

---

# Trabajo de Fin de Grado

Universidad de Valladolid

---



## Simulación de la actividad de nanoaleaciones metálicas para disociar hidrógeno.

Guillermo Ortega Ureta

Tutoras: M<sup>a</sup> José López y Estefanía Germán

# Índice

<b>1. Abstract</b>	<b>2</b>
<b>2. Introducción</b>	<b>3</b>
2.1. El hidrógeno como alternativa energética . . . . .	3
2.2. El problema del almacenamiento del hidrógeno . . . . .	4
2.3. Nanomateriales para el almacenamiento de hidrógeno . . . . .	6
<b>3. Metodología</b>	<b>8</b>
3.1. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) . . . . .	8
3.2. Funcionamiento y utilización del programa . . . . .	10
3.3. Estructura del script . . . . .	12
3.4. Postprocesado de los datos . . . . .	14
<b>4. Resultados</b>	<b>16</b>
4.1. Obtención de la configuración óptima del $Ag_3Co_3$ . . . . .	16
4.2. Análisis de la adsorción de hidrógeno . . . . .	18
4.3. Densidad electrónica . . . . .	22
4.4. Densidad de spin . . . . .	24
4.5. Densidad de estados . . . . .	26
<b>5. Discusión de resultados</b>	<b>30</b>
<b>6. Conclusiones</b>	<b>33</b>
<b>7. Referencias</b>	<b>36</b>
<b>A. Anexo I: Código de los scripts utilizados</b>	<b>38</b>
<b>B. Anexo II: Configuraciones iniciales</b>	<b>41</b>

## 1. Abstract

El uso del hidrógeno como fuente de energía es una de las alternativas más prometedoras y respetuosas con el medio ambiente al actual uso excesivo de los combustibles fósiles. La disociación y adsorción del mismo en nanoaleaciones es un proceso con un rango de aplicaciones muy amplio en este campo, especialmente en cuanto al almacenamiento y la producción energética a partir del hidrógeno. Es por esto que nuestra investigación, mediante el uso del formalismo de la DFT, se ha centrado en el estudio de clusters de Co y Ag de 6 átomos en total para obtener información sobre como se produce la adsorción y la disociación en los mismos, analizando el efecto en las mismas de la geometría y composición de dichos clusters. Hemos concluido que la nanoaleación  $Ag_3Co_3$  con una estructura de bipirámide pentagonal incompleta es la más favorable para estos procesos, y que la adsorción disociativa es el proceso preferido para el hidrógeno sobre la adsorción molecular, con cada uno de sus átomos formando enlaces de tipo hidruro en aristas de unión entre átomos de Co. Las elevadas energías de adsorción y los adecuados valores del momento magnético obtenidos nos ofrecen una visión prometedora sobre el uso de este tipo de nanoaleaciones para procesos de almacenamiento de hidrógeno.

Hydrogen usage as an energy source is one of the most promising and environmentally friendly alternatives to the overuse of fossil fuels nowadays. Dissociation and adsorption of hydrogen on nanoalloys is a process with a wide array of applications in this field, especially in hydrogen storage and energy production. Thereby our investigation has revolved around the usage of density functional theory formalism in 6-atom Co and Ag clusters, studying hydrogen dissociation and adsorption to gain insight on the effect of cluster geometry and composition on them. Our conclusion is that the  $Ag_3Co_3$  nanoalloy, with an incomplete pentagonal bipyramid structure is the most favorable for this process, with dissociative adsorption being preferred over molecular adsorption by the hydrogen, with each of its atoms forming a hydride-type bond over edges between two Co atoms. The high adsorption energies and the balanced values of the magnetic moments obtained lead us to a promising view on the usage of this types of nanoalloys on hydrogen storage.

## 2. Introducción

En la actualidad, dos de los mayores retos a los que se enfrenta la humanidad son el cada vez más acuciante calentamiento global y la finitud e incluso escasez severa de los recursos energéticos que utilizamos. En concreto, los combustibles fósiles están relacionados directamente con ambos problemas: son una de las fuentes de energía más utilizadas en todo el mundo, y no sólo su combustión es altamente perjudicial para el medio ambiente, sino que sus reservas están disminuyendo peligrosamente debido a su uso continuado. Todo esto hace necesario encontrarles un sustituto que sea a la vez respetuoso con el medio ambiente y relativamente accesible y abundante.

### 2.1. El hidrógeno como alternativa energética

Desde hace ya varias décadas, el **hidrógeno** se ha contemplado como un gran candidato para sustituir a los combustibles fósiles como portador energético [1]. Se trata de un elemento con un alto poder energético, y cuya combustión sólo produce agua como excedente, por lo que su uso sería totalmente limpio. De hecho, se han investigado formas de extraer energía del hidrógeno sin recurrir a su combustión, como son las células de Membrana de Intercambio de Protones (PEMFCs) [2], las cuales no producen ningún tipo de residuo perjudicial. El potencial de este elemento como alternativa ha causado la aparición de un gran campo de investigación y desarrollo tecnológico a su alrededor, el cual ha dado lugar a diversos métodos de obtención y utilización del mismo hoy en día.

Otra de las grandes ventajas que presenta el hidrógeno es su abundancia como recurso en nuestro planeta. Sin embargo, las formas en la que lo podemos encontrar en la naturaleza presentan el primer reto: su obtención de forma eficiente, segura y respetuosa con el medio ambiente. Hoy en día, debido a los múltiples usos que tiene el hidrógeno además de como fuente de energía, existen formas de obtener el mismo como producto de la refinación de diversos combustibles fósiles, lo cual no es deseable a largo plazo. Sin embargo, también han surgido diversos métodos alternativos que cumplen con nuestros requisitos mucho mejor, las cuales incluyen [3, 4]:

- Obtención a partir de moléculas de agua, mediante hidrólisis, fotólisis o fisión termoquímica.
- Extracción de la biomasa, mediante pirólisis o gasificación de la misma.
- Producción a partir del aprovechamiento de la energía nuclear, con procesos similares a los del primer punto.

- Obtención como producto de procesos biológicos realizados por algas, cianobacterias y levaduras.

Sin embargo, su uso presenta una serie de dificultades principalmente asociadas a la eficiencia en su obtención y utilización, y especialmente a su almacenaje [5], tema en el que se centra nuestra investigación .

## 2.2. El problema del almacenamiento del hidrógeno

A pesar de que el hidrógeno es un elemento muy interesante para su uso como fuente de energía, dadas sus propiedades ya mencionadas anteriormente, su utilización ha presentado una serie de retos en los que se ha centrado la investigación en este tema durante los últimos años.

El primer y fundamental problema que nos encontramos es el del **almacenamiento del hidrógeno** [6]. Al tratarse de un gas, si intentásemos almacenarlo en condiciones normales (temperatura ambiente, presión atmosférica) necesitaríamos depósitos de muy gran volumen, ya que un 1 kg de hidrógeno en estas condiciones ocupa 11 m<sup>3</sup>. Por lo tanto este método no es viable. También hay que tener en cuenta que el almacenaje del hidrógeno debe ser reversible, es decir, que nos permita extraerlo para usarlo como fuente de energía. Cumpliendo estas dos condiciones, en la actualidad existen cinco métodos principales para realizar este almacenamiento, que son los siguientes [7]:

- **Compresión:** En este método el hidrógeno se mantiene en estado gaseoso, y se almacena en cilindros a altas presiones, hasta un máximo de 20 MPa. Los materiales usados para estos cilindros deben ser capaces de resistir grandes esfuerzos de tensión, no ser excesivamente densos y además ser químicamente inertes al hidrógeno y no permitir su difusión. Los más usados incluyen aceros inoxidable austeníticos, cobre y aleaciones de aluminio. Las dos principales desventajas de este método son la imposibilidad de conseguir densidades de hidrógeno lo suficientemente grandes, y el peligro que las altas presiones pueden llegar a tener en su utilización a gran escala. Es por eso que la compresión se usa casi únicamente para aplicaciones de laboratorio.
- **Licuação:** Cómo podemos ver en el diagrama de fases del hidrógeno, en la figura 1, existe una pequeña zona en la que nuestro elemento se encuentra en fase líquida. Se puede apreciar que la temperatura del punto crítico es bastante baja (33 K), así que es necesario almacenar el hidrógeno a presión atmosférica. Para ello se suelen usar tanques criogénicos a 21.2 K, antes de lo cual se suele llevar a cabo un ciclo Joule-Thompson para licuar el hidrógeno, aunque también se estudian métodos de refrigeración magnética [8]. La aplicación de

esta técnica se ve limitada por el alto coste energético de la licuación, además de por la tendencia del hidrógeno del tanque a gasificarse lentamente durante su uso.

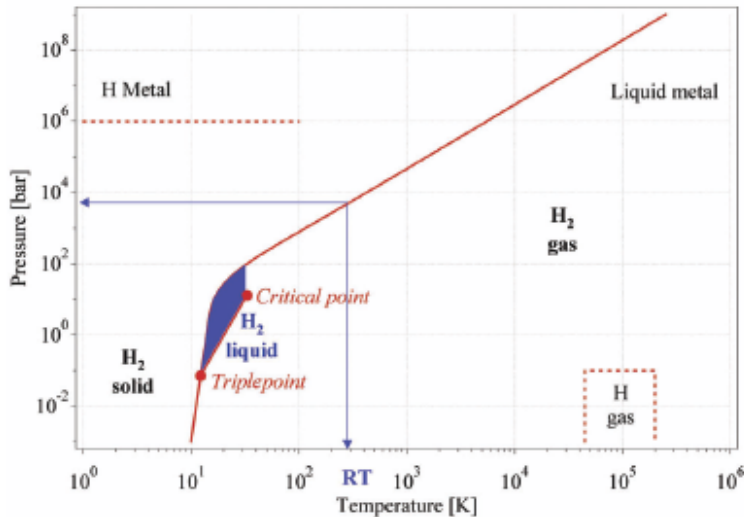


Figura 1: Diagrama de fases del hidrógeno [9]

- **Adsorción Física:** Este es el primero de los métodos de almacenamiento de hidrógeno en sólidos, los cuales son los más efectivos para su uso como fuente de energía a gran escala. En este caso, el hidrógeno permanece en forma molecular, y se enlaza débilmente con la superficie del sólido, mediante interacciones de Van der Waals. La naturaleza débil de este enlace, con energías del orden de los meV, hace necesarias bajas temperaturas para que el proceso pueda ser reversible. Los materiales basados en el carbono con gran superficie efectiva, como los nanotubos [10], son grandes candidatos como adsorbentes. El bajo coste de los materiales adsorbentes, así como las reducidas presiones de trabajo son grandes pros de esta técnica. Sin embargo, también hay dos grandes problemas: la densidad de hidrógeno almacenable es baja, como también lo son las temperaturas necesarias en este método.
- **Absorción química:** A diferencia del caso anterior, la absorción química se basa en la disociación de la molécula de hidrógeno, creando fuertes enlaces covalentes entre esos dos átomos y los del sólido. Estos enlaces tienen altas energías, del orden de unos pocos eV, y forman hidruros metálicos, como el  $\text{MgH}_2$ , o compuestos ternarios como el  $\text{Mg}[\text{BH}_4]_2$ . Los metales forman una red cristalina en la que el hidrógeno se ubica en los sitios intersticiales de la red metálica. Un gran problema que presentaba este método era su difícil reversibilidad, ya que la alta energía de los enlaces hace difícil romperlos.

Sin embargo, se ha estudiado que el uso de ciertos catalizadores metálicos[11] ayuda a atajar este problema. Dado que la densidad de hidrógeno almacenada mediante este método es bastante buena, el estudio de estas catálisis puede resultar fundamental.

- **Enlace cuasimolecular:** Este último caso es un punto intermedio entre los dos anteriores. En vez de disociar la molécula de hidrógeno, simplemente se debilita su enlace, consiguiendo así que la energía de enlace con el sólido esté también en un punto intermedio, en las décimas de eV. Esta forma de enlace permite que varios hidrógenos se asocien a un mismo átomo metálico, lo cual la convierte en enormemente beneficiosa.

Hemos visto que todos los métodos de almacenamiento de hidrógeno presentados dan lugar a diversos inconvenientes, cuya gravedad varía de un método a otro. A pesar de que algunos de ellos sí que son viables, es necesario investigar alguna manera de salvar las dificultades a las que dan lugar, con el objetivo de lograr un almacenamiento óptimo. El uso de **nanomateriales** parece prometedor en nuestra búsqueda de esta optimización.

