



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Trabajo de Fin de Grado

Junio 2021

Grado en Física

Simulaciones ab initio de la absorción de hidrógeno atómico en láminas de grafeno dopadas con metales

Autor: Gabriel Navarrete Manso

Tutor: Luis Miguel Molina Martín

*A mi abuelo, por enseñarme que a través del esfuerzo
un hombre puede lograr todo lo que se proponga.*

Índice

RESUMEN	1
1. Introducción.	3
1.1. Grafeno: generalidades.	3
1.2. Almacenamiento de H_2 en materiales gráficos.	4
1.3. Grafeno en sensores.	7
1.4. Plan de trabajo general.	8
2. La teoría del funcional de la densidad.	9
2.1. Introducción a la teoría.	9
2.1.1. El hamiltoniano multielectrónico	9
2.1.2. La aproximación de Born-Oppenheimer	9
2.1.3. Los teoremas de Hohenberg-Kohn	10
2.1.4. Las ecuaciones de Kohn-Sahn	12
2.1.5. Aproximación de la densidad local (LDA)	13
2.1.6. La aproximación de los gradientes generalizados (GGA)	14
2.1.7. El método PAW. Pseudopotenciales	15
2.1.8. Limitaciones de la DFT	16
2.2. Método empleado en los cálculos	16
2.2.1. Clúster de entrada	17
2.2.2. Funcional PBE	19
2.2.3. Número de orbitales	19
2.2.4. Tamaño de la celda	19
2.2.5. Criterios de convergencia	20
2.2.6. Relajación estructural	20
2.2.7. Densidad de estados	20
2.2.8. Transferencia de carga	21
3. Resultados y discusión.	22
3.1. Interacción entre el metal y la lámina.	22
3.1.1. Litio	24
3.1.2. Aluminio	25
3.1.3. Magnesio	27
3.1.4. Circonio	27
3.1.5. Cobre	29
3.1.6. Rutenio	30
3.2. Distribución de cargas.	31
3.2.1. Litio	32
3.2.2. Aluminio	33
3.2.3. Magnesio	34
3.2.4. Circonio	34

3.2.5. Cobre	35
3.2.6. Rutenio	36
3.3. Densidades de estados.	37
3.4. Interacción entre metal, hidrógeno y lámina.	42
3.4.1. Hidrógeno sobre grafeno sin dopar	43
3.4.2. Hidrógeno sobre grafeno dopado con litio	45
3.4.3. Hidrógeno sobre grafeno dopado con aluminio	46
3.4.4. Hidrógeno sobre grafeno dopado con magnesio	48
3.4.5. Hidrógeno sobre grafeno dopado con circonio	49
3.4.6. Hidrógeno sobre grafeno dopado con cobre	50
3.4.7. Hidrógeno sobre grafeno dopado con rutenio	51
4. CONCLUSIONES	53
BIBLIOGRAFÍA	55

RESUMEN

En este trabajo se lleva a cabo un estudio sobre la interacción entre el grafeno y diferentes elementos, con el objetivo de arrojar más luz sobre este campo en vista a una posible aplicación en el sector del almacenamiento de hidrógeno.

En primer lugar, se realiza una breve introducción a la física que hay detrás del grafeno y los motivos por los que es considerado el candidato más viable para almacenar hidrógeno, así como otras aplicaciones como es la fabricación de sensores.

En la segunda sección se hace un desarrollo teórico de la teoría del funcional de la densidad, así se comprenden las bases sobre las que se sustentan los programas manejados. Además, se muestran las particularidades de dichos programas y se presentan algunos de los resultados que se van a explicar en la siguiente sección.

En la tercera parte del trabajo se exponen todos los resultados que se han ido obteniendo y se da una interpretación para cada uno de ellos, de tal forma que se alcance una mayor comprensión sobre el comportamiento del hidrógeno sobre grafeno y como se ve influido por la presencia de otros metales.

Finalmente, se resumen los resultados más relevantes en la sección de conclusiones.

1. Introducción.

1.1. Grafeno: generalidades.

El grafeno es un alótropo del carbono, formado por una única capa de átomos dispuestos como si de un panel de abejas se tratara. En esta sección comentaremos brevemente algunas de las propiedades de este material para así ilustrar el porqué del interés por estudiarlo.

