelado de materiales basado en la DFT, bases de ondas planas y pseudopotenciales para representar las interacciones entre electrones y núcleos. Es un software gratuito y *open-source* distribuido bajo los términos de Licencia Pública General de GNU [50]. Los códigos están preparados para el uso de condiciones de contorno periódicas, por lo que se utilizan las superceldas para modelar láminas paralelas que no interactúen entre ellas.

Los cálculos se han realizado en el clúster de procesadores *larisab* empleado por el Grupo de física de nanoestructuras asociado al departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica de la Universidad de Valladolid. Los parámetros fijados para los cálculos son siempre los siguientes. Estos parámetros no deben cambiarse si se pretende comparar las propiedades calculadas de las distintas geometrías:

- Los cálculos son de tipo `calculation='relax'`, este parámetro permite el movimiento de los átomos hasta alcanzar la geometría que minimiza la energía.
- Los pseudopotenciales utilizados son de tipo PAW (proyector de ondas aumentadas) y el funcional de intercambio-correlación de tipo PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof).
- Para el carbono se toman como electrones de valencia los $2s^2 2p^2$, para el boro $2s^2 2p^1$, para el paladio $4d^9 5s^1$ y para el hidrógeno $1s^1$. Los electrones más internos forman el core.

Con estas condiciones se calculan las geometrías de mínima energía y sus energías para la lámina de boro-grafdiino con uno y dos átomos de paladio (separados y próximos entre sí) y con agregados de seis paladios en distintas posiciones. Posteriormente, se añade a las geometrías más estables de cada tipo hidrógeno molecular y disociado.

2.3. Interpretación de resultados

2.3.1. Energías de adsorción

La energía de adsorción se define como la energía que es necesario aportar al sistema para separarlo en sus componentes. Se compara la estabilidad del sistema en dos casos: con la lámina de BGDY y los átomos de paladio por separado y con los átomos de paladio sobre la lámina. Si la energía del sistema total es menor que el de los dos sistemas constituyentes separados la adsorción es favorable.

Para analizar los resultados obtenidos se definen dos energías de adsorción para el paladio, una respecto a los átomos y otra respecto al clúster libre ya preformado antes de adsorberse:

$$E_{\text{átomo}}^{\text{ad}} = \frac{E(\text{BGDY}) + nE(\text{Pd}) - E(\text{Pd}_n\text{BGDY})}{n} \quad (2.3.18)$$

$$E_{\text{clúster}}^{\text{ad}} = E(\text{BGDY}) + E(\text{Pd}_n) - E(\text{Pd}_n\text{BGDY}) \quad (2.3.19)$$

donde n es el número de átomos de paladio en la estructura. Para un solo átomo de paladio, $n = 1$, ambas coinciden.

De manera análoga se define la energía de adsorción del H_2 a la lámina de BGDY ya dopada con paladio:

$$E^{\text{ad}} = E(\text{Pd}_n\text{BGDY}) + E(H_2) - E(\text{Pd}_n\text{BGDY}H_2) \quad (2.3.20)$$

Con estas definiciones, si la energía es positiva, el estado final es más estable que el inicial luego el sistema será ligado y se dará la adsorción.

Se calcula también la energía de cohesión de los clústers de paladio con:

$$E^{\text{coh}} = \frac{nE(\text{Pd}) - E(\text{Pd}_n)}{n} \quad (2.3.21)$$

2.3.2. Densidades de carga

Los cálculos nos proporcionan otro medio para estudiar la estructura del sistema mediante su densidad electrónica, el elemento fundamental de la DFT.

Se puede representar la densidad de carga electrónica del sistema y, también, la diferencia de densidad de carga entre el sistema total y los subsistemas independientes que lo forman. Esta representación permite observar el desplazamiento de la carga electrónica que se produce al formar el enlace. Matemáticamente, este cálculo es:

$$n(\vec{r}) - n_1(\vec{r}) - n_2(\vec{r}) = q \quad (2.3.22)$$

Donde $n(\vec{r})$ es la densidad electrónica total y $n_1(\vec{r})$ y $n_2(\vec{r})$ las densidades electrónicas de cada uno de los subsistemas.

Cuando se analiza la adsorción del paladio a la lámina de BGDY, $n(\vec{r})$ es la densidad del sistema final, $n_1(\vec{r})$ la densidad del BGDY y $n_2(\vec{r})$ la del átomo o clúster de paladio. En el caso de la adsorción de hidrógeno, $n_1(\vec{r})$ corresponderá a la densidad del BGDY y el paladio y $n_2(\vec{r})$ a la de los átomos de hidrógeno.

Para representar la diferencia de densidades electrónicas se utiliza *VESTA*, un programa de visualización 3D que permite manipular y representar datos volumétricos. Para cada sistema se representan dos isosuperficies correspondientes a 2.3.22 cuando q es igual a un determinado $\pm Q$.

Capítulo 3

Resultados

En este capítulo se presentan de manera detallada los resultados obtenidos y analizados según los métodos descritos en el capítulo 2.

En todos los cálculos se utiliza la misma celda unidad descrita en 2.2 y, dentro de ella, siempre se sitúa la lámina de boro-grafdiino a la misma altura, a un tercio de la base. La celda contiene 14 átomos, 12 de carbono y 2 de boro. En las imágenes los átomos de color marrón representan átomos de carbono, los verdes son átomos de boro, los blancos de paladio y los azules de hidrógeno.

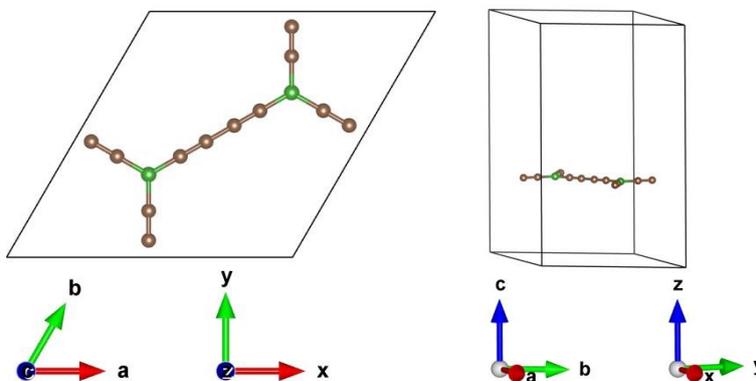


Figura 3.1: Representaciones de la celda unidad.

3.1. BGDY con un átomo de paladio

Se busca el punto de la lámina en la que la adsorción del paladio es más favorable. Se realiza el cálculo de relajación de la posición de los átomos para varias localizaciones del átomo de paladio y se selecciona la geometría de menor energía como la más estable.

Se han probado 12 posiciones distintas para el átomo de paladio en las que el paladio interactúa con el triple enlace $C - C$ como puntos alrededor del enlace o encima de los átomos. En todas ellas la distancia entre el átomo y la lámina es de aproximadamente $2,5 \text{ \AA}$.

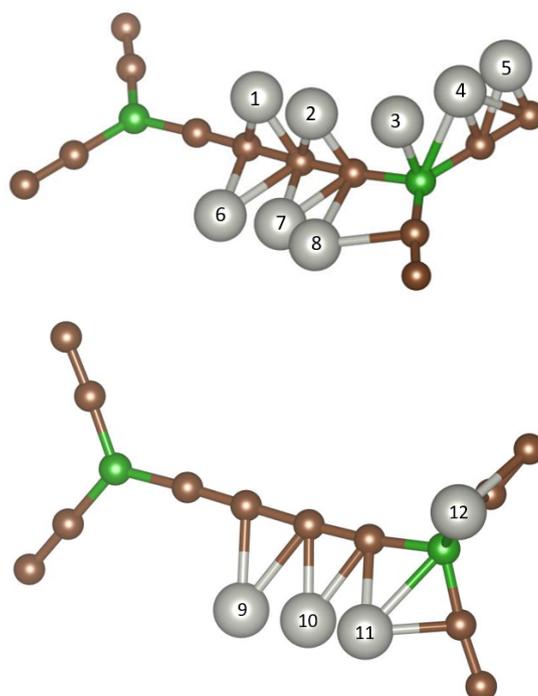


Figura 3.2: Geometrías iniciales utilizadas en los cálculos, se indican las posiciones iniciales del átomo de paladio sobre la lámina de BGDY, numeradas de 1 al 12.

La diferencia entre las posiciones 6, 7 y 8 y 9, 10 y 11 es que estas últimas están por encima del plano de la lámina mientras que las primeras están contenidas en él. Las posiciones para las que se obtiene una energía de adsorción mayor son 3, 9, 10 y 11. Estas tres geometrías iniciales llevan a la misma geometría final en la que el átomo de paladio se sitúa por encima del plano en el vértice del hexágono, formado por los enlaces $C - B - C$.

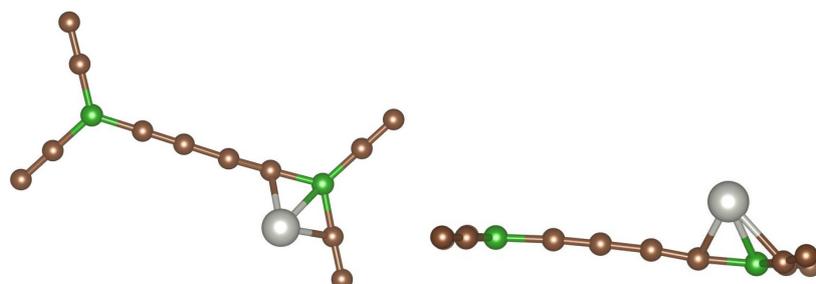


Figura 3.3: Vista desde arriba y lateral de la celda primitiva para la geometría final correspondiente a la mínima energía del sistema PdBGDY.

Para 11 se obtiene el sistema más estable con energía de adsorción del paladio de 2,393 eV. La magnetización total del sistema es nula. Las demás geometrías finales y sus correspondientes energías de adsorción se pueden ver en el Anexo A.1.

Se completa el estudio de esta geometría añadiendo las diferencias de densidad electrónica para poder analizar el enlace formado entre el paladio y la lámina.