### 2.3. Nanomateriales para el almacenamiento de hidrógeno

Nuestro estudio sobre el almacenamiento de hidrógeno se va a centrar en el uso de **materiales nanoestructurales** como captadores del mismo. Este tipo de materiales presentan, como indica su nombre, estructuras con tamaños del orden de los nanómetros, además de un nivel de coordinación muy reducido. Esto les confiere unas propiedades distintas a las que encontraríamos trabajando con composiciones similares pero a niveles macroscópicos, haciéndolos más favorables para nuestro interés.

Uno de los tipos de nanoestructuras más trabajados en la actualidad son los materiales nanoporosos basados en el carbono, entre los cuales encontramos estructuras laminares como el grafeno o el grafedino [12], así como tridimensionales, como el fullereno [13] o los nanotubos, que también dan buenos resultados con otras composiciones, distintas al carbono puro [14].

El éxito de estos nanomateriales en el almacenamiento no se debe únicamente a sus propias virtudes, sino también al uso de **nanocatalizadores metálicos**. Estos nanocatalizadores se añaden sobre la superficie de nuestra estructura principal, y al aparecer el hidrógeno dan lugar al fenómeno del *spillover* [15, 16]: los metales provocan la disociación de la molécula de hidrógeno, y absorben químicamente cada uno de los átomos. Posteriormente, el hidrógeno migra a la nanoestructura principal,

en la cual se produce la difusión para su almacenamiento.

En cuanto a los metales que actúan como catalizadores, se han realizado amplias investigaciones que colocan al Paladio y al Platino como los mejores candidatos[17], ya que sus propiedades mejoran enormemente el almacenamiento mediante *spillover*. Sin embargo, estamos hablando de dos materiales caros y no excesivamente abundantes ni sencillos de conseguir. Es por ello que nuestra investigación se centrará en la propuesta del uso de **nanoaleaciones** de dos metales de transición mucho más comunes, como son la Plata y el Cobalto. Estudiaremos cómo se adsorbe el hidrógeno a estas nanoaleaciones, tanto en forma molecular como disociada, para comprobar su efectividad.



### 3. Metodología

El estudio que hemos realizado consiste en una serie de simulaciones en las que se analiza como se comporta una molécula de hidrógeno frente a un nanocluster metálico formado por átomos de Ag y Co en proporción variable. El primer paso a seguir ha sido partir de una cierta composición para nuestra nanoaleación, y encontrar cual de las configuraciones espaciales de los átomos es la de mínima energía. A partir de dicha configuración hemos añadido el hidrógeno, tanto en forma molecular como en forma disociada, y hemos estudiado en qué posiciones y de qué formas se adsorbe este a nuestra nanoaleación, de nuevo hasta encontrar la forma más óptima energéticamente.

Para realizar todo esto, hemos utilizado *Quantum Espresso*, un conjunto de códigos Open-Source diseñado para hacer este tipo de cálculos nanoestructurales. Se basa principalmente en el formalismo de la *Teoría del Funcional de la Densidad* o **DFT** y en el uso de pseudopotenciales.

#### 3.1. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La Teoría del Funcional de la Densidad y su formalismo son una herramienta muy útil en el estudio de sistemas cuánticos *manybody*, y existe una amplia bibliografía al respecto de la misma [18, 19].

Los sistemas con los que vamos a trabajar van a ser una molécula de hidrógeno, una nanoaleación de Ag y Co y, finalmente, una combinación de ambos. Al tratarse de sistemas nanométricos, y por tanto completamente cuánticos, debemos resolver la ecuación de Schrödinger para conocer sus propiedades, la cual para una partícula en un potencial externo  $V$  será:

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

El problema es que para sistemas de varias partículas, como el nuestro, la resolución de esta ecuación se complica hasta el punto de hacerla irresoluble analíticamente. Por lo tanto tendremos que recurrir a aproximaciones.

La primera aproximación que nos interesa hacer es la de Born Oppenheimer. En ella tenemos en cuenta que la masa del núcleo es varios órdenes de magnitud mayor que la de los electrones, por lo que podemos considerar el núcleo estático como muy buena aproximación y resolver la ecuación electrónica. Nuestro hamiltoniano se reduce a la suma de la energía cinética y los potenciales de interacción electrón-núcleo y electrón-electrón:

$$H = T_e + V_{n-e} + V_{e-e}$$

Sabemos que la energía del estado fundamental satisface el principio variacional, el cual consiste en la construcción de un funcional, en un principio a partir de la función de onda. Posteriormente, minimizaremos este funcional sobre todas las funciones de onda antisimétricas, ya que estamos trabajando con electrones, que son fermiones.

$$E = \min_{\Psi} \langle \Psi | T_e + V_{n-e} + V_{e-e} | \Psi \rangle$$

Sin embargo, vemos que este problema es de una complejidad muy alta, y si queremos resolverlo con un grado razonable de exactitud el coste computacional se vuelve enormemente elevado. Para atajar este problema aparece la DFT.

La DFT se basa en la definición de una densidad electrónica  $n(\vec{r})$ , la cual debe cumplir que su integral en un volumen alrededor de  $\vec{r}$  debe ser la probabilidad de encontrar cualquier electrón en dicho volumen. Esta densidad electrónica será de lo que dependa ahora el funcional con el cual aplicaremos el principio variacional. Basándonos en el primer Teorema de Hohenberg-Kohn [20], sabemos que la energía del estado fundamental es un único funcional de la densidad, lo cual nos da lugar a escribirla de la siguiente manera:

$$E = \{F[n] + \int d^3r n(\vec{r})v(\vec{r})\}$$

donde  $F[n]$  es un funcional desconocido pero universal de la densidad electrónica  $n(\vec{r})$  únicamente, que contiene que contiene la energía cinética y la interacción entre electrones de nuestro hamiltoniano.

A partir de aquí, es el segundo Teorema de Hohenberg-Kohn el que nos garantiza que la energía del estado fundamental puede obtenerse de forma variacional, como queríamos en un principio. La densidad electrónica que minimice la energía total será precisamente la densidad electrónica del estado fundamental.

Una vez sabemos cómo resolver el problema a partir del funcional de la densidad, necesitamos saber cómo obtener esa densidad electrónica. La manera de hacerlo fue ideada por Kohn y Sham en 1965 [21], y consiste en definir unas funciones de onda para unos orbitales ficticios con electrones no interactuantes, de forma que den lugar a la misma densidad electrónica que el sistema real. Estos nuevos orbitales cumplen:

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\vec{r})\right\}\Phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\Phi_i(\vec{r})$$

De esta manera, obtendremos la densidad electrónica como:

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

Finalmente, desglosamos el potencial de Kohn-Sham en los cuatro términos de nuestro problema: la energía cinética, las energías potenciales debidas al núcleo y a la propia densidad electrónica y un término de intercambio y correlación. Así, tenemos finalmente las **Ecuaciones de Kohn-Sham**, que son las que debemos resolver:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{n-e}(\vec{r}) + V_H[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] \right\} \Phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\vec{r})$$

### 3.2. Funcionamiento y utilización del programa

Cómo ha sido explicado al inicio de la sección, hemos utilizado para la resolución de nuestro problema un código de *Quantum Espresso* llamado *pwscf* (Plane Wave Self Consistente Field), y en el Anexo I se puede encontrar un ejemplo de script que hemos usado para correr dicho código.

El código funciona buscando una solución iterativa autoconsistente. El proceso para encontrarla es el siguiente:

1. Se parte de un  $V_{n-e}$  dado
2. Se genera una densidad electrónica candidata.
3. A partir de esa densidad candidata se calculan los términos  $V_H$  y  $E_{XC}$ .
4. Con todo esto se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham para encontrar la función de onda ficticia.
5. A partir de dicha función de onda se calcula una nueva densidad.
6. Se comprueba si esta nueva densidad es autoconsistente con la de partida. Si no lo es, se vuelve al paso 2.
7. ¡Si la nueva densidad es autoconsistente, el problema está resuelto! Ahora se pueden calcular las energías y otros datos relevantes, como el momento magnético.

Para que el código pueda llevar a cabo este proceso, es necesario darle una serie de datos sobre nuestro sistema, además de unos parámetros que le permitan trabajar. Estos se definen en el script, y se pueden ver de nuevo en el Anexo I.

Lo primero que hay que definir es una base en la que trabajar para que el programa desarrolle las funciones de onda en términos de la misma y así pueda resolver las ecuaciones diagonalizando la matriz del hamiltoniano. La escogida es la base de ondas planas, ya que nos ofrece ventajas como su simplicidad y su ortonormalidad, que permite evitar términos de solapamiento, así como facilidades para controlar la convergencia del método. Convenientemente, esta es precisamente la base con la que trabaja *Quantum Espresso*. Sin embargo, esta base presenta dos grandes problemas que tendremos que atajar.

El primer inconveniente de la base de ondas planas es que necesitamos que sea discreta y finita para que el programa pueda resolver nuestras ecuaciones. Si nuestro sistema es periódico, podemos usar el teorema de Bloch y la expansión por serie de Fourier del vector de periodicidad para expresar nuestra función de onda como suma de un conjunto discreto de ondas planas:

$$\Psi_k(r) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}, \vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{k})r}$$

Una vez hecho esto hemos conseguido que nuestra base sea discreta, pero en principio sigue siendo infinita, lo que haría el problema computacionalmente irresoluble en un tiempo finito. Sin embargo, sabiendo que los términos de la expansión de Fourier se hacen despreciables a partir de cierto punto, se puede fijar un límite para la misma, haciendo finita nuestra base de ondas planas.

Puede darse el caso de que nuestro sistema no sea periódico por sí mismo (de hecho nuestro sistema de estudio no lo es). Si esto ocurre, será necesario definir una *súpercelda* alrededor de nuestro sistema, de forma que esta se repita con él dentro, creando una periodicidad simulada que permite que nuestro método funcione. Es importante que las dimensiones de esta *súpercelda* sean lo suficientemente grandes como para que la interacción de nuestro cluster con sus imágenes en las súpercelas vecinas sea despreciable.

El segundo problema que supone el uso de la base de ondas planas es que la expansión en la misma de la función de onda de un electrón necesita más ondas planas cuanto más fuertemente ligado esté el electrón, lo que aumenta enormemente el coste computacional al resolver los electrones de las capas más profundas.

Atajaremos este problema con el uso de **pseudopotenciales** para remplazar nuestros potenciales de interacción con el núcleo ( $V_{n-e}$ ). Estos pseudopotenciales tienen en cuenta el efecto del núcleo y el de los electrones de las capas interiores de forma conjunta, permitiéndonos resolver sólo los electrones de valencia, lo que

reduce enormemente el coste computacional.

Existen diversos tipos de pseudopotenciales, entre los cuales nosotros hemos usado los de tipo PAW para funcionales de intercambio y correlación con la aproximación de gradiente generalizado PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)[22]. *Quantum Espresso* cuenta con una enorme base de pseudopotenciales, también Open-Source, de la cual nos hemos nutrido.<sup>1</sup> En concreto, en esta investigación hemos utilizado pseudopotenciales que representan un core de [Kr] y 11 electrones de valencia para la plata, core de [Ar] y 17 electrones de valencia para el Co y simplemente un electrón de valencia para el hidrógeno.

Hemos solucionado todos los inconvenientes de nuestra base de ondas planas, sin embargo aún nos queda un problema sin resolver. Al realizar el paso del cálculo de la nueva densidad electrónica, vemos que necesitamos realizar sumas sobre  $\vec{k}$ , lo cual implicaría un número infinito de términos.

Sin embargo, podemos deshacernos de este problema realizando un “muestreo” de la primera zona de Brillouin. Para ello, fijamos las coordenadas y los pesos de una serie de puntos  $k$  en la sección correspondiente del script, consiguiendo así que la suma se convierta en finita. Es importante escoger bien estos puntos  $k$  de forma que se obtenga un buen balance entre la precisión de los cálculos y la reducción de coste computacional.

Finalmente, cabe comentar una funcionalidad extra del programa que tiene gran importancia en nuestro estudio. En el apartado `&control` del script, el valor por defecto para `calculation` es `scf`, lo que significa que sólo se realizarán los cálculos electrónicos. Sin embargo, si se cambia ese valor por `relax` y se añade un apartado `&IONS`, se realizará una segunda convergencia relajando las posiciones de los núcleos atómicos, encontrando también su configuración de mínima energía. Esto nos será especialmente útil a la hora de encontrar la configuración espacial óptima de nuestras nanoaleaciones, antes de estudiar su interacción con el hidrógeno.