Comenzaremos con algunas propiedades mecánicas. Lo primero, al estar formado por una única capa se tiene que es un material muy liviano. Además, resulta ser muy resistente, de hecho, es más resistente que, por ejemplo, el hierro con las mismas dimensiones. Es el cristal más elástico, pudiéndose estirar hasta un 20 % de su tamaño inicial sin sufrir fracturas. Por último, si trabajamos con grafeno perfecto, es altamente impermeable, hasta el punto que ni siquiera los átomos de helio pueden atravesarlo.

Este material posee una elevada conductividad (de hasta $5300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ en condiciones idóneas) que, además, no varía con la dirección, por lo que es isotrópico.

Químicamente, es un material inerte que no reacciona con el entorno. No obstante, tiene una elevada capacidad para adsorber diversos átomos y moléculas, cambiando sus propiedades. Esta es, precisamente, una de las propiedades en las que se centra este trabajo.

En cuanto a los enlaces, se tiene que tres de los cuatro electrones de valencia de los carbonos que forman el grafeno se encuentran en orbitales híbridos sp^2 (una combinación de orbitales s , p_x y p_y) que son compartidos con los tres átomos más cercanos, formando enlaces de tipo σ . El electrón restante ocupa un orbital p_z que se encuentra orientado perpendicularmente a la lámina que forma el material. Estos orbitales se hibridan entre ellos para dar lugar a bandas semiocupadas (π y π_*) donde estos electrones se mueven libremente, lo que determina gran parte de las propiedades electrónicas del material. En la siguiente imagen se muestra lo que acabamos de comentar

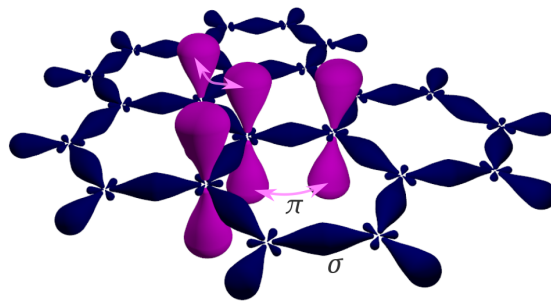


Figura 1: Enlaces σ y π en el grafeno

Debido a los electrones libres que se mueven en la superficie de la lámina, el grafeno tiene una elevada densidad de corriente eléctrica, de hecho, es aproximadamente un millón de veces la del cobre. Su resistividad a temperatura ambiente es la menor conocida. Además, se trabaja en métodos para hacerlo superconductor. Sin embargo, a pesar de todo esto, aun no se puede usar para fabricar transistores y otros componentes electrónicos, puesto que no dispone de un GAP de energía, ya que sus bandas de conducción y de valencia se unen en los llamados puntos de Dirac.

Ópticamente, absorbe alrededor de un 2.3% de la luz incidente, lo que es bastante teniendo en cuenta que tiene solo dos dimensiones. Si combinamos esto con las propiedades electrónicas, podría ser de gran utilidad en la fabricación de células solares.

1.2. Almacenamiento de H_2 en materiales gráficosos.

El hidrógeno está considerado actualmente como uno de los combustibles verdes más prometedores, debido a que su energía almacenada es de $142 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ (supera a la del petróleo por un factor de 3) y a que el producto de su combustión es vapor de agua. No obstante, tenemos el problema de que el hidrógeno no es una fuente de energía, si no que ha de ser producido, siendo exactamente la misma cantidad de energía necesaria para su producción la que se libera durante su uso.

Es por ello que la búsqueda de materiales para almacenar hidrógeno de manera eficiente es de suma importancia. En primer lugar, hay que resaltar que el hidrógeno almacena la energía químicamente, por lo que no se tendría el problema de la pérdida de energía durante el transporte debido a la resistencia de los materiales, como ocurre con la electricidad.

La eficiencia en el almacenamiento de hidrógeno se mide habitualmente a partir de dos parámetros. El primero, la densidad gravimétrica (GD), que es el porcentaje en masa de hidrógeno almacenado en relación a la masa total del sistema, es decir, hidrógeno más el elemento que lo contenga. El segundo, la densidad volumétrica (VD), que es la masa de hidrógeno almacenada por unidad de volumen del sistema. Los dos parámetros nos permiten definir adecuadamente la eficiencia en el almacenamiento, ya que lo que se busca es que el elemento que contenga el hidrógeno sea ligero y, al mismo tiempo, compacto. Para visualizar esto, se suele representar la VD frente a la GD, como se muestra en la siguiente imagen extraída del artículo [4], donde los mejores candidatos ocupan la esquina superior derecha