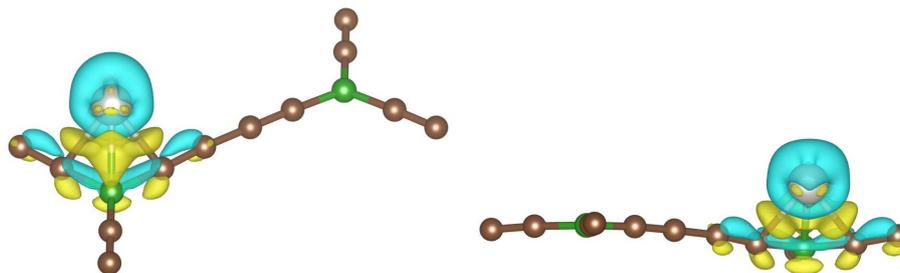


Figura 3.4: Representación de la diferencia de densidad de carga en el enlace entre el BGDY y el paladio.

Hay un incremento de la densidad de carga (superficie de color amarillo) entre el paladio y la lámina de BGDY. En la zona en la que el paladio y el boro comparten electrones, se observa que los átomos de carbono vecinos también participan en el enlace, aunque en menor proporción. La interacción total polariza al paladio provocando una disminución de densidad electrónica en la zona más alejada de la lámina BGDY (superficie azul).

3.1.1. Adsorción de hidrógeno

Una vez identificada la geometría más estable de un paladio adsorbido a la lámina de BGDY se estudia la capacidad del sistema total (representado en 3.3) para adsorber hidrógeno. Para ello se añade hidrógeno molecular en distintas orientaciones relativas al paladio. En este caso se han probado 8 geometrías distintas, en ellas la distancia inicial entre el paladio y la molécula de hidrógeno es de 1,7 Å.

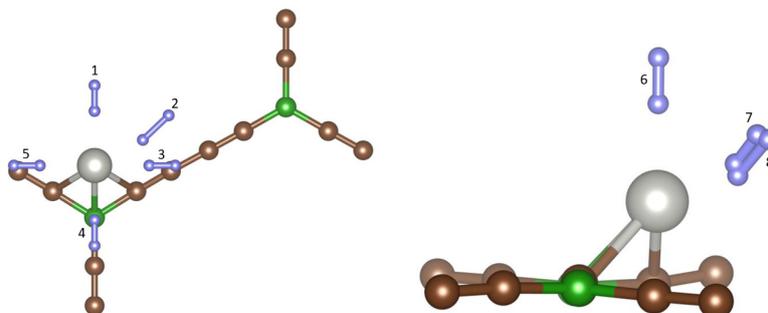


Figura 3.5: Geometrías iniciales utilizadas en los cálculos, se indican las posiciones iniciales de la molécula de hidrógeno, numeradas de 1 a 8.

La posición inicial que lleva a la estructura final más estable es la 4, para la que la energía de adsorción del H_2 es $0,751 \text{ eV}$. La adsorción del hidrógeno es molecular, no se rompe el enlace entre los dos átomos de hidrógeno. La magnetización total del sistema es nula.

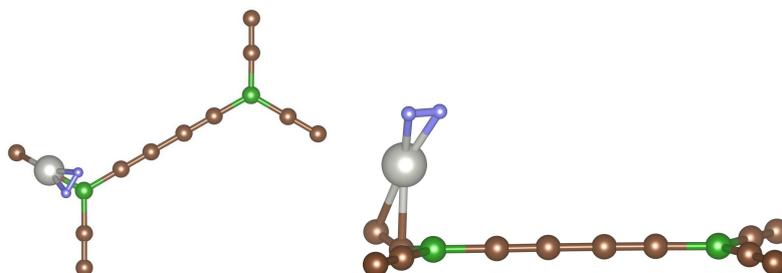


Figura 3.6: Vista desde arriba y lateral de la celda primitiva para la geometría final correspondiente a la estructura de mínima energía.

Cuando el hidrógeno se adsorbe sobre el paladio en esta posición lo desplaza hasta colocarlo por encima del enlace $C - C$. Para las posiciones 3, 5 y 6 el átomo de paladio se desplaza al enlace $C - B$. En todos los casos probados el hidrógeno se adsorbe en forma molecular, con una distancia $H - H$ algo mayor que la de la molécula de H_2 libre. En el representado la distancia entre hidrógenos es de $0,85 \text{ \AA}$ y la distancia $Pd - H$ es de $1,74 \text{ \AA}$. La geometría final y las energías de las demás geometrías finales obtenidas están en el Anexo A.2.

A la hora de representar la densidades electrónicas para analizar el enlace se observa un aumento de carga (amarillo) entre el paladio y la molécula de H_2 , pero con polarización (azul) por encima del hidrógeno. Este es el tipo de enlace que también se observa cuando el paladio y otros metales de transición se adsorben al grafeno, el H_2 se adsorbe con un enlace de tipo covalente relativamente débil ($0,751 \text{ eV}$) con polarización de la densidad electrónica [51].

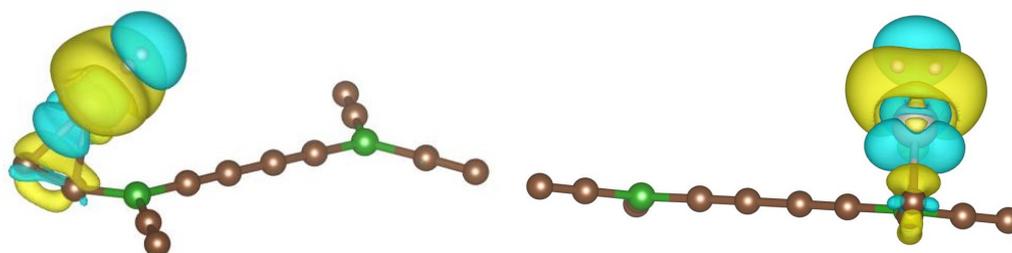


Figura 3.7: Representación de la diferencia de densidad de carga en el enlace entre el paladio y el H_2 .

3.2. BGDY con dos átomos de paladio

El objetivo de estos cálculos es comprobar si al añadir varios átomos paladio estos tienden a permanecer separados decorando la lámina o si por el contrario tienden a juntarse. Para ello se compara la estabilidad de sistemas con los paladios separados con la estabilidad de sistemas en los que los paladios están juntos, con una distancia de enlace de aproximadamente $2,5 \text{ \AA}$. La energía de cohesión de este clúster formado por dos átomos de paladio es de $0,651 \text{ eV}$.

3.2.1. Átomos de paladio separados (Decoración)

Las estructuras relajadas obtenidas son las representadas en 3.9, los nombres describen la geometría de la que se parte, la más estable es la 3. De las 12 geometrías iniciales probadas los átomos de paladio tienden a juntarse solo en una, se representa en la figura 3.8 y es la marcada en amarillo en la tabla siguiente. Las energías obtenidas son:

	Energía de adsorción
1	2,354
2	2,350
3	2,369
4	2,363
5	2,262
6	2,265
7	2,273
8	2,038
9	2,076
10	2,304
11	2,193
12	2,397

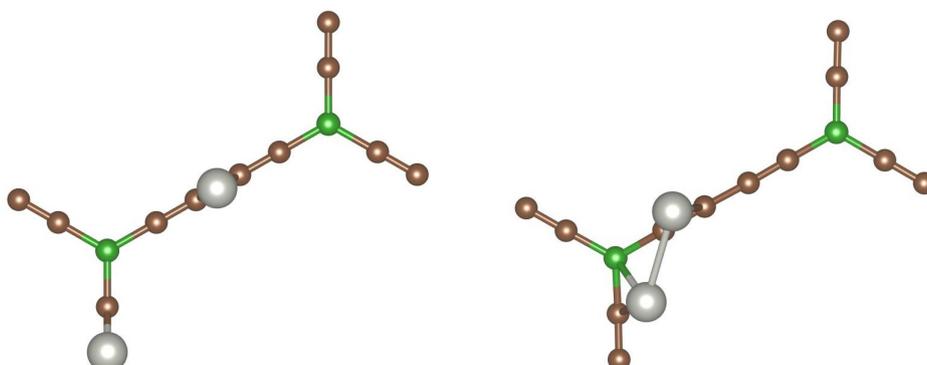


Figura 3.8: Geometrías inicial y final para el caso en el que los paladios se juntan (12).