### 3.3. Estructura del script

El script de *Quantum Espresso* que usamos nos ofrece una serie de parámetros que podemos modificar para definir nuestro sistema y nuestras preferencias para que el cálculo se realice como hemos explicado en el apartado anterior. Listaré aquí las más relevantes, junto con su utilidad.

- `etot_conv_thr` y `conv_thr`: controlan la convergencia del método autoconsis-

---

<sup>1</sup>*Quantum Espresso*

tente definiendo la diferencia máxima que puede haber entre la nueva densidad obtenida y la de partida. La primera sirve para la convergencia de los núcleos, mientras que la segunda es para la electrónica.

- *nstep* y *electron\_maxstep*: número máximo de iteraciones del proceso autoconsistente de los núcleos y de los electrones (respectivamente) que permitimos que haga el programa. Aunque el parámetro referente a los electrones es siempre necesario, el referente a los núcleos sólo nos será útil cuando tratemos con un cálculo de tipo *relax*.
- *ibrav*, *celldm(1)*, *nat*, *ntyp*: los datos correspondientes a la celda unidad de nuestro sistema periódico, ya sea real o una súper-celda ficticia, como es nuestro caso. Corresponden respectivamente al tipo de red de Bravais, parámetro de celda, cantidad de átomos en dicha celda y número de elementos químicos distintos presentes.
- *ecutwfc* y *ecutrho*: controlan el límite de la expansión por Fourier de la función de onda para un sistema periódico, es decir, nos permiten trabajar con una base finita. La primera corresponde a la función de onda, mientras que la segunda está relacionada con la densidad electrónica. En nuestro caso, hemos elegido una *ecutwfc* de 50 Ry, y una *ecutrho* de 400 Ry, de acuerdo con un proceso de optimización que nos permite tener una buena precisión en el cálculo a la vez que un coste computacional adecuado.
- *nspin*: le daremos el valor 1 para que el programa no tenga en cuenta la polarización de spin, y el valor 2 si queremos que la tenga en cuenta, por la existencia de un campo magnético en el eje z.
- *starting\_magnetization*: el valor inicial que le damos a la magnetización para que el programa a partir de él encuentre el valor para la mínima energía, que será 0 si hay igual número de electrones con spin up que con spin down, y en cualquier otro caso dará un número entre -1 y 1 para cada uno de los átomos.
- *diagonalization*: elegimos la técnica que usará el programa para diagonalizar la matriz del hamiltoniano. Nuestro valor, *david*, corresponde al método iterativo de Davidson.
- *mixing\_beta*: al calcular una nueva densidad al final de cada iteración, antes de comenzar la siguiente podemos elegir usar como nueva densidad de partida una mezcla de la anterior y la nueva que acabamos de obtener. Aquí definimos qué porcentaje de la nueva densidad queremos introducir en esa mezcla. Normalmente usaremos un 30 %, ya que un valor relativamente bajo ayudará a la convergencia de algunos sistemas especialmente complicados para nuestro programa.

Además de todos estos parámetros, son importantes los datos de las secciones `ATOMIC_SPECIES` y `ATOMIC_POSITIONS`, en las cuales se definen primero las especies atómicas que componen nuestro sistema, junto a su masa atómica y el archivo del pseudopotencial que vamos a usar para cada una, y después sus posiciones en el espacio como punto de partida para la convergencia de relajación de los núcleos.

### 3.4. Postprocesado de los datos

Una vez realizado el trabajo anterior, habremos encontrado una configuración de mínima energía del sistema de la nanoaleación con el hidrógeno adsorbido, tanto en forma molecular como disociada. A partir de aquí, el siguiente paso a seguir será el del postprocesado de los datos obtenidos, con el fin de obtener información sobre las **densidades electrónica, de spin y de estados** de cada uno de nuestros sistemas finales.

Para conseguir este objetivo, tendremos que, antes de nada, realizar un cálculo de tipo `scf` para cada uno de nuestros sistemas. Como fue mencionado anteriormente, este tipo de cálculo, que utiliza el mismo tipo de script que los cálculos del apartado anterior, se centra solamente en resolver las ecuaciones electrónicas, sin relajar las posiciones de los átomos de nuestro sistema.

Una vez realizados estos cálculos, tendremos los datos necesarios de los que se nutrirán nuestros scripts, que también utilizan el código de *Quantum Espresso* para calcular las distintas densidades que nos interesan. A pesar de sus similitudes con el script utilizado en los cálculos anteriores, la estructura de estos nuevos scripts es mucho más sencilla, y los cálculos que realizan, mucho más ligeros computacionalmente. En el Anexo I se puede encontrar también un ejemplo de los mismos.

Gracias a su sencillez, los parámetros relevantes de estos scripts son mucho menos numerosos, pero merece la pena comentar los más importantes:

- *prefix*: este parámetro controla los datos que el programa utilizará para realizar los cálculos, por lo tanto es fundamental que el prefijo indicado sea el mismo que hemos utilizado anteriormente en el cálculo `scf` correspondiente.
- *plot\_num*: sólo presente en los scripts para las densidades electrónica y de spin, controla qué tipo de cálculo se realiza. El valor 0 corresponderá a un cálculo de densidad electrónica, mientras que el valor 6 corresponderá a uno de densidad de spin, teniendo en cuenta su polarización.
- *ngauss*, *degauss*, *DeltaE*: sólo presentes en el script para la densidad de estados. En el primero, usaremos el valor 0 para realizar un ensanchamiento gaussiano

simple, mientras que el segundo dará la anchura de dicho ensanchamiento en  $Ry$ . Por último, el tercero dará la anchura de la red de energías.

Una vez realizados estos cálculos de postprocesado, podremos visualizar las densidades electrónicas y de spin mediante el uso de **isosuperficies**: al tratarse de campos que asignan una magnitud escalar a cada punto del espacio, nos sería imposible visualizarlos de forma inmediata con nuestras 3 dimensiones. Es por ello que fijamos un valor concreto de nuestro campo, y representamos la isosuperficie de todos los puntos del espacio que presentan ese valor. Esto nos permitirá evaluar tipos de enlaces, disociación de los hidrógenos y orientaciones de los momentos magnéticos en nuestros sistemas.

También podremos representar gráficamente nuestras densidades que estados, que nos darán una idea de la proporción de estados electrónicos para las distintas energías que manejamos.



## 4. Resultados

Nuestro principal objeto de estudio en esta investigación ha sido la adsorción de hidrógeno, tanto en forma molecular como disociada, en un cluster de  $Ag_3Co_3$ , además de su dependencia con la estructura geométrica de dicho cluster. Sin embargo, hemos querido también estudiar el efecto de las variaciones de concentración de los metales del cluster en dicha adsorción de hidrógeno. Es por esto que hemos añadido los clusters de  $Ag_1Co_5$  y de  $Ag_5Co_1$ , para analizar los casos más extremos sin llegar a los metales puros. De esta forma analizaremos el efecto de la concentración y de la geometría en la adsorción de hidrógeno en agregados de plata y cobalto de seis átomos.

### 4.1. Obtención de la configuración óptima del $Ag_3Co_3$

El primer paso en este desarrollo ha sido obtener la configuración espacial más estable de los átomos de nuestra nanoaleación. Para ello, hemos resuelto, usando *Quantum Espresso*, un total de 15 configuraciones iniciales distintas, agrupadas en los tipos **octaédrica**, **bipirámide pentagonal incompleta (IPB)** y **triangular plana**, las cuales se corresponden con las ordenaciones espaciales más comunes para una molécula de 6 átomos. En el Anexo II se incluye una tabla con todas las configuraciones estudiadas, así como con los resultados obtenidos.

En la siguiente figura se muestra la clave seguida para la numeración de las distintas configuraciones, en las que se da la numeración de las posiciones ocupadas por los átomos de Ag, en color gris frente al rosa del Co.

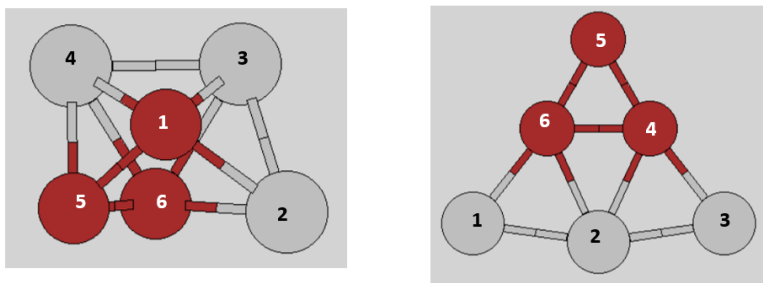
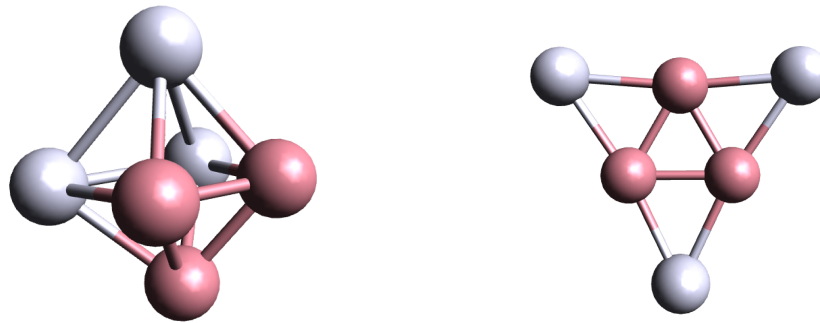


Figura 2: Clave de numeración utilizada

En cuanto a la estructura de mínima energía del  $Ag_3Co_3$ , se han encontrado dos configuraciones competitivas, con una diferencia entre sus energías cohesivas del orden de 0,02 eV. Estas configuraciones son la **Octaédrica 1-2-3** y la **Triangular 1-3-5**, que se muestran en la Figura 3



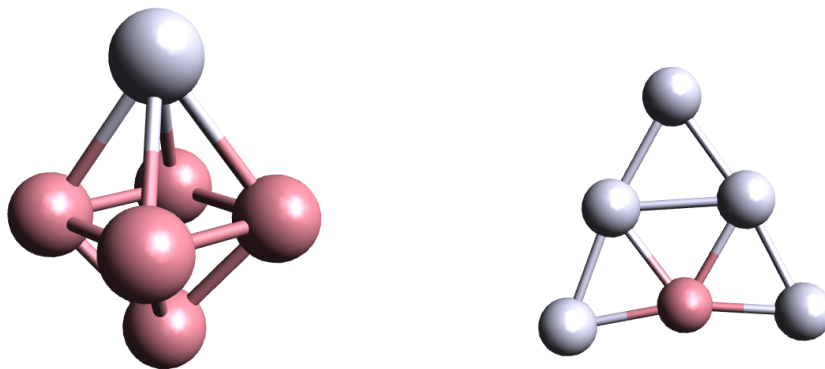
(a) Configuración octaédrica 1-2-3

(b) Configuración triangular 1-3-5

Figura 3: Configuraciones más estables del  $Ag_3Co_3$

La estructura triangular (b) es la configuración de mínimo, con una energía de cohesión por átomo de **1,991 eV** y un momento magnético de **6  $\mu_B$** , mientras que la estructura octaédrica compite con ella con una energía de cohesión de **1,970 eV** y un momento magnético de **8  $\mu_B$** .

Estudiaremos también la adsorción de hidrógeno en los clusters de  $Ag_1Co_5$  y  $Ag_5Co_1$ , en los cuales nos hemos valido de los resultados de la investigación de Marín et al. [23] para obtener directamente las estructuras de mínima energía. Estas resultan ser precisamente una configuración octaédrica para el  $Ag_1Co_5$ , y una triangular plana para el  $Ag_5Co_1$ .



(a) Configuración octaédrica

(b) Configuración triangular

Figura 4: Configuraciones más estables del  $Ag_1Co_5$  (a) y del  $Ag_5Co_1$  (b)

Esta configuración del  $Ag_1Co_5$  tiene una energía de cohesión por átomo de **2,502 eV** y un momento magnético de **12  $\mu_B$** , mientras que la energía de cohesión de la

configuración del  $Ag_5Co_1$  es de **1,557 eV**, y su momento magnético de **2  $\mu_B$** .

## 4.2. Análisis de la adsorción de hidrógeno

Una vez sabemos qué configuraciones de los clusters usaremos como base, es el momento de estudiar la adsorción de hidrógeno en las mismas. Estudiaremos la adsorción de hidrógeno molecular y disociado en las cuatro configuraciones discutidas en el anterior apartado.