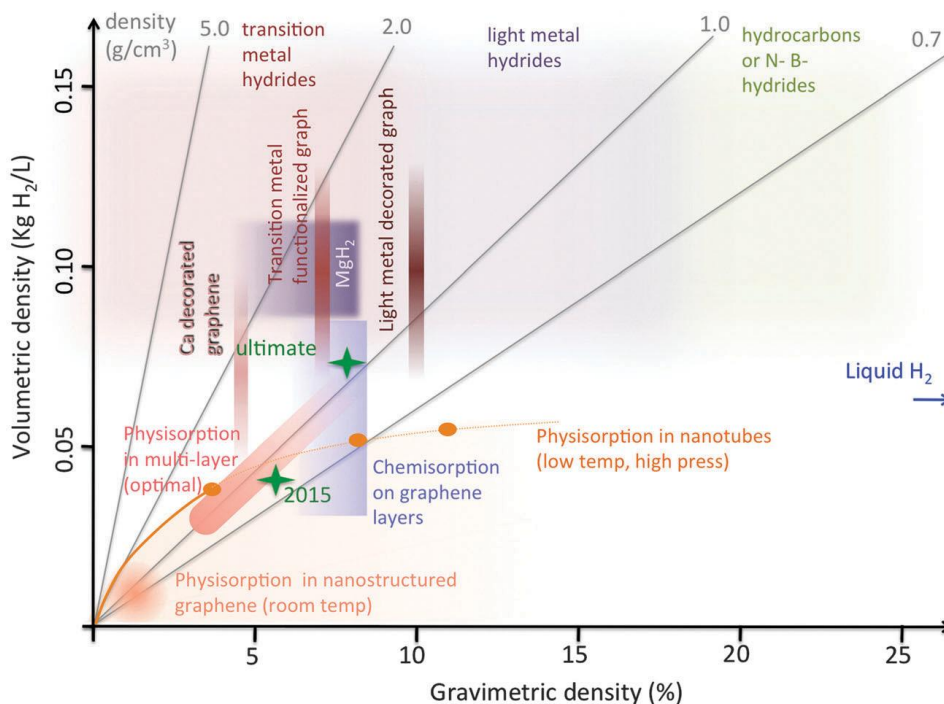


Figura 2: Densidad gravimétrica vs densidad volumétrica.

A pesar de que a la hora de almacenar hidrógeno hay varios candidatos con características adecuadas, en este trabajo se estudia el almacenamiento de hidrógeno en grafeno, por lo que nos centraremos en hablar de este sistema.

En primer lugar, el hidrógeno puede ser adsorbido de dos formas distintas. La primera, por fisiorción, es decir, interactuando a través de las fuerzas de van der Waals. La segunda, por quimisorción, que consiste en la formación de un enlace químico con los átomos de carbono.

La fisiorción ocurre con el hidrógeno en forma molecular. Debido a lo débiles que son las fuerzas de van der Waals, se necesitan bajas temperaturas y elevadas presiones para asegurar la estabilidad en el almacenamiento. Los valores de GD en este sistema son de alrededor de un 3.3% (llegaría hasta el doble si consideramos las dos caras). Los de VD dependen de si es posible compactar las láminas de grafeno formando estructuras más o menos complejas.

El proceso de quimisorción requiere de una energía más elevada para tener lugar, ya que es necesario disociar previamente la molécula de hidrógeno. No obstante, se ha observado mediante simulaciones que la adsorción del primer átomo de hidrógeno modifica la estructura de la lámina de grafeno, haciendo más favorable la adsorción del segundo átomo. El máximo valor de GD que se ha alcanzado es de un 8.3%. Esto corresponde a la formación del grafano, que es el grafeno totalmente saturado de hidrógeno. Un hecho notablemente importante es que experimentalmente se ha observado que la hidrogenación de una cara del grafeno es reversible mediante un tratamiento térmico.