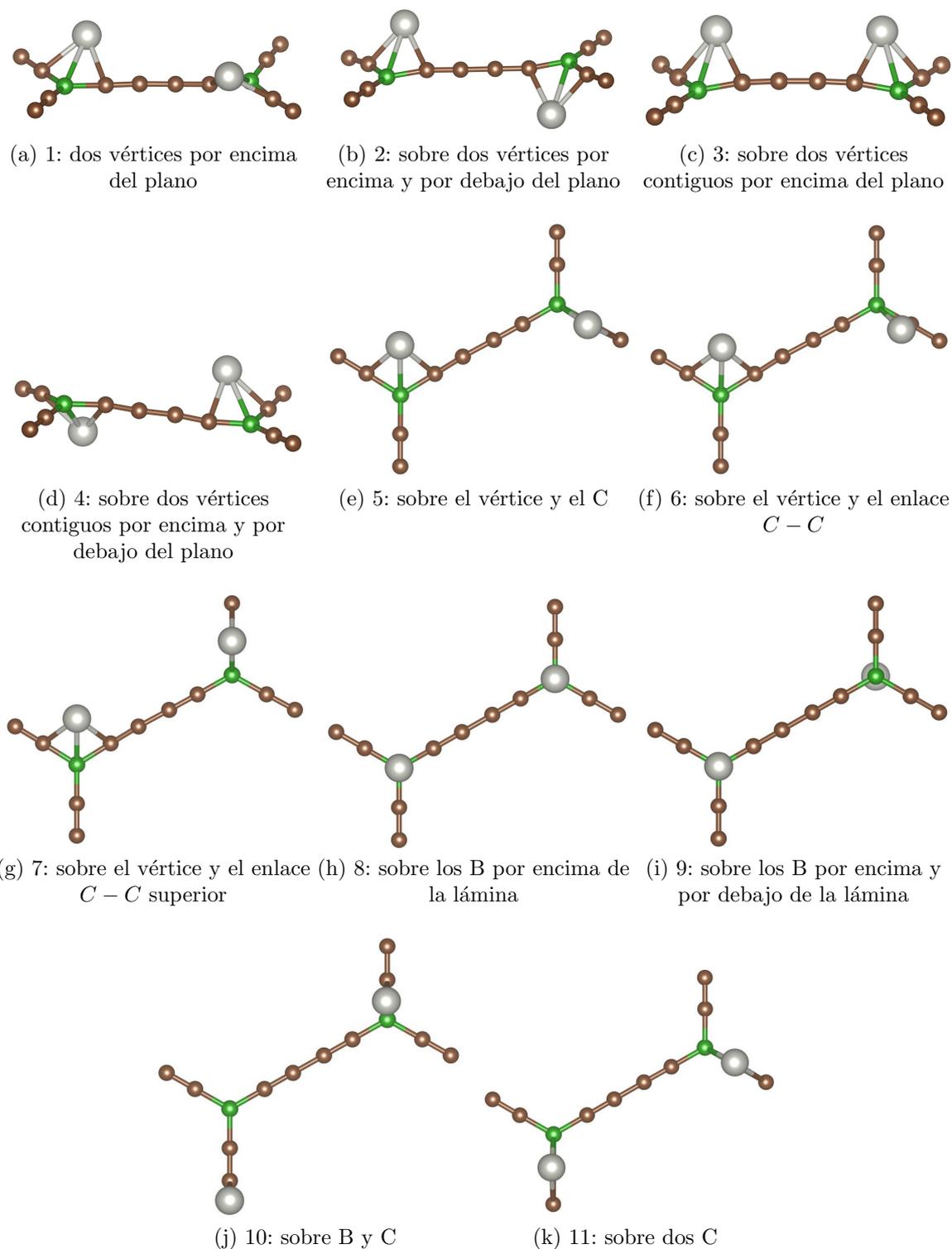


Figura 3.9: Geometrías finales obtenidas para dos átomos de paladio separados.

3.2.2. Átomos de paladio juntos (Clusterización)

Se prueban 8 geometrías distintas en las que inicialmente los átomos de paladio están unidos entre sí, a una distancia de unos 2,5 Å.

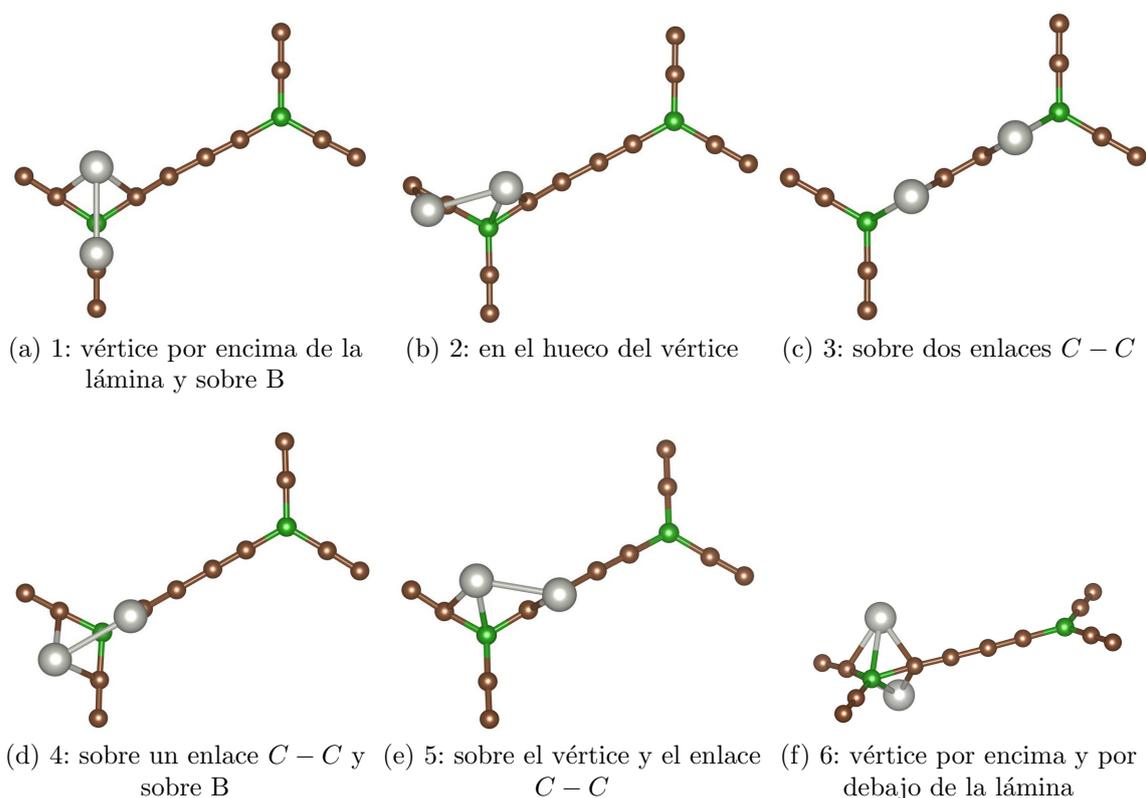
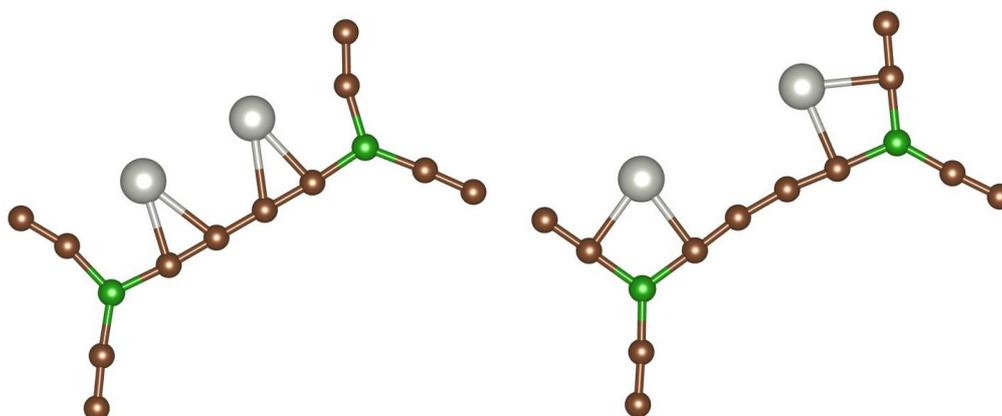


Figura 3.10: Geometrías finales obtenidas para dos átomos de paladio juntos.

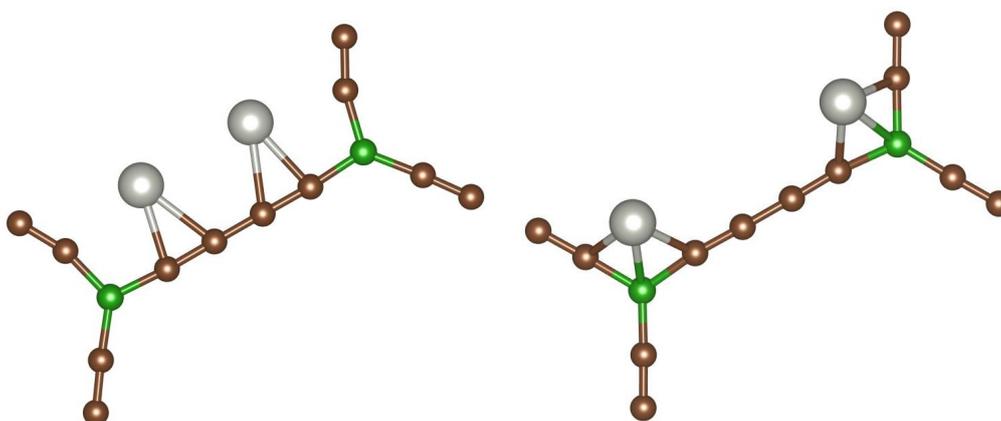
Estas geometrías tienen energías:

	$E_{\text{átomos}}^{\text{ad}}$	$E_{\text{clúster}}^{\text{ad}}$	Distancia Pd-Pd
1	2,360	3,417	2,82
2	2,397	3,491	2,68
3	2,187	3,071	3,70
4	2,360	3,418	2,83
5	2,395	3,488	2,67
6	2,299	3,295	2,95
7	2,173	3,043	4,35
8	2,369	3,435	5,64

Las dos últimas filas corresponden a las dos geometrías en las que los átomos prefieren separarse para decorar la lámina, la geometría final de 8 se corresponde con la de mínima energía del apartado anterior.



(a) 7: paladio contenido en el plano



(b) 8: paladio por encima del plano

Figura 3.11: Geometrías inicial y final para los casos en los que los paladios se separan.

Las máximas energías de adsorción y, por tanto, los sistemas finales más estables, se obtienen para distancias de enlace de entre 2,67 y 2,68 Å. Al dopar la lámina de BGDY con dos átomos de paladio se observa que la clústerización es más estable de que la decoración, lo que indica una tendencia de los átomos de paladio a juntarse sobre la lámina.

3.3. BGDY con seis átomos de paladio

En este apartado se compara la adsorción de 6 átomos de paladio en la lámina de BGDY. Estos átomos tienden a ordenarse de 3 maneras diferentes: formando un octaedro, OCT, esta es la geometría de mínima energía del cúster libre; formando una bipirámide pentagonal a la que le falta un átomo en la base, IPB (Incomplete Pentagonal Bipyramid) y en forma de romboide plano.

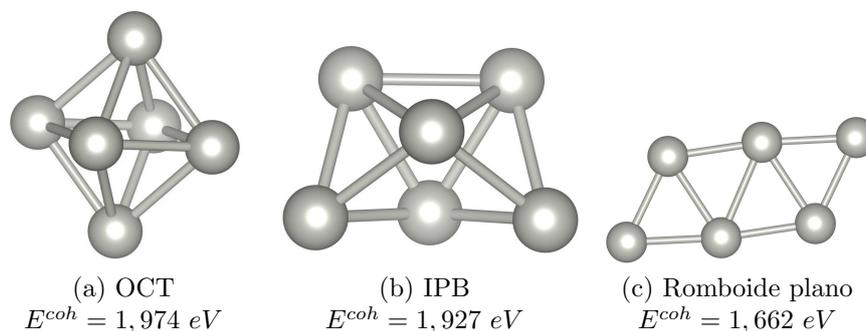


Figura 3.12: Estructuras del clúster de 6 paladios.