Una magnitud fundamental que obtenemos en este estudio es la **energía de adsorción** del hidrógeno a la nanoaleación, la cual se obtiene como:

$$E_{ads} = E_{Ag_nCo_m} + E_{H_2} - E_{H_2@Ag_nCo_m}$$

Comenzando con el hidrógeno en su forma molecular, nos centraremos principalmente en colocarlo inicialmente *on top* de un sólo átomo metálico, pues anteriores investigaciones [24], acompañadas por algunas pruebas realizadas, muestran que son los principales lugares donde se producirá la adsorción. La distancia entre los átomos de hidrógeno será la típica en una molécula de  $H_2$ , unos 0,8 Å, mientras que la distancia entre la molécula y el átomo metálico más cercano será de unos 1,7 Å.

Por otro lado, en cuanto al hidrógeno disociado, colocaremos los dos átomos sobre distintas combinaciones de las aristas o de las caras que se forman en la superficie de nuestro cluster, teniendo en cuenta las posiciones equivalentes. De nuevo, la distancia de cada uno de los átomos de hidrógeno al átomo metálico más cercano será inicialmente de unos 1,7 Å.

Como en las figuras anteriores, representaremos los átomos de Ag en gris claro y los átomos de Co en rosa, mientras que los nuevos átomos de H aparecerán en gris oscuro.

Nuestros primeros sistemas de estudio son las configuraciones Octaédrica 1-2-3 y Triangular 1-3-5 del  $Ag_3Co_3$ . Comenzando con la adsorción de hidrógeno molecular, la estructura de mínimo aparece estudiando una configuración inicialmente triangular plana, que termina volviéndose ligeramente **tridimensional**, con el  $H_2$  adsorbido ***on top* de un átomo de Co**.

La energía de adsorción para esta estructura final es de **0,653 eV**, y su momento magnético de **6  $\mu_B$** . A pesar de que partiendo de la estructura octaédrica el  $H_2$  también se adsorbe *on top* de un Co, la energía en este caso es mucho menor, de 0,28 eV.

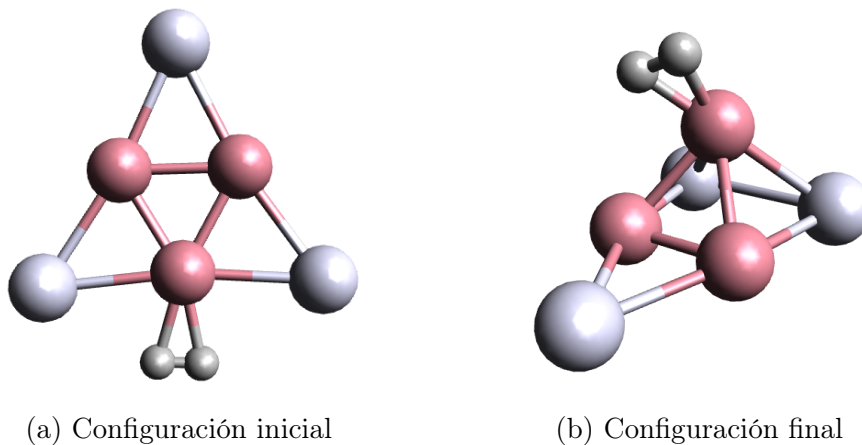


Figura 5: Adsorción de hidrógeno molecular en  $Ag_3Co_3$

Pasando a la adsorción de hidrógeno disociado, el interesante resultado es que la configuración de mínimo resulta ser exactamente la misma para las dos sistemas, en la cual el cluster cambia a una estructura **IPB 2-3-4**, con los átomos de hidrógeno adsorbidos en sendas **aristas de unión entre dos átomos de Co**. De entre las 4 configuraciones iniciales que dan lugar a este resultado (2 octaédricas y 2 triangulares), mostramos la más favorable energéticamente.

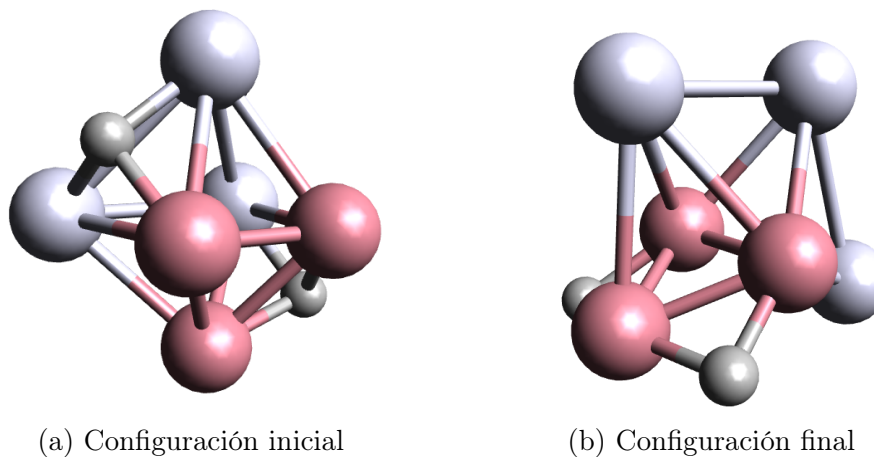


Figura 6: Adsorción de hidrógeno disociado en  $Ag_3Co_3$

La energía de adsorción para esta estructura final es de **1,491 eV**, y su momento magnético de **6  $\mu_B$** .

Nuestro siguiente cluster base estudiado es el  $Ag_1Co_5$ . En él, comenzando por la adsorción de hidrógeno molecular, hemos encontrado una configuración de mínimo **octaédrica**, con la molécula de  $H_2$  adsorbida **on top de un átomo de Co lateral**. Podemos apreciar que la configuración final no difiere mucho de la inicial.

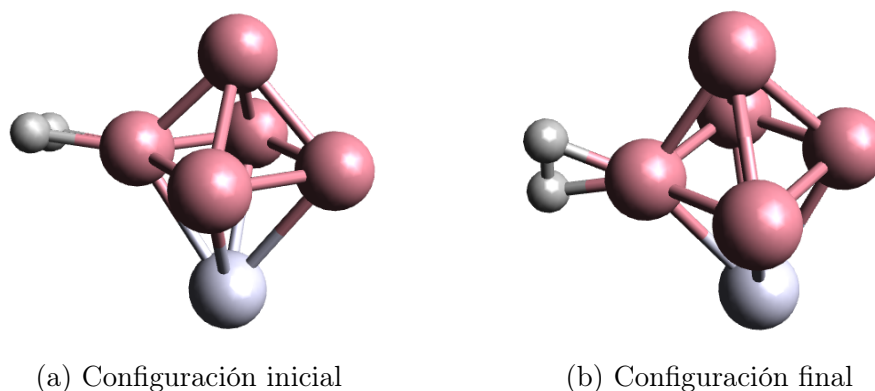


Figura 7: Adsorción de hidrógeno molecular en  $Ag_1Co_5$

La energía de adsorción para esta estructura final es de **0,426 eV**, y su momento magnético de **10  $\mu_B$** .

En cuanto a la adsorción del hidrógeno disociado, nuestra configuración más estable vuelve a ser **octaédrica**, y los átomos de H se han adsorbido en sendas **aristas contiguas entre átomos de Co**. Como en el caso molecular, la diferencia entre las configuraciones inicial y final es mínima.

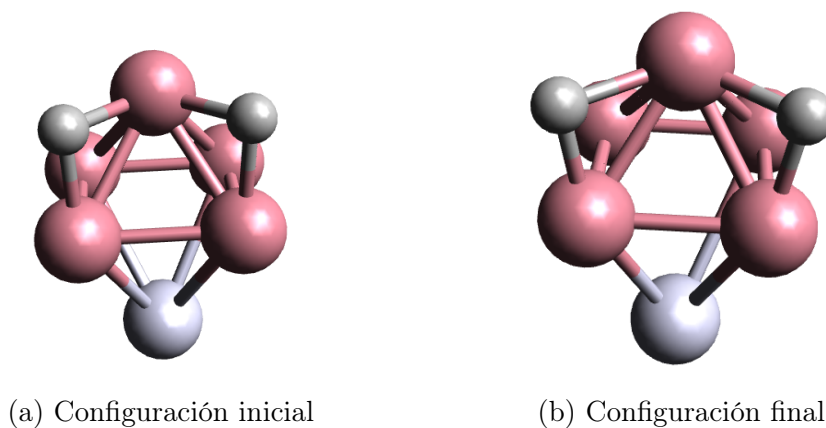


Figura 8: Adsorción de hidrógeno disociado en  $Ag_1Co_5$

La energía de adsorción para esta estructura final es de **1,204 eV**, y su momento magnético de **10  $\mu_B$** .

Por último, estudiamos el cluster base  $Ag_5Co_1$ . Empezamos analizando la adsorción de hidrógeno molecular, y encontramos una configuración de mínimo **triangular plana**, con la molécula de  $H_2$  adsorbida *on top* del **único átomo de Co**. Una vez más, nos encontramos con un caso de cambio casi inapreciable entre las configuraciones inicial y final.

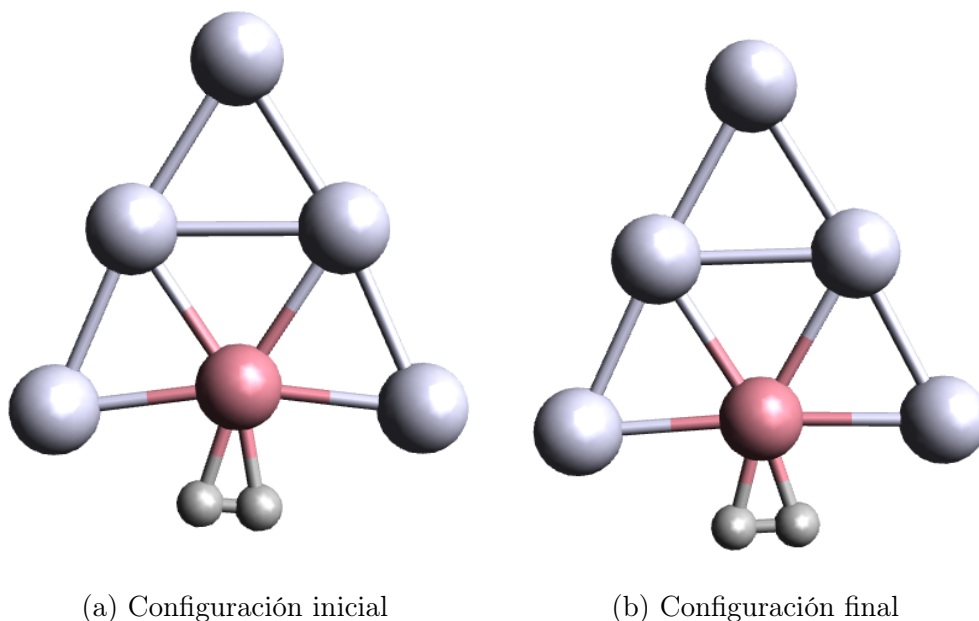


Figura 9: Adsorción de hidrógeno molecular en  $Ag_5Co_1$

La energía de adsorción para esta estructura final es de **0,615 eV**, y su momento magnético de **2  $\mu_B$** .

Por otro lado, la adsorción del hidrógeno disociado, nos da una configuración de mínimo que parte de una estructura triangular, pero que acaba convirtiéndose en otra tridimensional, un **bipirámide tetragonal con un apéndice**. La adsorción de los átomos de H se ha producido en dos **aristas de unión entre átomos de Ag y el único átomo de Co**.

La energía de adsorción para esta estructura final es de **0,687 eV**, y su momento magnético de **2  $\mu_B$** .