Una vez comentadas las características básicas de cada proceso, es evidente que lo que se busca es un método con un bajo coste energético y estable en condiciones lo más parecidas posible a las ambientales. Para lograr esto, se ha probado a incorporar átomos de elementos alcalinos a la lámina, lo cual ha dado buenos resultados, especialmente con el litio; el principal motivo es la polarización de la carga del hidrógeno molecular debido al campo eléctrico de los átomos alcalinos vecinos. Una gran ventaja del litio sobre otros materiales es que no clusteriza en una superficie gráfica. Hay unos pocos átomos, como el nitrógeno o el boro, que tienen un tamaño muy similar al del carbono, por lo que se pueden sustituir átomos de la lámina por estos elementos, formando así otro tipo de impurezas. Otra opción que se probó fue la de dopar la lámina con metales de transición. Los experimentos con paladio descubrieron un efecto de gran interés, el llamado mecanismo de *spillover*, por el cual las moléculas de hidrógeno se disocian y experimentan la quimisorción sobre los átomos de paladio, para luego migrar y depositarse sobre la lámina. Sin embargo, los metales de transición tienden a formar clusters, cosa que perjudica la capacidad de almacenamiento de la lámina.

Ahora vamos a profundizar más en la quimisorción, dado que este trabajo, como veremos más adelante, se basa en el estudio de este fenómeno.

Cuando el hidrógeno atómico se adsorbe en la lámina de grafeno, lo hace sobre los átomos de carbono, cambiando parcialmente su hibridación de sp^2 a sp^3 . En la quimisorción de la molécula de hidrógeno sobre la lámina, los dos átomos se pueden situar principalmente de 3 formas distintas

1. Configuración *orto*: los dos átomos de hidrógeno se sitúan en carbonos adyacentes.
2. Configuración *meta*: los dos átomos se sitúan dejando un carbono libre entre ambos.
3. Configuración *para*: los dos átomos se establecen en carbonos opuestos dentro de un hexágono.

Cada configuración tiene sus características, de forma general, la configuración será más estable cuanto más favorezca el cambio de hibridación hacia la sp^3 . Por ello, la configuración *para* es la más estable, como podemos observar en la siguiente imagen, que muestra las estructuras relajadas y las energías de adsorción de H_2 sobre la lámina de grafeno, usando cálculos de primeros principios con el programa GPAW.

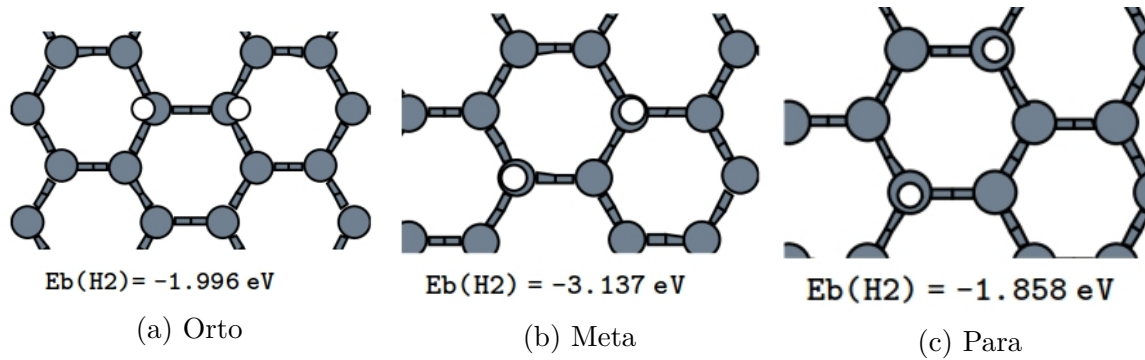


Figura 3: Configuraciones de H_2 sobre grafeno

La hidrogenación extensiva de la lámina de grafeno lleva, como mencionamos anteriormente, a un nuevo material: el grafano. En esta fase, cada átomo de carbono de la lámina se encuentra covalentemente enlazado a un átomo de hidrógeno y, como consecuencia, la hibridación de la lámina cambia totalmente de sp^2 a sp^3 . La configuración habitual del grafano es la conocida como de *silla*, que podemos observar en la siguiente imagen, extraída del artículo [1]

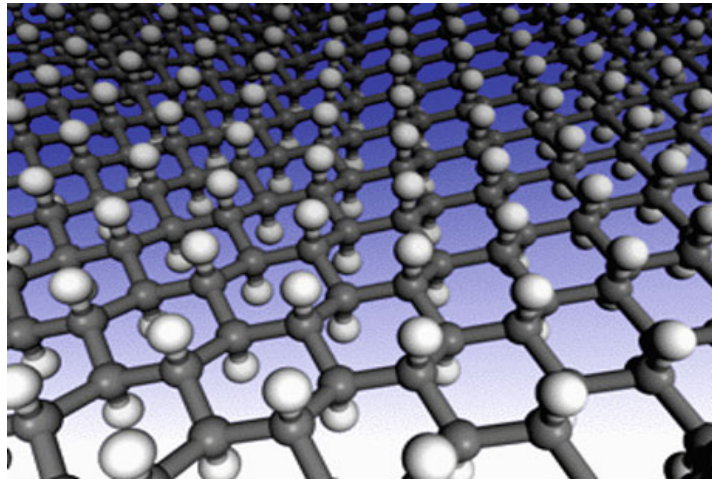


Figura 4: Estructura del grafano en configuración de silla.