También se prueba a colocar los 6 paladios disociados decorando el interior del hexágono de la lámina. Las geometrías finales obtenidas son las representadas en 3.14.

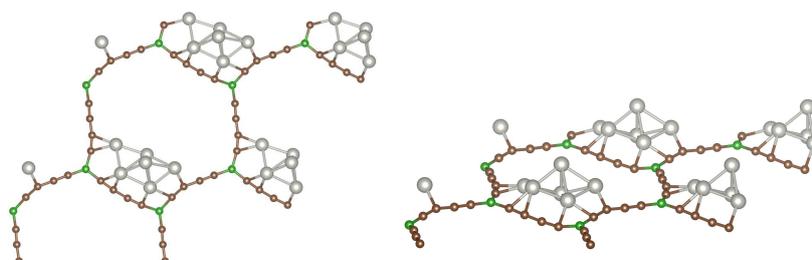


Figura 3.13: Representación de 4 celdas de la estructura de mínima energía OCT 1.

El sistema más estable es OCT 1, en el que el octaedro se deforma y los átomos de paladio forman una bipiramide trigonal con un átomo unido los dos extremos de una arista. El IPB mantiene su forma en los 3 casos calculados mientras que el romboide plano tiende a deformarse. La geometría decorada es la menos estable, los átomos de paladio prefieren formar clústers que estar esparcidos por la lámina. Las energías de estos sistemas están en la siguiente tabla, se calculan respecto al OCT por ser el clúster libre más estable:

	$E_{\text{átomos}}^{ad}$	$E_{\text{clúster}}^{ad}$
OCT 1	2,676	4,214
OCT 2	2,634	3,960
OCT 3	2,480	3,038
IPB 1	2,572	3,588
IPB 2	2,552	3,471
IPB 3	2,580	3,639
Romboide Plano 1	2,599	3,751
Romboide Plano 2	2,536	3,374
Romboide Plano 3	2,598	3,746
Decorado	2,397	2,543

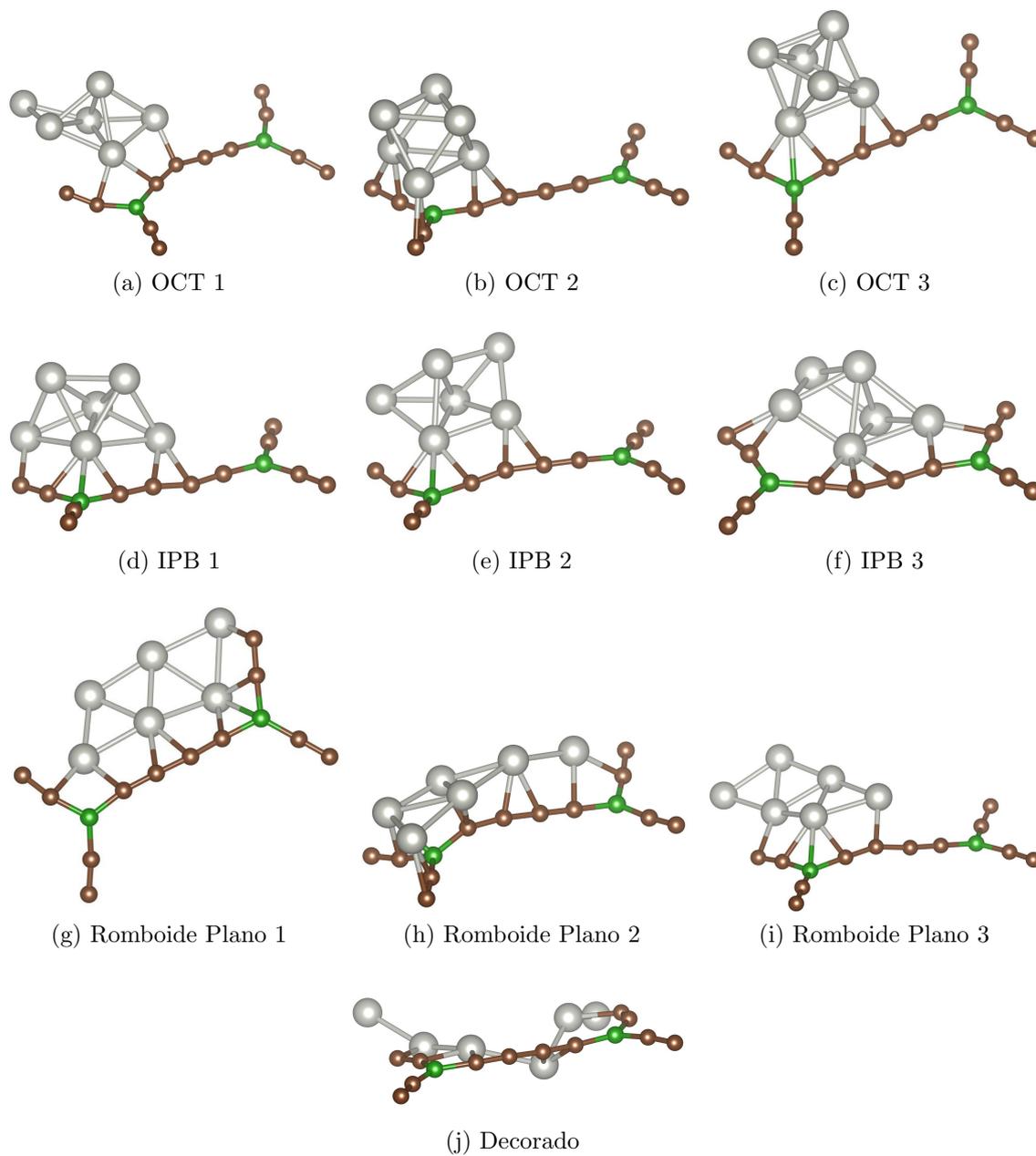


Figura 3.14: Geometrías finales obtenidas para la adsorción de los clústers de 6 paladios en la lámina de BGDY.

Las imágenes obtenidas al representar la diferencia de densidad de carga son:

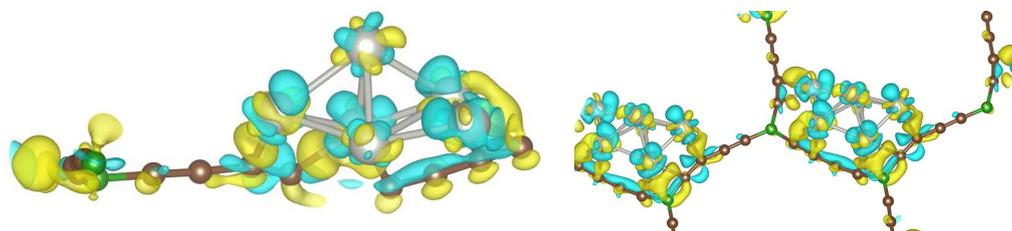


Figura 3.15: Representación de la diferencia de densidad de carga en el enlace entre el clúster de paladio y el BGDY. En la figura de la derecha se han representado varias celdas para facilitar la visualización de la estructura y de la diferencia de densidad de carga correspondiente.

Igual que en el caso para un paladio hay un aumento de la densidad de carga entre el paladio y el boro, los carbonos también contribuyen aunque en menor medida. Se produce una polarización en los átomos de paladio que se refleja en una disminución de la carga en su zona superior.

3.3.1. Adsorción de hidrógeno

Para estudiar la adsorción de hidrógeno se parte de dos geometrías, una con OCT y otra con IPB, ambos colocados en el interior del hexágono. El hidrógeno se puede adsorber sobre el sistema en forma molecular o en forma disociada, es decir, se puede romper la molécula de H_2 y cada uno de los átomos de hidrógeno se adsorbe de manera independiente sobre el sistema. Se han probado configuraciones iniciales de los dos tipos para determinar cuál es el tipo de adsorción preferente en el BGDY decorado con clústers de Pd_6 .

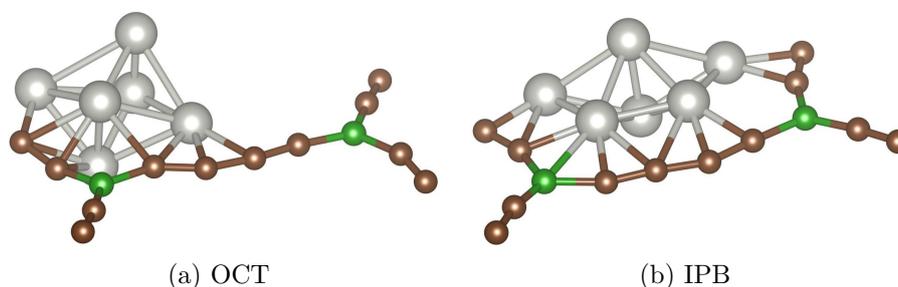


Figura 3.16: Geometrías iniciales a las que se añade el hidrógeno.

Para el octaedro se han probado 18 posiciones para la molécula de hidrógeno: 6 sobre los carbonos más cercanos al clúster, 2 sobre los boros, 4 sobre los paladios y 6 sobre los enlaces entre ellos. Para el IPB se han probado 24 posiciones con el

hidrógeno inicialmente disociado: 8 sobre los carbonos, 2 sobre los boros, 6 sobre los paladios y 8 sobre los enlaces.

Las geometrías más estables para la adsorción del hidrógeno en forma molecular y disociado se dan para el IPB. Se produce un cambio de geometría desde una de tipo OCT, la más estable para Pd_6 sobre BGDY, a una de tipo IPB cuando se adsorbe hidrógeno. Este tipo de cambios estructurales inducidos por la adsorción de hidrógeno ya se habían observado en el caso de la adsorción disociativa de hidrógeno en Pd_6 adsorbido sobre una vacante una lámina de grafeno [52].

La adsorción del hidrógeno disociado es la más estable, con una energía de adsorción de 1,125 eV.