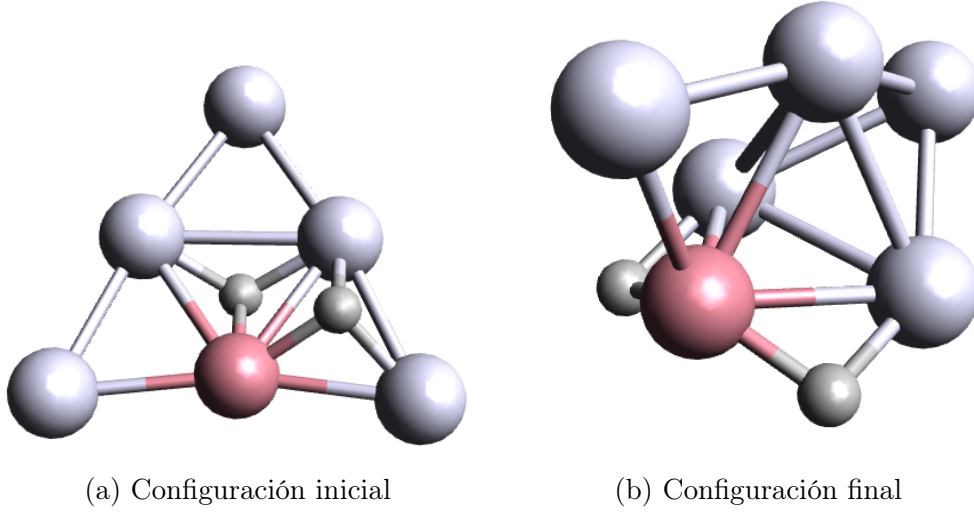


Figura 10: Adsorción de hidrógeno disociado en  $Ag_5Co_1$

El número total de configuraciones estudiadas en esta etapa de la investigación es de 81, de las cuales corresponden 26 al  $Ag_3Co_3$  octaédrico (6 moleculares y 20 disociadas), 11 al  $Ag_3Co_3$  triangular (2 moleculares y 9 disociadas), 23 al  $Ag_1Co_5$  (3 moleculares y 20 disociadas) y 21 al  $Ag_5Co_1$  (4 moleculares y 17 disociadas). Tablas de resultados para todas estas configuraciones se pueden encontrar en el Anexo II.

### 4.3. Densidad electrónica

En esta etapa del postprocesado, hemos obtenido representaciones gráficas de la distribución espacial de la densidad electrónica para cada una de las configuraciones finales a las que llegamos en el anterior apartado. Es decir, para los clusters  $Ag_3Co_3$ ,  $Ag_1Co_5$  y  $Ag_5Co_1$ , todos ellos con hidrógeno adsorbido en forma tanto molecular como disociada.

Para ello, hemos realizado gráficamente el siguiente cálculo,

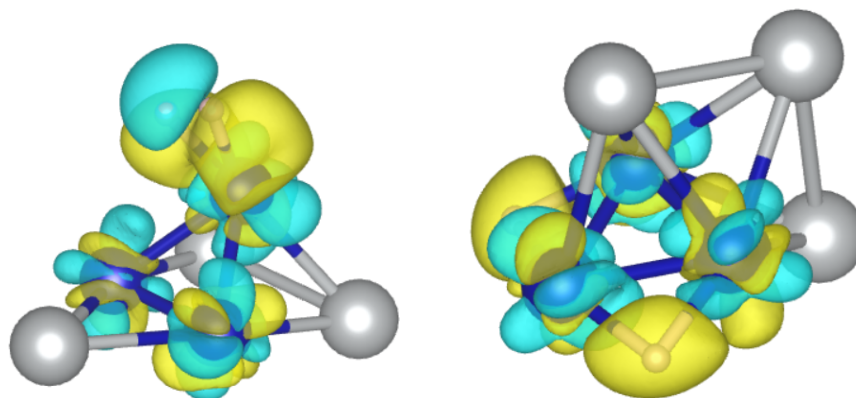
$$\Delta\rho_{electron}(\vec{r}) = \rho_{H_2@Ag_nCo_m}(\vec{r}) - \rho_{Ag_nCo_m}(\vec{r}) - \rho_{H_2}(\vec{r})$$

en el cual para  $Ag_nCo_m$  y para  $H_2$  conservamos las posiciones espaciales que tienen en el sistema completo  $H_2@Ag_nCo_m$ .

De esta forma, quedan representadas en color amarillo las isosuperficies para las cuales  $\Delta\rho_{electron} > 0$ , mientras que aquellas en color azul serán las que cumplan que

$$\Delta\rho_{electron} < 0.$$

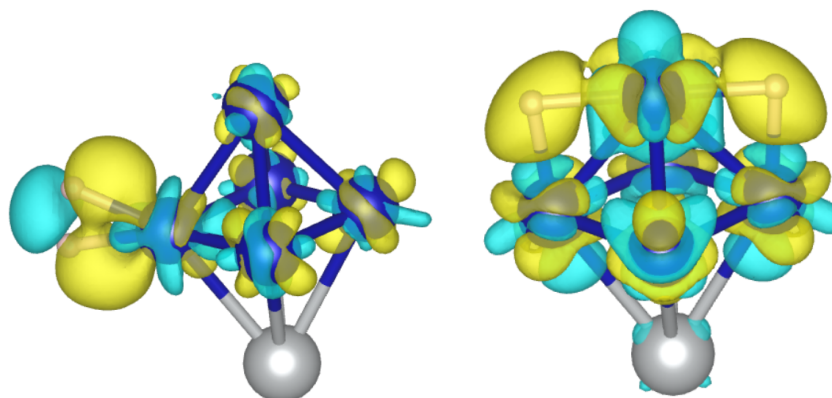
Es fundamental la información que podemos obtener de las figuras siguientes, pues nos otorga una manera de visualizar el tipo de enlaces que se forman entre el hidrógeno y el cluster, fundamentales en el estudio de la adsorción, así como entre los átomos de hidrógeno, muy útil para nuestro interés con respecto a su disociación.



(a) Hidrógeno molecular

(b) Hidrógeno disociado

Figura 11: Distribución espacial de la diferencia de densidad electrónica en  $H_2@Ag_3Co_3$  con nivel de isosuperficie  $0,005 \frac{eV}{\text{\AA}^3}$



(a) Hidrógeno molecular

(b) Hidrógeno disociado

Figura 12: Distribución espacial de la diferencia de densidad electrónica en  $H_2@Ag_1Co_5$  con nivel de isosuperficie  $0,004 \frac{eV}{\text{\AA}^3}$



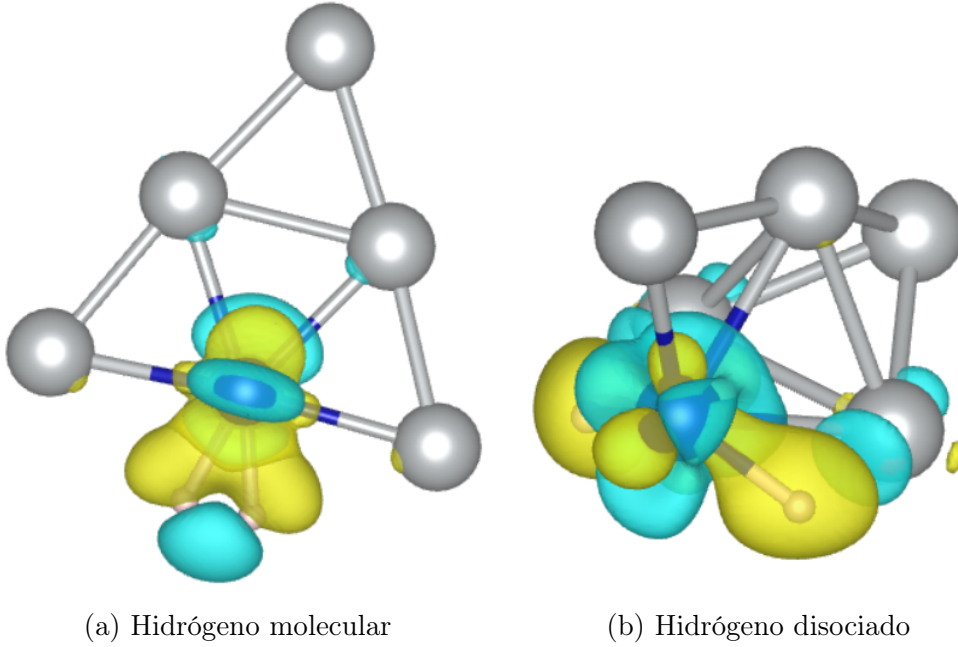


Figura 13: Distribución espacial de la diferencia de densidad electrónica en  $H_2@Ag_5Co_1$  con nivel de isosuperficie  $0,0045 \frac{eV}{\text{\AA}^3}$

#### 4.4. Densidad de spin

De forma similar al como hemos trabajado para la densidad electrónica, hemos obtenido también representaciones gráficas de la distribución espacial de la densidad de spin, para todas nuestras nanoaleaciones con hidrógeno adsorbido.

La magnitud representada es la siguiente:

$$\Delta\rho_{spin}(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})$$

Así, de forma análoga al caso de la densidad electrónica, encontraremos isosuperficies en color amarillo donde se da la condición  $\Delta\rho_{spin} > 0$ , mientras que estas serán de color azul en los puntos en los que  $\Delta\rho_{spin} < 0$ . Estas condiciones indican un exceso de electrones con spin *up* y *down*, respectivamente.

Analizando las figuras que se presentan, podemos obtener información sobre el origen de los valores de momento magnético, que se obtienen a partir de la integración de  $\Delta\rho_{electron}$  en el volumen del cluster. Así, de un vistazo, podemos encontrar

las contribuciones tanto positivas como negativas a esta magnitud.

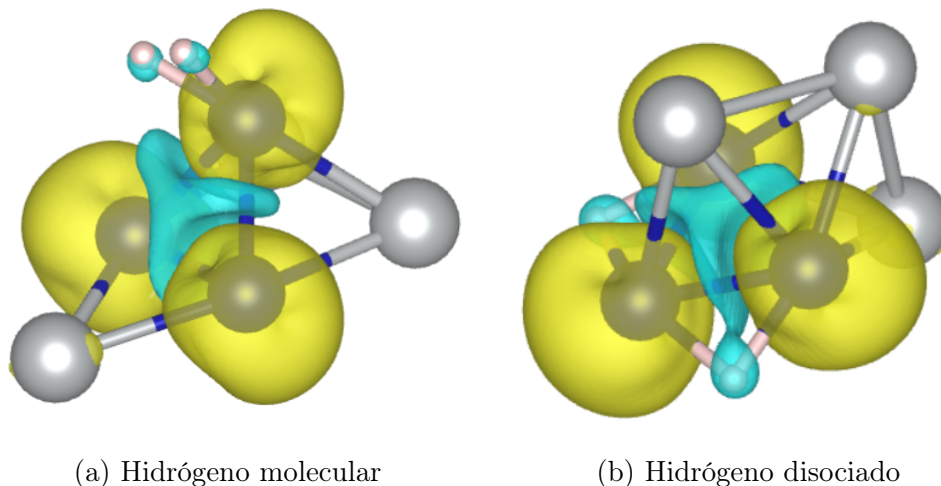


Figura 14: Distribución espacial de la densidad de spin en  $H_2@Ag_3Co_3$  con nivel de isosuperficie  $0,003 \frac{eV}{\text{Å}^3}$

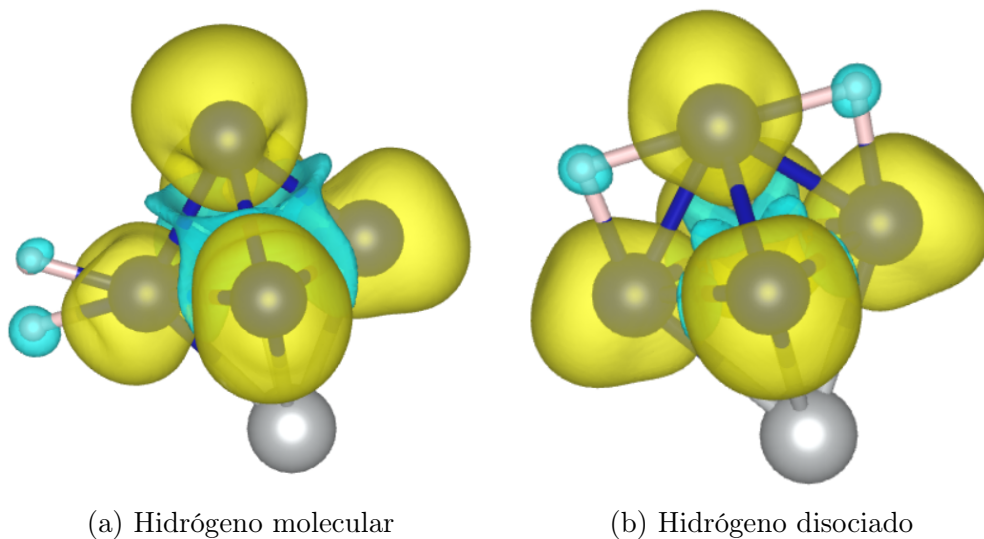


Figura 15: Distribución espacial de la densidad de spin en  $H_2@Ag_1Co_5$  con nivel de isosuperficie  $0,004 \frac{eV}{\text{Å}^3}$