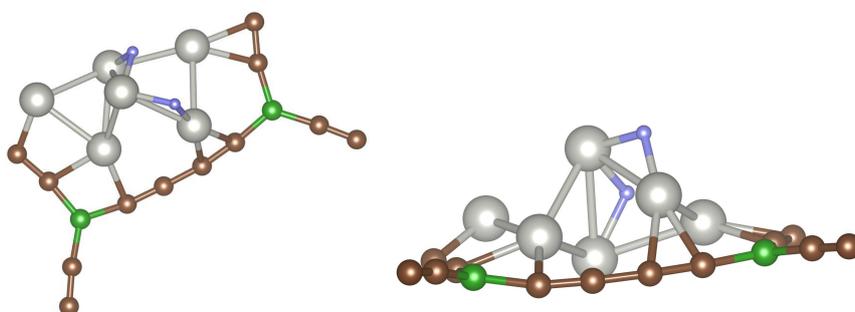


Figura 3.17: Vista desde arriba y lateral de la geometría final.

Al representar las densidades de carga del enlace entre el hidrógeno y el paladio se obtiene:

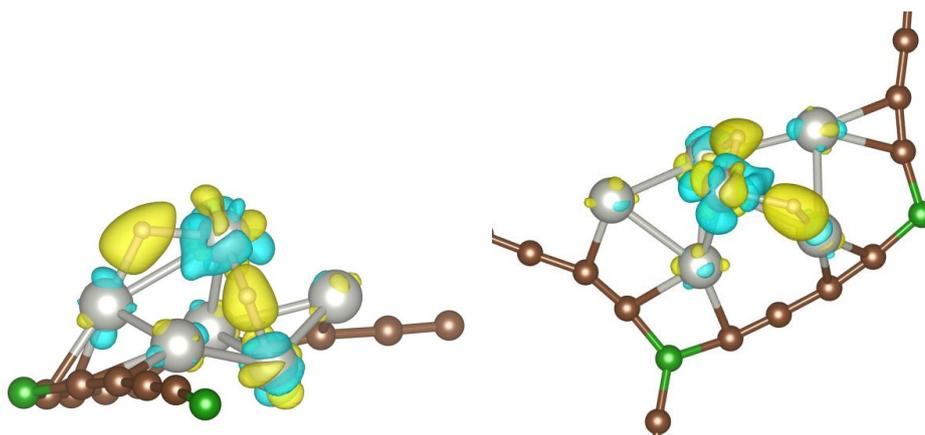


Figura 3.18: Representación de la diferencia de densidad de carga en el enlace entre el hidrógeno disociado y IPB.

Cada uno de los átomos de hidrógeno se sitúa en una región de exceso de densidad electrónica (amarillo). Este enlace es de tipo hidruro y se observa también para el clúster Pd_6 y otros metales en grafeno [53].

En la adsorción del hidrógeno molecular, la energía del hidrógeno es de 0,793 eV.

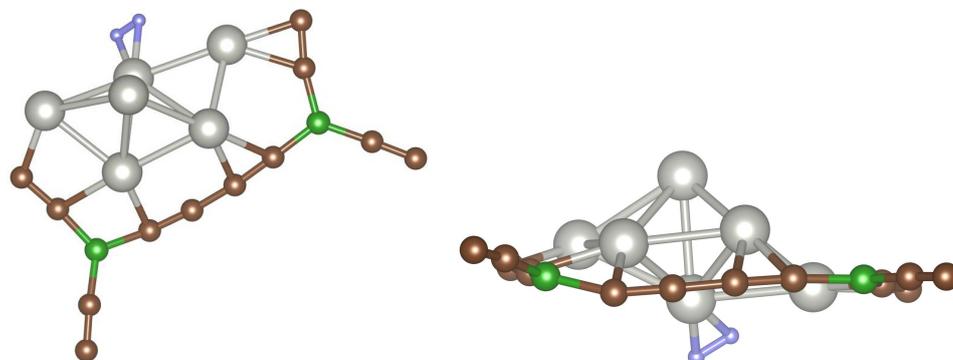


Figura 3.19: Vista desde arriba y lateral de la geometría final.

Las densidades de carga tienen la forma:

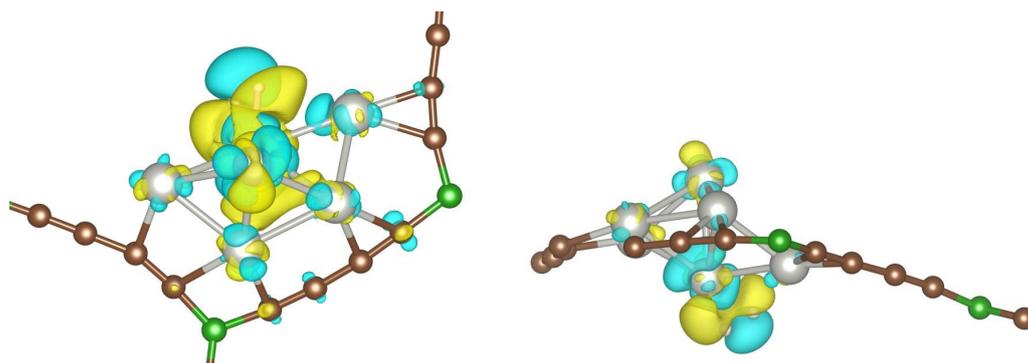


Figura 3.20: Representación de la diferencia de densidad de carga en el enlace entre el hidrógeno molecular y IPB.

De modo análogo al caso de la adsorción molecular de H_2 sobre un átomo de paladio sobre BGDY, se observa una acumulación de carga (amarillo) entre el paladio y la molécula de H_2 , pero con polarización (azul) por encima del hidrógeno.

Las energías de las demás geometrías calculadas están en el Anexo A.3.

Capítulo 4

Conclusiones

Resumiendo los resultados obtenidos, pueden destacarse los siguientes puntos:

La adsorción del paladio en la lámina de boro-grafdiino es favorable, el sistema completo es más estable que la lámina y el paladio por separado por lo que la energía de adsorción es positiva. Este resultado concuerda con los que ya eran conocidos para la adsorción de otros metales de transición en el BGDY.

La geometría de adsorción de mínima energía para un solo átomo de paladio es aquella en la que se coloca en el vértice de los huecos hexagonales de la lámina pero por encima del plano. De las 12 geometrías iniciales probadas, 4 de ellas se relajan para alcanzar esta geometría. Esta geometría tiene magnetización nula. Al añadir hidrógeno molecular a esta geometría se obtiene que la adsorción es favorable y se da en forma de hidrógeno molecular activado, con mayores distancias de enlace de las características para la molécula libre. En algunos casos la adsorción del hidrógeno provoca un desplazamiento del átomo de paladio sobre la lámina.

Cuando se dopa la lámina de BGDY con dos átomos de paladio se observa que la clústerización es más favorable que la decoración de la lámina, donde los átomos se colocarían separados. La diferencia entre la energía de adsorción de la geometría más estable con los paladios juntos y los paladios separados es de 1,13 eV. Todas las geometrías en las que se forma un clúster Pd_2 tienen una energía de adsorción entre 0,7 y 1 eV mayor que la correspondiente a geometrías en las que el paladio decora la lámina. Se observa que en las geometrías con los paladios separados más estables estos ocupan los vértices del hexágono. En los únicos cálculos en los que los paladios tienden a separarse en vez de a juntarse, los paladios tienden a ocupar este mismo lugar en la lámina. Estos dos resultados reafirman el resultado obtenido para un solo átomo. Cuando los dos paladios forman un enlace entre sí las energías mínimas se obtienen para distancias de enlace de entre 2,67 y 2,68 Å.

Tanto para el caso de un paladio como para el de dos paladios las geometrías en las que los átomos de paladio están ligeramente por encima del plano de la lámina

son más estables que aquellas en las que están contenidos en él. En los cálculos en los que el paladio está en el plano en la geometría inicial sigue en el plano en la geometría final, no lo abandona aunque la energía del sistema sea menor para los átomos en la misma posición pero fuera del plano.

Para el caso de la adsorción de un clúster de 6 paladios a la lámina de BGDY se obtiene que la estructura más estable es cuando los paladios forman un octaedro y la menos estable cuando los paladios se separan decorando la lámina. De nuevo, se ratifica que la adsorción del paladio se dará en forma de clúster. La geometría más estable es la única en la que el clúster de paladio OCT se deforma al adsorberse, pasando de un octaedro a una bipirámide trigonal con un átomo unido a los dos vértices de una de sus aristas. El clúster con forma IPB no se deforma al adsorberse en ninguna de las geometrías probadas, mientras que los paladios del clúster con forma de romboide plano tiende a recolocarse y doblarse para adaptarse a la estructura del BGDY.

Para analizar la adsorción de hidrógeno en la lámina de BGDY con un clúster de 6 paladios se ha partido de dos geometrías, una con OCT y otra con IPB, ambos colocados en el hueco de los hexágonos. Se ha probado a colocar el hidrógeno, en forma molecular o en forma disociada, tanto sobre los átomos de paladio como sobre los carbonos y boros del BGDY, siendo más favorables aquellas en las que la molécula de hidrógeno está cerca de un paladio. Las energías de máxima adsorción se obtienen para el IPB, tanto cuando se da en forma molecular como cuando el hidrógeno se disocia. Cuando la adsorción del hidrógeno se produce en forma disociada, el clúster de paladio se deforma rompiéndose uno de los enlaces que forma la base de la bipirámide y el enlace entre los vértices de los extremos de la base y el superior pero uniéndose los vértices superior e inferior entre sí. En el caso de la adsorción molecular el IPB, uno de los átomos extremos de la base se desplaza hasta colocarse debajo del plano de la lámina y su enlace con el vértice superior se rompe.

Al analizar los enlaces mediante la densidad electrónica se tiene una acumulación de carga entre el átomo de paladio con polarización por encima del átomo. Este tipo de enlace se observa también para la adsorción del paladio en el grafeno. Para la adsorción del hidrógeno molecular en el paladio la acumulación de carga se encuentra entre ambos y, de nuevo, hay polarización por encima del hidrógeno. En la adsorción del hidrógeno disociado la acumulación de carga se sitúa en torno a cada uno de los átomos de hidrógeno, este enlace de tipo hidruro también es el observado en la lámina de grafeno. Se puede concluir que la interacción del paladio con el BGDY es similar a la del grafeno, lo que respalda la capacidad de la lámina de BGDY dopada con metales de transición para adsorber hidrógeno.