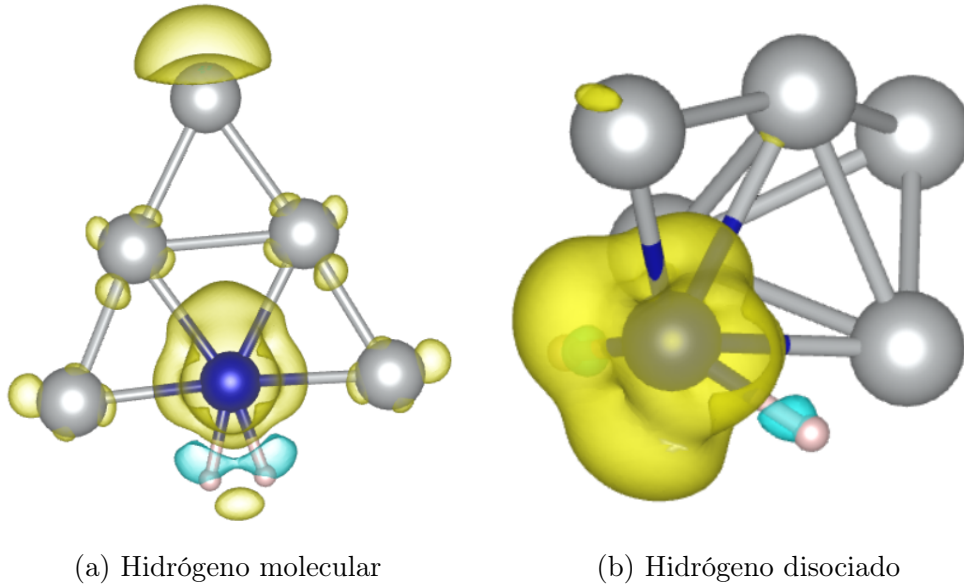


Figura 16: Distribución espacial de la densidad de spin en  $H_2@Ag_5Co_1$ , con nivel de isosuperficie  $0.0015 \frac{eV}{\text{Å}^3}$

#### 4.5. Densidad de estados

Los últimos resultados que hemos obtenido han sido los referentes a la densidad de estados electrónicos, los cuales nos dan información sobre el llenado de los distintos niveles energéticos de nuestro sistema. Para visualizarlos, los hemos representado en función de la energía, ajustada de forma que la energía del nivel de Fermi quede en el 0. Los valores correspondientes a *spin up* se presentan con una densidad de estados positiva, mientras que aquellos que corresponden a *spin down* aparecen con ella negativa.

Además, sobre las representaciones de las densidades de estados totales hemos añadido también la proyección de estas densidades sobre los átomos de Ag y de H, que aparecen en un color sólido. Esto nos permite hacernos una idea de cuanto contribuye cada tipo de átomos a esta densidad de estados, a partir del área bajo la curva de esta proyección con respecto a la de la densidad total.

El análisis de las figuras siguientes nos permitirá obtener información complementaria a la de la densidad de spin sobre el origen de los valores de momento magnético obtenidos para cada configuración, así como la distribución de los estados energéticos de los orbitales de los átomos que las conforman.

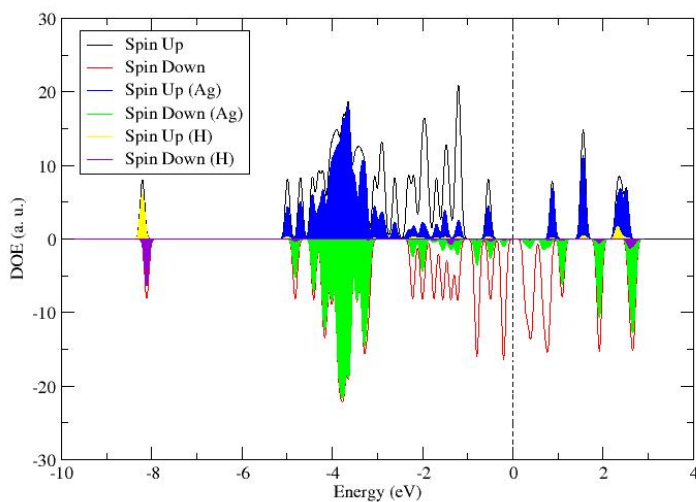


Figura 17: Densidad de estados electrónicos en  $H_2@Ag_3Co_3$  con hidrógeno molecular ( $\mu = 6\mu_B$ )

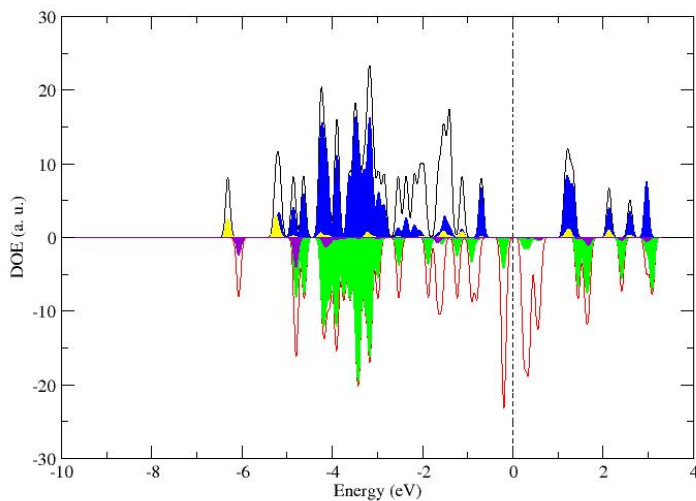


Figura 18: Densidad de estados electrónicos en  $H_2@Ag_3Co_3$  con hidrógeno disociado ( $\mu = 6\mu_B$ )

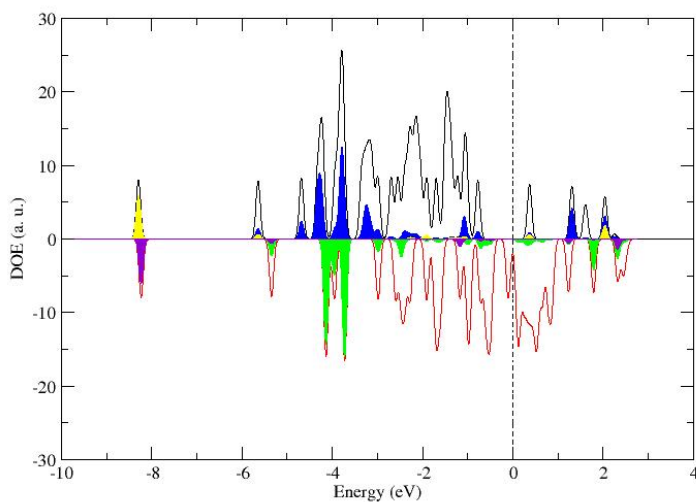


Figura 19: Densidad de estados electrónicos en  $H_2@Ag_1Co_5$  con hidrógeno molecular ( $\mu = 10\mu_B$ )

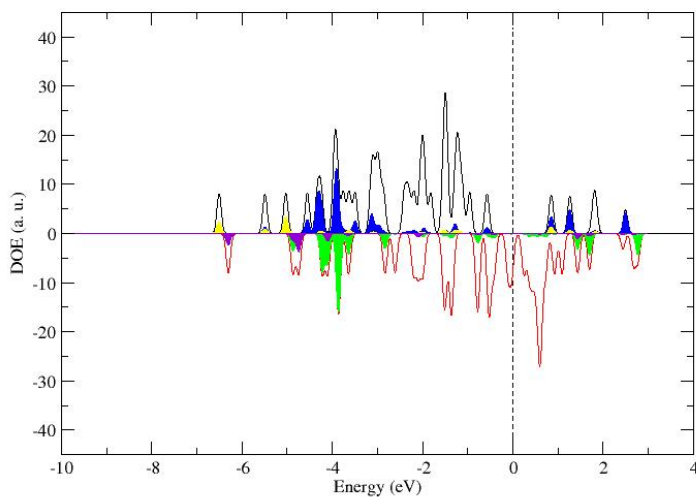


Figura 20: Densidad de estados electrónicos en  $H_2@Ag_1Co_5$  con hidrógeno disociado ( $\mu = 10\mu_B$ )

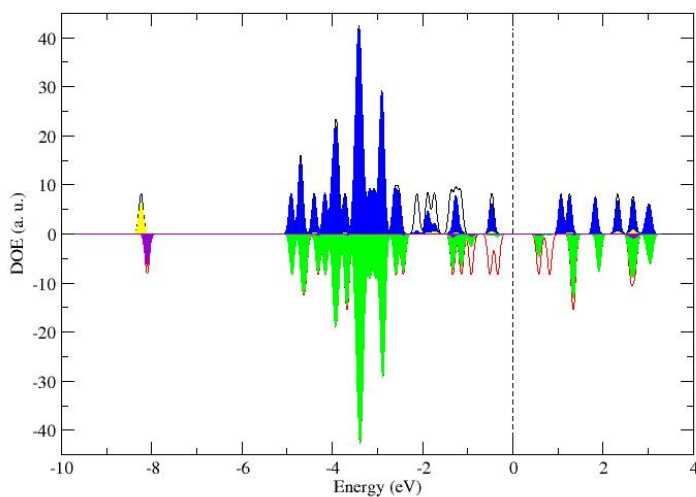


Figura 21: Densidad de estados electrónicos en  $H_2@Ag_5Co_1$  con hidrógeno molecular ( $\mu = 2\mu_B$ )

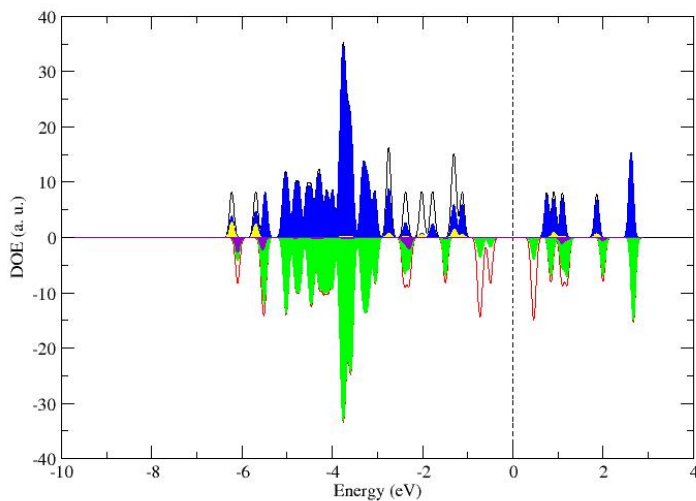


Figura 22: Densidad de estados electrónicos en  $H_2@Ag_5Co_1$  con hidrógeno disociado ( $\mu = 2\mu_B$ )

## 5. Discusión de resultados

En el primer paso de nuestra investigación, la obtención de la configuración espacial óptima para nuestros clusters metálicos, hemos descubierto que existen dos estructuras competitivas, la **octaédrica 1-2-3** y la **triangular 2-3-5**. Investigaciones llevadas a cabo por Marin et al. [23] sobre clusters  $Ag_nCo_m$  muestran que la tendencia general de las nanoaleaciones en las que predomina el cobalto es dar estructuras tridimensionales, mientras que si la predominante es la plata, priman las estructuras planas.

En concreto, en el caso  $n+m=6$  vemos que las configuraciones más extremas dan estructuras octaédricas en el caso de predominio del cobalto, y triangulares planas cuando predomina la plata. Esto es consistente entonces con que en nuestro caso, en el que el número de átomos de Co y de Ag es el mismo, esas dos estructuras sean competitivas energéticamente.

Por otro lado, los resultados obtenidos en los cálculos sin hidrógeno también nos muestran que, en la formación de nanoaleaciones, la plata y el cobalto van a preferir generalmente mezclarse lo menos posible, de forma que cuando se les fuerza a estar mezclados estos tenderán a separarse entre sí.

Analizando los resultados obtenidos en el estudio de la adsorción, podemos concluir que, tanto en forma molecular como disociada, el hidrógeno va a tener siempre una tendencia mucho mayor a adsorberse en los átomos de Co o en las inmediaciones de los mismos, prefiriendo en general zonas donde la concentración de este metal sea la mayor posible. Esta conclusión se ve fuertemente apoyada por las representaciones de la densidad electrónica, fijándonos en como se distribuye en los enlaces Co-H.

En el caso del hidrógeno molecular, vemos que también es posible la adsorción *on top* de un átomo de Ag, pero es mucho menos favorable, pues sus energías de adsorción siempre son un orden de magnitud menores a las de la adsorción sobre un Co. Por otro lado, las energías de adsorción obtenidas con el hidrógeno disociado nos indican que los átomos prefieren siempre adsorberse sobre aristas que sobre caras de similar composición.

En cuanto a las estructuras de la nanoaleación obtenidas tras la adsorción del hidrógeno, podemos ver que el hidrógeno provoca generalmente que las estructuras finales se vuelvan tridimensionales, con la excepción notable de la adsorción de hidrógeno molecular en el  $Ag_5Co_1$ , cuya alta concentración de Ag ayuda a mantener las estructuras planas. En el caso concreto del  $Ag_3Co_3$ , vemos que el hidrógeno disociado tiene una gran tendencia a transformar la nanoaleación en una estructura

de tipo IPB, pues estos casos tienen en general energías de adsorción bastante altas.

Cabe destacar en concreto que los resultados de adsorción obtenidos para el cluster  $Ag_1Co_5$  guardan una enorme similitud con los obtenidos por García-Díez et al. [24] en su investigación para un cluster  $Co_6$  puro. Esto nos lleva a pensar que los casos de concentraciones de los átomos metálicos cercanas a los casos puros son en realidad muy similares en su comportamiento a dichos casos.

Otro análisis que podemos extraer de las representaciones de la densidad electrónica es la diferencia en su comportamiento entre los casos con hidrógeno molecular y aquellos con hidrógeno disociado. Si nos fijamos, podemos apreciar que los átomos de hidrógeno disociados están en todos los casos envueltos en una isosuperficie de  $\Delta\rho_{electron}$  positiva, es decir, que la densidad electrónica aumenta en esa zona, dando enlaces de tipo hidruro. En cambio, las moléculas de hidrógeno, debido a su enlace, se encuentran siempre en el límite entre dos tipos de isosuperficies, una de  $\Delta\rho_{electron}$  negativa en el lado más alejado a la nanoaleación, y otra de  $\Delta\rho_{electron}$  positiva, más cercana al enlace con el átomo de Co. El enlace se produce debido a esta polarización de la densidad electrónica entre el  $H_2$  y el Co. Esto nos permite distinguir claramente el enlace molecular de un caso de hidrógeno disociado.

Para la adsorción del hidrógeno en forma molecular ocurre para todas nuestras nanoaleaciones que la distancia H-H se encuentra entre 0,8 y 0,9 Å, siendo más grande que la distancia para la molécula  $H_2$  libre, donde esta es de 0,752 Å. Esto indica que en su adsorción, la molécula se ha activado ligeramente, aunque sin llegar a disociarse, como nos muestran las representaciones correspondientes de densidad electrónica.

En cuanto a la distribución de la densidad de spin, podemos apreciar que las isosuperficies con  $\Delta\rho_{spin}$  positiva aparecen en todo caso envolviendo a los átomos de Co. Esto es fácilmente explicable a partir del hecho de que el cobalto es un elemento que presenta ferromagnetismo. Así, es lógico que los resultados del momento magnético de las nanoaleaciones sean mucho mayores para aquellos clusters con mayor concentración de átomos de Co, pues como ya hemos comentado, dicho momento magnético se obtiene integrando  $\Delta\rho_{spin}$  en el volumen del cluster.

Analizando los espectros de densidad de estados electrónicos, podemos justificar los valores del momento magnético encontrados para los distintos clusters a partir de las diferencias que se aprecian entre el espectro de *spin up* y el de *spin down*, las cuales corresponden principalmente a orbitales de del Co, y en menor medida a orbitales s con un sólo electrón, cuyo spin está desapareado, contribuyendo este a la aparición de un momento magnético.



Además, nos damos cuenta de que estas diferencias son mucho más abundantes y notables en las nanoaleaciones con una mayor concentración de cobalto, lo cual es consistente con los valores más altos del momento magnético que obtuvimos para las mismas. De nuevo, este fenómeno se debe a la contribución ferromagnética de los átomos de Co, causantes de esas diferencias en sus orbitales d.

Un resultado esperado que podemos observar también en estos espectros es que la contribución a la densidad de estados total por parte de la plata aumenta con la concentración de dicho metal en la nanoaleación, siendo una contribución muy poco importante en el cluster  $Ag_1Co_5$ , y sin embargo aportando casi la densidad de estados completa en el caso del  $Ag_5Co_1$ .

También podemos fijarnos en la aparición de los estados del hidrógeno adsorbido a la izquierda de los espectros. Para el caso molecular, encontramos los estados up y down del  $H_2$  a una misma energía, y alejados de la banda d de los metales de transición. Sin embargo, con el hidrógeno disociado aparecen un estado up y otro down para cada uno de los átomos de H, a distintas energías, mucho más cercanas al espectro de los metales.

Por último, podemos observar que en todos los espectros aparece un *gap* energético alrededor del nivel de Fermi (que hemos fijado en los 0 eV) para el *spin up* que es mucho menor, y en ocasiones inexistente para el *spin down*.

## 6. Conclusiones

El uso de nanoaleaciones metálicas para la disociación y adsorción de hidrógeno es una línea de investigación de gran importancia para el campo del almacenamiento y uso del hidrógeno como fuente de energía. Esto nos ha motivado a estudiar estos procesos para clusters de cobalto y plata de 6 átomos en total, valiéndonos para ello de simulaciones basadas en el formalismo de la DFT. Hemos utilizado en nuestra investigación las nanoaleaciones  $Ag_3Co_3$ ,  $Ag_1Co_5$  y  $Ag_5Co_1$ , que nos han permitido analizar como afectan la composición de los clusters y su geometría a la adsorción de hidrógeno en forma molecular y disociada.

Analizando la influencia de la geometría de los clusters hemos llegado a la conclusión de que el hidrógeno preferirá en todo caso al cobalto a la hora de adsorberse, y lo hará sobre un sólo átomo del mismo si está en forma molecular, y preferentemente sobre dos aristas que unan átomos de cobalto si se encuentra disociado. A esto se le añade que los sistemas, una vez adsorbido el hidrógeno, tendrán una mayor tendencia a ser tridimensionales.

En cuanto al efecto de la concentración de los distintos metales en los clusters, hemos podido ver que, a pesar de la preferencia del hidrógeno hacia los átomos de cobalto, no encontramos las energías de adsorción más elevadas en el cluster con una mayor cantidad de este metal, sino en el  $Ag_3Co_3$ , el cual tiene la misma cantidad de átomos de plata que de cobalto. Esto sugiere que la presencia de átomos de plata favorece la adsorción del hidrógeno, especialmente si nos fijamos en las energías de adsorción en clusters de cobalto puro [24], muy inferiores.

De entre todos los casos estudiados a lo largo de la investigación, aquellos con las energías de adsorción más elevadas han surgido de la adsorción de hidrógeno disociado sobre el cluster  $Ag_3Co_3$ . Hemos podido observar que la tendencia más general, y al mismo tiempo la más beneficiosa energéticamente, ha sido dar lugar a una estructura de tipo IPB con los átomos de hidrógeno formando un enlace de tipo hidruro sobre aristas que conectan dos cobaltos.

Estos resultados nos indican que la adsorción disociativa es el canal óptimo para el almacenamiento de hidrógeno en este tipo de nanoaleaciones, que resultan opciones muy prometedoras para su uso en diversas aplicaciones, especialmente como posibles nanocatalizadores responsables del spillover del hidrógeno sobre sistemas superficiales o volumétricos basados en el carbono.

Este trabajo de fin de grado me ha permitido integrar una gran variedad conceptos aprendidos en diversas asignaturas, como Mecánica Cuántica, Física del Estado

Sólido y Física Atómica, además de impulsarme a profundizar en ellas y a aprender sobre temas nuevos, como la DFT. Además, me ha introducido en el ambiente y los métodos más comunes en la investigación, familiarizándome con el campo de las simulaciones y con la utilización de diversos recursos computacionales de gran utilidad.

**Agradecimientos**

*A todos los profesores que han hecho que la Física me siga ilusionando.*

*A mis tutoras, María José y Estefanía.*

*A mis amigos, que me han acompañado en este viaje, especialmente a Jaime y a Fernando.*

*A mi familia, que siempre ha estado a mi lado.*

*Y a Ángela.*

## 7. Referencias

- [1] F. Barbir, T.N. Veziroğlu, and H.J. Plass. Environmental damage due to fossil fuels use. *International Journal of Hydrogen Energy*, 15(10):739–749, 1990.
- [2] Samuel S Mao, Shaohua Shen, and Liejin Guo. Nanomaterials for renewable hydrogen production, storage and utilization. *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(6):522–534, 2012.
- [3] Sonal Singh, Shikha Jain, PS Venkateswaran, Avanish K Tiwari, Mansa R Nouni, Jitendra K Pandey, and Sanket Goel. Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51:623–633, 2015.
- [4] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, and Y. Wang. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139(4):244–260, 2009. Hydrogen Production - Selected papers from the Hydrogen Production Symposium at the American Chemical Society 234th National Meeting & Exposition, August 19-23, 2007, Boston, MA, USA.
- [5] Puru Jena. Materials for hydrogen storage: past, present, and future. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(3):206–211, 2011.
- [6] George W Crabtree, Mildred S Dresselhaus, and Michelle V Buchanan. The hydrogen economy. *Physics today*, 57(12):39–44, 2004.
- [7] Andreas Züttel. Materials for hydrogen storage. *Materials today*, 6(9):24–33, 2003.
- [8] T Numazawa, K Kamiya, T Utaki, and K Matsumoto. Magnetic refrigerator for hydrogen liquefaction. *Cryogenics*, 62:185–192, 2014.
- [9] WB Leung, NH March, and H Motz. Primitive phase diagram for hydrogen. *Physics Letters A*, 56(6):425–426, 1976.
- [10] I Cabria, MJ López, and JA Alonso. Enhancement of hydrogen physisorption on graphene and carbon nanotubes by li doping. *The Journal of chemical physics*, 123(20):204721, 2005.
- [11] Eveline Bus and Jeroen A van Bokhoven. Hydrogen chemisorption on supported platinum, gold, and platinum–gold-alloy catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(22):2894–2902, 2007.

- [12] Estefanía Germán, Ana Alvarez-Yenes, Julio A Alonso, and María J López. Adsorption of transition metal clusters on boron-graphdiyne. *Applied Surface Science*, 548:149270, 2021.
- [13] Estefanía Germán, Julio A Alonso, Ewald Janssens, and María J López. C60con complexes as hydrogen adsorbing materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(39):20594–20606, 2021.
- [14] George E Froudakis. Hydrogen storage in nanotubes & nanostructures. *Materials Today*, 14(7-8):324–328, 2011.
- [15] María Blanco-Rey, J Inaki 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.
- [16] Hansong Cheng, Liang Chen, Alan C Cooper, Xianwei Sha, and Guido P Pez. Hydrogen spillover in the context of hydrogen storage using solid-state materials. *Energy & Environmental Science*, 1(3):338–354, 2008.
- [17] Brian D Adams and Aicheng Chen. The role of palladium in a hydrogen economy. *Materials today*, 14(6):282–289, 2011.
- [18] Kieron Burke and Lucas O Wagner. Dft in a nutshell. *International Journal of Quantum Chemistry*, 113(2):96–101, 2013.
- [19] David Sholl and Janice A Steckel. *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons, 2011.
- [20] P Hohenberg and WJPR Kohn. Density functional theory (dft). *Phys. Rev*, 136:B864, 1964.
- [21] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [22] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
- [23] Pelayo Marín, Julio A Alonso, Estefanía Germán, and María J López. Nanoalloys of metals which do not form bulk alloys: The case of ag-co. *The Journal of Physical Chemistry A*, 124(32):6468–6477, 2020.
- [24] Kevin García-Díez, Julio Fernández-Fernández, Julio A Alonso, and María J López. Theoretical study of the adsorption of hydrogen on cobalt clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(32):21163–21176, 2018.

## A. Anexo I: Código de los scripts utilizados

En este apéndice podemos ver ejemplos de los script utilizados para hacer nuestros cálculos.