Para completar este análisis se podrían hacer cálculos con el objetivo de saber cuántas moléculas de hidrógeno puede adsorber un solo paladio o un clúster de Pd_6 a la vez para obtener la capacidad de adsorción límite de la lámina.

La realización de este trabajo me ha permitido utilizar y desarrollar conocimientos de asignaturas del grado como Mecánica cuántica, Física Atómica, Física del Estado Sólido y Física Computacional. También he podido familiarizarme con programas útiles como el editor vim, vsta o xmakemol.

Bibliografía

- [1] IEA Statistics. *Fossil fuel energy consumption (% of total)*, 2014.
- [2] Instituto Nacional de Estadística. *España en cifras 2018*, 2018.
- [3] Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía. *El consumo de energía en España*, 2016.
- [4] Environmental and Energy Study Institute. *Fossil Fuels*.
- [5] Naukas. Colaborador Invitado. *Energía sin CO2 un problema presente. Reducción de emisiones de CO2.*, 2012.
- [6] *Manual para la formación en medio ambiente*. LEX NOVA, S.A.U., 2008.
- [7] National Hydrogen Association. United States Department of Energy. *The History of Hydrogen.*, 2010.
- [8] Asociación Española del Hidrógeno. *Impacto del sector H2&PC en 2030*.
- [9] Andreas Züttel. Hydrogen storage methods. *Die Naturwissenschaften*, 91:157–72, 04 2004.
- [10] Office of Energy Efficiency Renewable Energy. *DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles*.
- [11] Fundación Cidaut. Junta de Castilla y León. *El hidrógeno y las pilas de combustible. El recorrido de la energía*.
- [12] Fan Zhang, Pencheng Zhao, Meng Niu, and Jon Maddy. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(33):14535–14552, 7 2016.
- [13] *Figura tanque para almacenamiento gaseoso*.
- [14] Said Al-Hallaj and Kristofer Kiszynski. Hydrogen production, storage and fuel cells. *Green Energy and Technology*, 79, 04 2011.
- [15] Puru Jena. Materials for hydrogen storage: Past, present, and future. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(3):206–211, 2011.

-
- [16] H. Gleiter. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, 48(1):1 – 29, 2000.
- [17] Riccardo Ferrando, Julius Jellinek, and Roy L. Johnston. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, 108(3):845–910, 2008. PMID: 18335972.
- [18] J. Requejo-Isidro, R. del Coso, J. Solis, J. Gonzalo, and C. N. Afonso. Role of surface-to-volume ratio of metal nanoparticles in optical properties of cu:al₂o₃ nanocomposite films. *Applied Physics Letters*, 86(19):193104, 2005.
- [19] Mina Yoon, Shenyan Yang, Christian Hicke, Enge Wang, David Geohegan, and Zhenyu Zhang. Calcium as the superior coating metal in functionalization of carbon fullerenes for high-capacity hydrogen storage. *Phys. Rev. Lett.*, 100:206806, May 2008.
- [20] K. R. S. Chandrakumar and Swapan K. Ghosh. Alkali-metal-induced enhancement of hydrogen adsorption in c₆₀ fullerene: an ab initio study. *Nano Letters*, 8(1):13–19, 2008. PMID: 18085807.
- [21] T. Yildirim, Jorge Íñiguez, and S. Ciraci. Molecular and dissociative adsorption of multiple hydrogen molecules on transition metal decorated c₆₀. *Phys. Rev. B*, 72:153403, Oct 2005.
- [22] Brian D. Adams and Aicheng Chen. The role of palladium in a hydrogen economy. *Materials Today*, 14(6):282 – 289, 2011.
- [23] W. Curtis. Conner and John L. Falconer. Spillover in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 95(3):759–788, 1995.
- [24] *Figura del proceso de spillover.*
- [25] María Blanco-Rey, J. Iñaki Juaristi, Maite Alducin, María J. López, and Julio A. Alonso. Is spillover relevant for hydrogen adsorption and storage in porous carbons doped with palladium nanoparticles? *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(31):17357–17364, 2016.
- [26] Chang Liu, Feng Li, Lai-Peng Ma, and Hui-Ming Cheng. Advanced materials for energy storage. *Advanced Materials*, 22(8):E28–E62.
- [27] Qing Peng, Albert Dearden, Jared Crean, Liang Han, Sheng Liu, Xiao-Dong Wen, and Suvranu De. New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: Review of properties, synthesis, and application in nanotechnology. *Nanotechnology, science and applications*, 7:1–29, 04 2014.
- [28] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71:622–634, May 1947.
- [29] Andre K. Geim and K S Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6 3:183–91, 2007.
-

-
- [30] *The Nobel Prize in Physics 2010*.
- [31] Valentina Tozzini and Vittorio Pellegrini. Prospects for hydrogen storage in graphene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:80–89, 2013.
- [32] E. Durgun, S. Ciraci, and T. Yildirim. Functionalization of carbon-based nanostructures with light transition-metal atoms for hydrogen storage. *Phys. Rev. B*, 77:085405, Feb 2008.
- [33] C. Ataca, E. Aktürk, S. Ciraci, and H. Ustunel. High-capacity hydrogen storage by metallized graphene. *Applied Physics Letters*, 93(4):043123, 2008.
- [34] Pakpoom Reunchan and Seung-Hoon Jhi. Metal-dispersed porous graphene for hydrogen storage. *Applied Physics Letters*, 98(9):093103, 2011.
- [35] Qing Peng, Albert Dearden, Jared Crean, Liang Han, Sheng Liu, Xiao-Dong Wen, and Suvranu De. New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: Review of properties, synthesis, and application in nanotechnology. *Nanotechnology, science and applications*, 7:1–29, 04 2014.
- [36] Viktor Zólyomi, Adam Ruzsnyak, J. Koltai, J. Kürti, and Colin Lambert. Functionalization of graphene with transition metals. *physica status solidi (b)*, 247:2920 – 2923, 12 2010.
- [37] Ning Wang, Xiaodong Li, Zeyi Tu, Fuhua Zhao, Jianjiang He, Zhaoyong Guan, Changshui Huang, Yuanping Yi, and Yuliang Li. Synthesis and electronic structure of boron-graphdiyne with an sp-hybridized carbon skeleton and its application in sodium storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(15):3968–3973, 2018.
- [38] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [39] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [40] E. Schrödinger. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der Physik*, 384(4):361–376, 1926.
- [41] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5):542–548, 1927.
- [42] Fermi E. Application of statistical gas methods to electronic systems. *Accad. Nazl. Lincei.*, 6(602), 1927.
- [43] W. Kohn. Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71:1253–1266, Oct 1999.
-

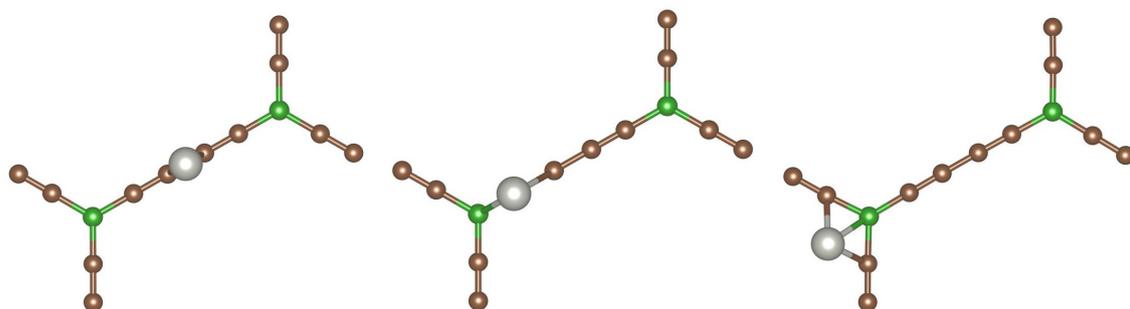
-
- [44] D. S. Sholl and J. A. Steckel. *Density Functional Theory-A Practical Introduction*. John Wiley and Sons, Inc, 2009.
- [45] W. Kohn, A. D. Becke, and R. G. Parr. Density functional theory of electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31):12974–12980, 1996.
- [46] Yue Wang and John P. Perdew. Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling. *Phys. Rev. B*, 44:13298–13307, Dec 1991.
- [47] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244–13249, Jun 1992.
- [48] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [49] *Imagen Pseudopotenciales*.
- [50] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauszero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502, sep 2009.
- [51] María J. López, Iván Cabria, and Julio A. Alonso. Palladium clusters anchored on graphene vacancies and their effect on the reversible adsorption of hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(10):5081–5090, 2014.
- [52] Maite Alducin, J. Iñaki Juaristi, Alejandra Granja-DelRío, María J. López, and Julio A. Alonso. Dynamics of cluster isomerization induced by hydrogen adsorption. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(24):15236–15243, 2019.
- [53] Alejandra Granja, Julio A. Alonso, Iván Cabria, and María J. López. Competition between molecular and dissociative adsorption of hydrogen on palladium clusters deposited on defective graphene. *RSC Adv.*, 5:47945–47953, 2015.

Capítulo A

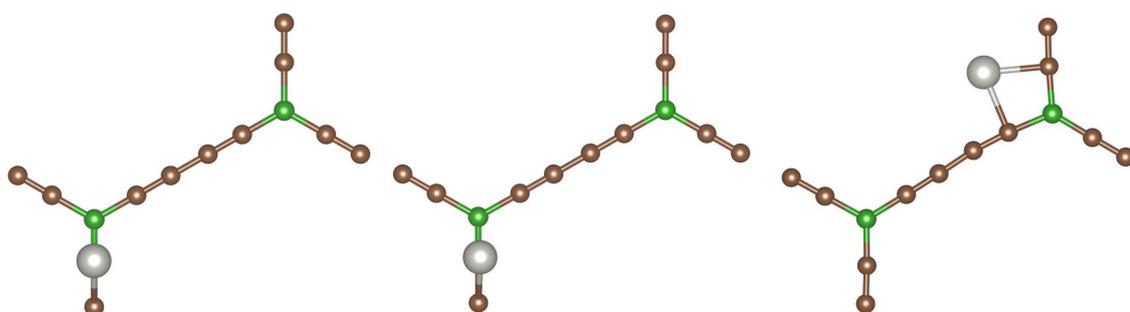
Anexos

A.1. Geometrías y energías finales para BGDY con un paladio

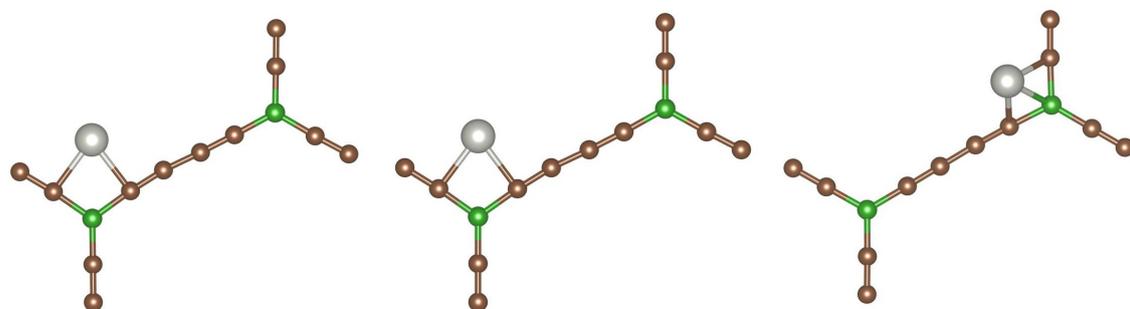
	Energía adsorción Pd (eV)
1: sobre enlace C-C central	1,802
2: sobre enlace C-C más cercano al B	2,249
3: sobre B	2,386
4: sobre C más cercano a B	2,249
5: sobre el segundo C	2,250
6: enlace C-C central en el plano	2,193
7: enlace C-C cercano a B en el plano	2,194
8: vértice en el plano	2,195
9: enlace C-C central sobre el plano	2,390
10: enlace C-C cercano a B sobre el plano	2,392
11: vértice sobre el plano	2,393
12: sobre enlace B-C	2,249



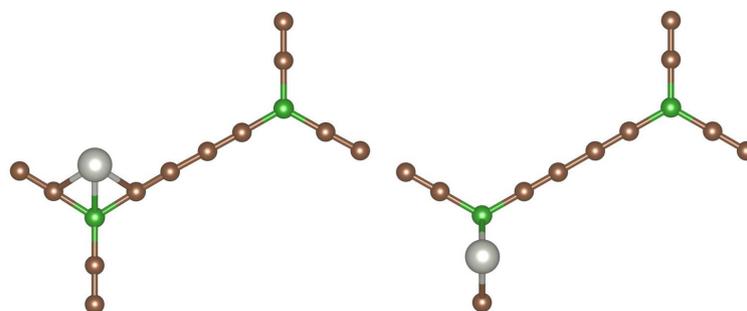
(a) 1: sobre enlace C-C central (b) 2: sobre enlace C-C cercano a B (c) 3: sobre B



(d) 4: sobre C más cercano a B (e) 5: sobre el segundo C (f) 6: enlace C-C central en el plano



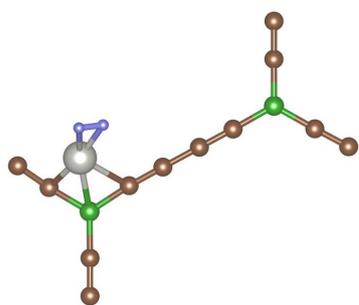
(g) 7: sobre enlace C-C cercano a B en el plano (h) 8: vértice en el plano (i) 9: enlace C-C central sobre el plano



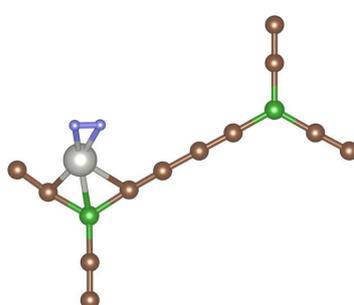
(j) 10: enlace C-C cercano a B sobre el plano (k) 12: sobre enlace B-C

A.2. Geometrías y energías finales para la adsorción del hidrógeno en BGDY con un paladio

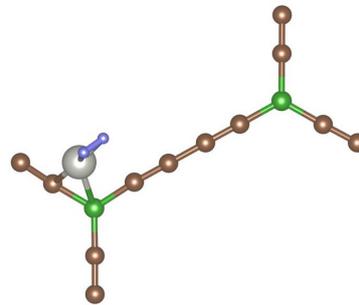
	Energía adsorción H_2 (eV)	Distancia H-H (Å)
H_2	-	0,75
1	0,669	0,83
2	0,667	0,83
3	0,667	0,83
4	0,751	0,85
5	0,657	0,83
6	0,655	0,83
7	0,605	0,82
8	0,604	0,82



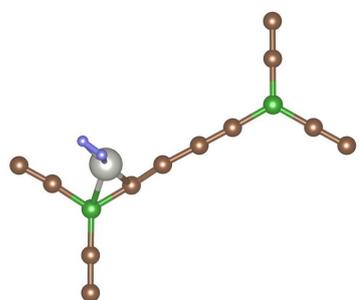
(a) 1: en el plano hacia arriba



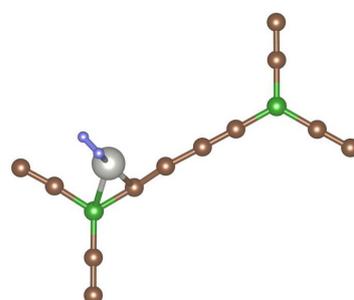
(b) 2: en el plano paralelo a la arista de C



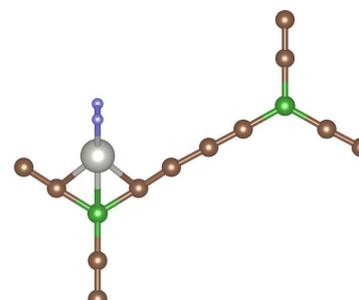
(c) 3: en el plano hacia la derecha



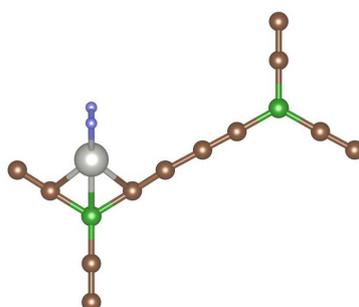
(d) 5: en el plano hacia la izquierda



(e) 6: hacia arriba en vertical



(f) 7: inclinado

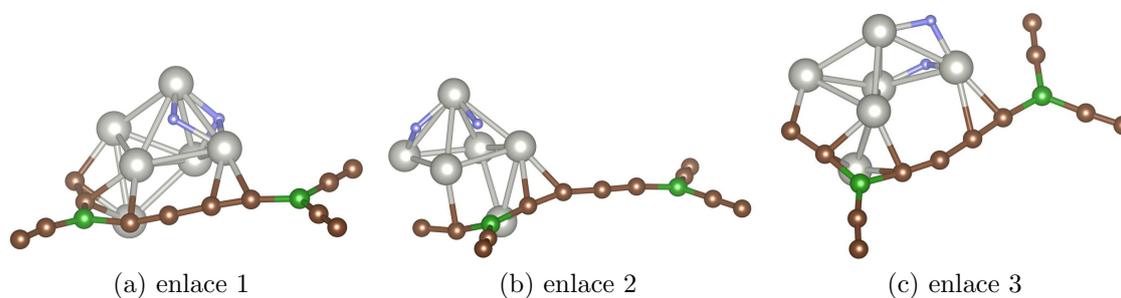


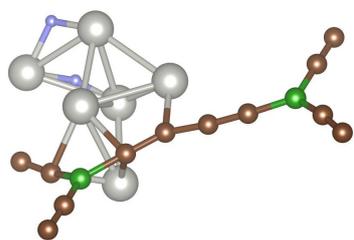
(g) 8: inclinado con otro ángulo

A.3. Geometrías y energías finales para la adsorción de hidrógeno en BGDY con seis paladios

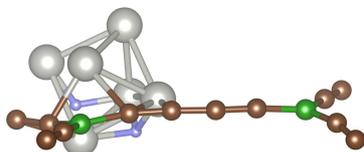
A.3.1. Para una estructura inicial octaédrica (OCT) del agregado de Pd_6 adsorbido sobre la lámina de BGDY

OCT	Energía de adsorción H_2	Estado del H_2
enlace 1	0,501	disociado
enlace 2	0,172	disociado
enlace 3	0,094	disociado
enlace 4	0,096	disociado
enlace 5	-0,016	disociado
enlace 6	0,588	disociado
B1	0,354	molecular
B2	-0,510	disociado sobre BGDY
C1	0,969	disociado sobre BGDY y Pd
C2	-0,128	disociado
C3	0,664	disociado sobre BGDY
C4	-0,660	disociado sobre BGDY y Pd
C5	0,466	disociado sobre BGDY y Pd
C6	0,399	molecular
Pd1	0,136	molecular
Pd2	0,471	molecular
Pd3	0,339	disociado
Pd4	-0,103	disociado