Este primero, en concreto, corresponde al cálculo completo del sistema conjunto  $\text{Ag}_3\text{Co}_3\text{-H}_2$ , y la configuración introducida es la octaédrica 1-2-3, con el  $H_2$  en forma molecular sobre un átomo de Ag.

```
1  cat > input.pw <<EOF
2  &control
3  calculation = 'relax'
4  restart_mode='from_scratch',
5  prefix='Co3Ag3_H2',
6  pseudo_dir = '/home/guillermo/Pseudopotenciales/',
7  outdir='./tmp'
8  etot_conv_thr=3.7D-5
9  nstep=500
10 /
11 &system
12 ibrav=1,
13 cellldm(1) = 28.3459,
14 nat=8,
15 ntyp=3,
16 ecutwfc=40, ecutrho=350
17 nspin=2
18 starting_magnetization(1)=0.5d0
19 starting_magnetization(2)=0.1d0
20 starting_magnetization(3)=0.5d0
21 occupations="smearing"
22 smearing="fermi-dirac"
23 degauss=0.0004d0
24 vdw_corr="Grimme-D3"
25 /
26 &IONS
27 /
28 &electrons
29 electron_maxstep=350
30 diagonalization='david'
31 mixing_mode = 'plain'
32 mixing_beta = 0.5
33 conv_thr = 1.0d-6
34 /
35 &IONS
```

```
36 /
37 ATOMIC_SPECIES
38 Co 58.9332 Co.pbe-spn-kjpaw_psl.0.3.1.UPF
39 Ag 107.8682 Ag.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
40 H 1.00784 H.pbe-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
41 ATOMIC_POSITIONS angstrom
42 Co      0.00310      -0.07856      -1.67236
43 Co     -1.07070     -1.23012     -0.05259
44 Co      1.07675     -1.23548     -0.05064
45 Ag     -1.44505      1.35837     -0.03384
46 Ag      1.45876      1.35136     -0.04073
47 Ag      0.00167     -0.01070      2.01512
48 H     -0.25000      0.00000      3.80000
49 H      0.49000      0.00000      3.75000
50 K_POINTS automatic
51 2 2 1 0 0 0
52
53 EOF
```

Este segundo código se corresponde con el del script utilizado en los cálculos de postprocesado de las densidades electrónica y de spin.

```
1 cat > input.pp <<EOF
2 &inputpp
3 prefix='Ag3Co3_H2'
4 filplot='Ag3Co3-carga.charge'
5 plot_num=0
6 outdir='./tmp'
7 /
8 &plot
9 nfile=1
10 filepp(1)='Ag3Co3-carga.charge'
11 weight(1)=1.0
12 iflag=3
13 output_format=6
14 fileout='Ag3Co3-carga.charge.density.dat'
15 /
16
17 EOF
```

Este tercer código corresponde también al de un script del cálculo de postprocesado, esta vez el de la densidad de estados.



```
1  cat > projwfc.in <<EOF
2  &projwfc
3      prefix='Ag3Co3_H2',
4      outdir='./tmp',
5      ngauss=0,
6      degauss=0.005,
7      DeltaE=0.005
8      filpdos='Ag3Co3_H2.pdos'
9  /
10
11 EOF
```

## B. Anexo II: Configuraciones iniciales

Las siguiente tabla muestra la lista de las 15 las configuraciones iniciales estudiadas para el  $Ag_3Co_3$  sin hidrógenos, así como los datos de energías totales y de cohesión y de momentos magnéticos. También se adjunta la clave de numeración utilizada para nombrar los distintos casos de las configuraciones IPB y triangular plana, en cuyos nombres los números se corresponden con la posición de los átomos de Ag, que en todas las figuras del trabajo aparecen en color plateado.

Configuración inicial	Mom Mag ( $\mu_B$ /cell)	Energía de Cohesión (eV)	Comentarios
Oct 1-2-3	8,000	1,970	<b>CONFIGURACIÓN COMPETITIVA</b>
Oct 1-2-4	8,000	1,959	convierte a IPB 2-3-4
Triang 1-2-3	6,000	1,918	
Triang 1-2-4	6,000	1,719	
Triang 1-2-5	6,000	1,867	
Triang 1-2-6	6,000	1,796	
Triang 1-3-5	6,000	1,991	<b>GROUND STATE</b>
IPB 1-2-3	8,000	1,971	convierte a OCT 1-2-3
IPB 1-2-4	8,000	1,963	convierte a IPB 2-3-4
IPB 1-2-5	8,000	1,970	convierte a OCT 1-2-3
IPB 1-2-6	8,000	1,959	convierte a IPB 2-3-4
IPB 1-3-4	8,000	1,970	convierte a OCT 1-2-3
IPB 1-3-6	6,000	1,826	convierte a Triang 1-2-3
IPB 2-3-4	8,000	1,963	<b>POSIBLE CONFIGURACIÓN ESTABLE</b>
IPB 2-3-5	8,000	1,963	convierte a IPB 2-3-4

Figura 23: Configuraciones iniciales del cluster  $Ag_3Co_3$  estudiadas

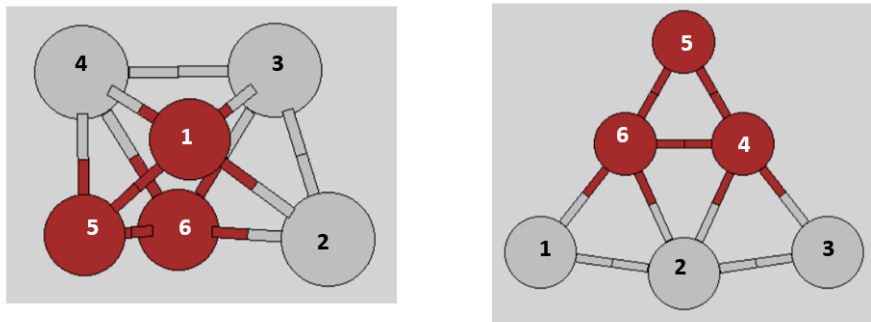


Figura 24: Clave de numeración utilizada

Las siguientes tablas muestran todas las configuraciones iniciales estudiadas para la adsorción de hidrógeno, tanto molecular como disociado, en los clusters  $Ag_3Co_3$  octaédrico,  $Ag_3Co_3$  triangular plano,  $Ag_1Co_5$  y  $Ag_5Co_1$ , así como los resultados obtenidos.

<b>Configuración</b>	<b>Mom Mag (<math>\mu_B</math>/cell)</b>	<b>Energía Adsorción (eV)</b>
Ag	8,000	0,090
Arista-Ag	8,000	0,038
Arista-Co	6,000	1,328
Cara-Ag	6,000	0,185
Cara-Co	6,000	1,274
<b>Co</b>	<b>8,000</b>	<b>0,285</b>

Figura 25: Configuraciones iniciales del cluster  $Ag_3Co_3$  octaédrico con hidrógeno molecular estudiadas

<b>Configuración</b>	<b>Mom Mag (<math>\mu_B</math>/cell)</b>	<b>Energía Adsorción (eV)</b>
Arista-Ag-Ag	6,000	0,377
Arista-Ag-Co-cont	6,000	0,693
Arista-Ag-Co-op	8,000	0,067
Arista-Ag-Mix-1	6,000	0,692
Arista-Ag-Mix-2	6,000	0,363
Arista-Ag-Mix-3	6,000	0,268
Arista-Co-Co	6,000	1,328
Arista-Co-Mix-1	6,000	1,088
Arista-Co-Mix-2	6,000	0,956
Arista-Co-Mix-3	6,000	1,490
Arista-Mix-Mix-1	6,000	1,328
Arista-Mix-Mix-2	6,000	0,964
Arista-Mix-Mix-3	8,000	0,186
Caras-Ag-Co	6,000	0,000
Caras-Ag-Ag2-Co1	6,000	-0,041
Caras-Ag-Co2-Ag1	6,000	0,274
Caras-Co-Ag2-Co1	6,000	0,911
Caras-Co-Co2-Ag1	6,000	1,287
Caras-Mix-Contiguas	6,000	1,086
<b>Caras-Mix-Opuestas</b>	<b>6,000</b>	<b>1,491</b>

Figura 26: Configuraciones iniciales del cluster  $Ag_3Co_3$  octaédrico con hidrógeno disociado estudiadas

<b>Configuración</b>	<b>Mom Mag (<math>\mu_B</math>/cell)</b>	<b>Energía Adsorción (eV)</b>
Ag	6,000	0,065
<b>Co</b>	<b>6,000</b>	<b>0,653</b>

Figura 27: Configuraciones iniciales del cluster  $Ag_3Co_3$  triangular con hidrógeno molecular estudiadas

<b>Configuración</b>	<b>Mom Mag (<math>\mu_B</math>/cell)</b>	<b>Energía Adsorción (eV)</b>
Aristas-Co-Mix-1	6,000	0,966
Aristas-Co-Mix-2	6,000	0,602
Aristas-Co-Mix-3	6,000	0,602
Aristas-Mix-Mix-esq	6,000	0,275
Aristas-Mix-Mix-lado	6,000	0,652
Caras-Co-Mix	6,000	1,164
Caras-Co-Mix-inv	6,000	0,358
Caras-Mix-Mix	6,000	1,369
<b>Caras-Mix-Mix-inv</b>	<b>6,000</b>	<b>1,370</b>

Figura 28: Configuraciones iniciales del cluster  $Ag_3Co_3$  triangular con hidrógeno disociado estudiadas

<b>Configuración</b>	<b>Mom Mag (<math>\mu_B</math>/cell)</b>	<b>Energía Adsorción (eV)</b>
Ag	12,000	0,096
Co-esq	12,000	0,324
<b>Co-lado</b>	<b>10,000</b>	<b>0,426</b>

Figura 29: Configuraciones iniciales del cluster  $Ag_1Co_5$  con hidrógeno molecular estudiadas

<b>Configuración</b>	<b>Mom Mag (<math>\mu_B</math>/cell)</b>	<b>Energía Adsorción (eV)</b>
Aristas-Co-Co-hh-cont	10,000	1,015
Aristas-Co-Co-hh-op	12,000	0,495
Aristas-Co-Co-vh-cont	10,000	1,029
Aristas-Co-Co-vh-op	10,000	0,961
<b>Aristas-Co-Co-vv-cont</b>	<b>10,000</b>	<b>1,204</b>
Aristas-Co-Co-vv-op	10,000	1,179
Aristas-Co-Mix-h-1	10,000	0,961
Aristas-Co-Mix-h-2	10,000	0,557
Aristas-Co-Mix-v-1	10,000	1,028
Aristas-Co-Mix-v-2	10,000	1,029
Aristas-Co-Mix-v-3	12,000	0,459
Aristas-Mix-Mix-cont	10,000	0,557
Aristas-Mix-Mix-op	10,000	0,396
Caras-Co-Co-cont	10,000	1,156
Caras-Co-Co-op	10,000	1,096
Caras-Co-Mix-1	10,000	0,918
Caras-Co-Mix-2	10,000	1,057
Caras-Co-Mix-3	10,000	0,833
Caras-Mix-Mix-cont	10,000	1,015
Caras-Mix-Mix-op	10,000	0,629

Figura 30: Configuraciones iniciales del cluster  $Ag_1Co_5$  con hidrógeno disociado estudiadas

<b>Configuración</b>	<b>Mom Mag (<math>\mu_B</math>/cell)</b>	<b>Energía Adsorción (eV)</b>
Ag-1	2,000	0,046
Ag-2	2,000	0,042
Ag-3	2,000	0,050
<b>Co</b>	<b>2,000</b>	<b>0,615</b>

Figura 31: Configuraciones iniciales del cluster  $Ag_5Co_1$  con hidrógeno molecular estudiadas

<b>Configuración</b>	<b>Mom Mag (<math>\mu_B</math>/cell)</b>	<b>Energía Adsorción (eV)</b>
Aristas-Ag-Ag-esq	2,000	0,426
Aristas-Ag-Ag-lado	2,000	-1,111
Aristas-Ag-Ag-op	2,000	-0,649
Aristas-Ag-Ag-shift	2,000	0,364
Aristas-Ag-Mix-1	2,000	0,527
Aristas-Ag-Mix-2	2,000	-0,574
Aristas-Ag-Mix-3	2,000	-0,113
Aristas-Ag-Mix-4	4,000	-0,819
Aristas-Mix-Mix	2,000	0,613
Caras-Ag-Mix-cont	2,000	0,273
Caras-Ag-Mix-cont-inv	2,000	0,103
Caras-Ag-Mix-op	2,000	0,518
Caras-Ag-Mix-op-inv	2,000	0,363
Caras-Mix-Mix-cont	2,000	0,570
<b>Caras-Mix-Mix-cont-inv</b>	<b>2,000</b>	<b>0,687</b>
Caras-Mix-Mix-op	0,000	0,231
Caras-Mix-Mix-op-inv	0,000	-0,291

Figura 32: Configuraciones iniciales del cluster  $Ag_5Co_1$  con hidrógeno disociado estudiadas