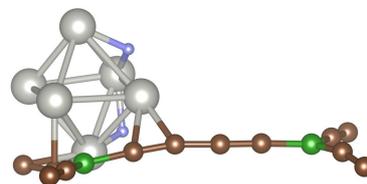




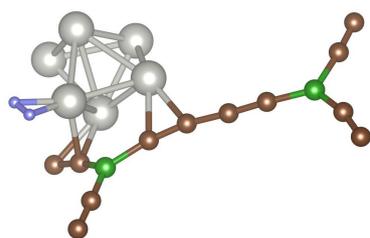
(d) enlace 4



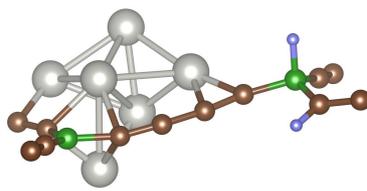
(e) enlace 5



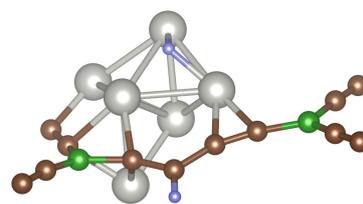
(f) enlace 6



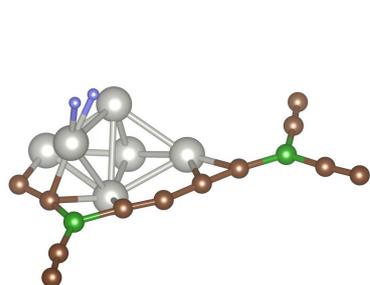
(g) boro 1



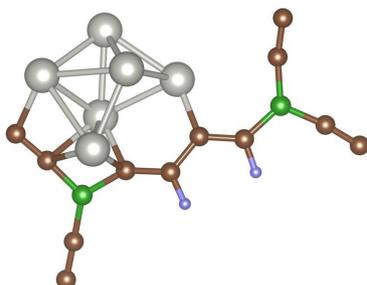
(h) boro 2



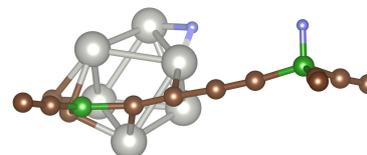
(i) carbono 1



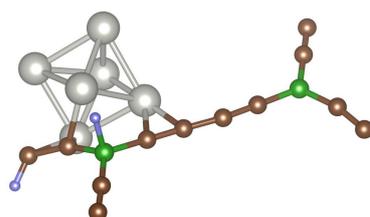
(j) carbono 2



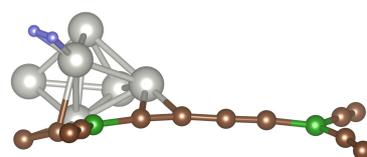
(k) carbono 3



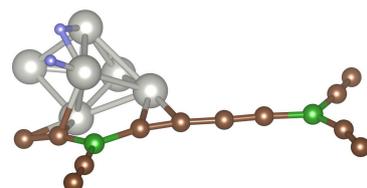
(l) carbono 4



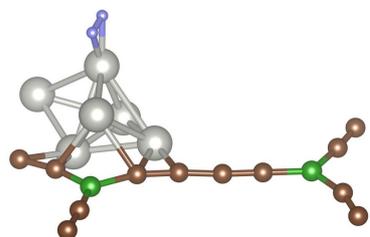
(m) carbono 5



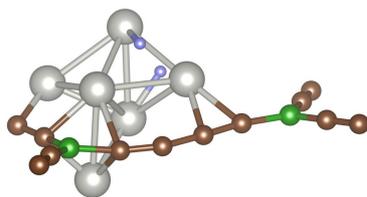
(n) carbono 6



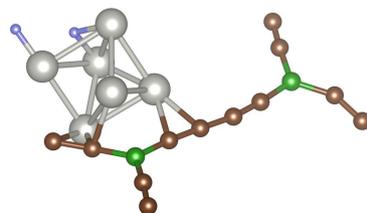
(ñ) paladio 1



(o) paladio 2



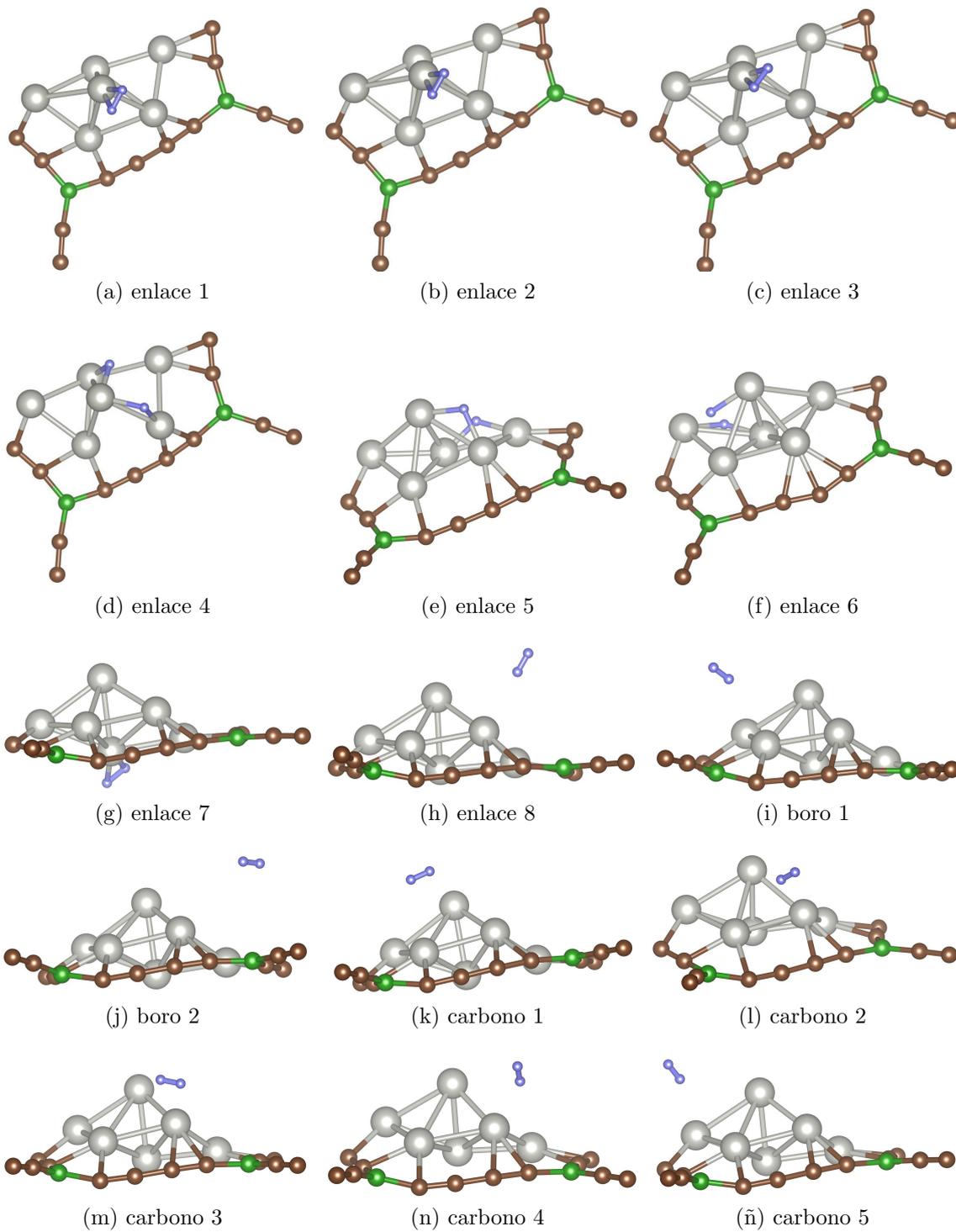
(p) paladio 3

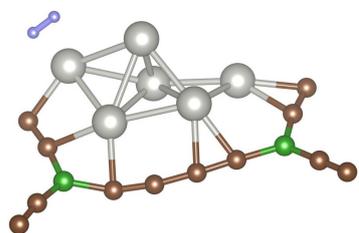


(q) paladio 4

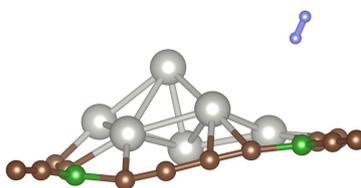
A.3.2. Para una estructura inicial de bipirámide pentagonal incompleta (IPB) del agregado de Pd_6 adsorbido sobre la lámina de BGDY

IPB	Energía de adsorción H_2	Estado del H_2
enlace 1	0,677	molecular
enlace 2	0,681	molecular
enlace 3	0,753	molecular
enlace 4	1,125	disociado
enlace 5	0,954	disociado
enlace 6	0,647	disociado
enlace 7	0,793	molecular
enlace 8	0,082	desorbe
B1	0,072	desorbe
B2	0,051	desorbe
C1	0,059	desorbe
C2	0,083	desorbe
C3	0,121	molecular lejos
C4	0,085	desorbe
C5	0,073	desorbe
C6	0,453	molecular lejos
C7	0,068	desorbe
C8	0,062	desorbe
Pd1	0,023	molecular lejos
Pd2	0,117	molecular lejos
Pd3	0,410	molecular
Pd4	0,673	molecular
Pd5	0,681	molecular
Pd6	0,696	molecular

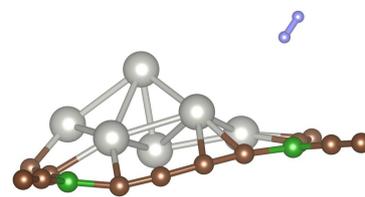




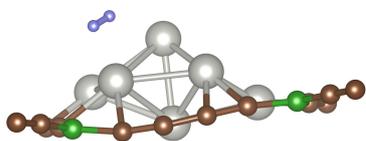
(o) carbono 6



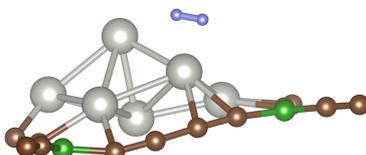
(p) carbono 7



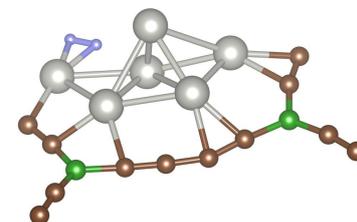
(q) carbono 8



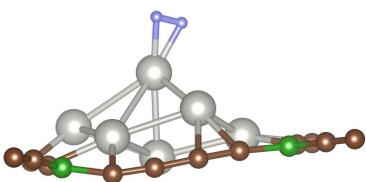
(r) paladio 1



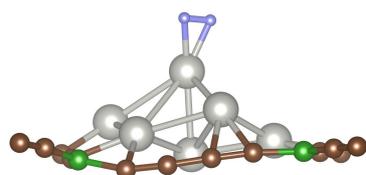
(s) paladio 2



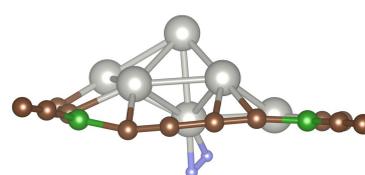
(t) paladio 3



(u) paladio 4



(v) paladio 5



(w) paladio 6