1.3. Grafeno en sensores.

En este apartado vamos a tratar el uso del grafeno para fabricar sensores.

En secciones anteriores hemos expuesto algunas de las características más relevantes del grafeno. Este material puede usarse como plataforma para llevar otros componentes, debido a su particular estructura. Su elevada conductividad y el hecho de que los electrones al desplazarse sobre la lámina apenas sean dispersados (fenómeno conocido como

ballistic transport) aseguran que el grafeno experimente muy poca perturbación en la señal cuando actúa como sensor químico. Además, gracias a su estabilidad a temperatura ambiente, no requiere de otros sistemas auxiliares para lograr tal efecto.

Un sensor es un dispositivo que reacciona ante cambios en el medio que lo rodea, devolviendo una señal, habitualmente eléctrica u óptica. El grafeno ha mostrado muy buenas propiedades como sensor de NH_3 , NO_2 , H_2 , CO , SO_2 , H_2S y compuestos orgánicos volátiles. En el caso del hidrógeno, debido a la importancia que está adquiriendo de cara al futuro, se está convirtiendo en una prioridad investigar sobre su detección. Diferentes experimentos muestran que una multicapa de grafeno dopada con paladio mejora notablemente la sensibilidad de la misma ante pequeñas variaciones de la concentración de hidrógeno molecular. En cambio, si el dopante es platino, se mejora el tiempo de respuesta a costa de una pérdida de la sensibilidad. Así pues, se está investigando en multicapas de grafeno con nanopartículas de paladio y platino dispersadas sobre las láminas. Otro grupo de investigadores ha propuesto el grafeno con vacantes monoatómicas como una posibilidad muy prometedora.

1.4. Plan de trabajo general.

En esta sección vamos a explicar el plan de trabajo que hemos seguido, con la motivación principal de conocer la interacción entre diversos metales y la lámina de grafeno, e hidrógeno con tales metales preadsorbidos.

En primer lugar, hemos estudiado el comportamiento de diversos metales sobre la lámina de grafeno, en forma de monómeros y de dímeros. De esta forma, hemos podido ver la tendencia que tiene cada uno de ellos a difundirse o a clusterizarse, así como la fuerza de la interacción con la lámina.

Después del análisis energético, se han estudiado tanto la ocupación de las bandas una vez realizado el enlace, como la distribución de las cargas sobre la lámina, las cuales dan información sobre la fortaleza y tipo de enlace que tiene lugar.

Una vez hecho esto, tomamos la configuración más estable de cada metal con la lámina y estudiamos como interaccionan con el hidrógeno disociado. El objetivo es descubrir qué metales favorecen la adsorción de hidrógeno disociado, de cara a encontrar métodos de almacenamiento para este material más eficientes energéticamente.

Cabe mencionar que los seis metales con los que se ha trabajado se han elegido con el objetivo de abarcar una amplia región de la tabla periódica y tener información de elementos que puedan ser de interés.

2. La teoría del funcional de la densidad.

2.1. Introducción a la teoría.

2.1.1. El hamiltoniano multielectrónico

La información acerca de las propiedades de un sistema cuántico está contenida en la función de onda del sistema, ψ . Para hallarla, hemos de resolver la ecuación de Schrödinger

$$H |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle,$$

siendo H el hamiltoniano del sistema con el que estemos trabajando. Si consideramos una partícula de masa m sobre la cual actúa un potencial $V(\mathbf{r}, t)$, entonces la ecuación en representación de coordenadas toma la siguiente forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t),$$

solo en contadas ocasiones en las que el potencial que actúa sobre el sistema sea particularmente sencillo podremos resolver esta ecuación de forma exacta. Algunos ejemplos para los que es posible hallar una solución de forma analítica son el potencial de partícula libre, el oscilador armónico o el potencial del átomo de hidrógeno.

No obstante, estas situaciones no se asemejan a la que nosotros vamos a tratar. Nuestro interés se centra en un caso en el que se tienen n electrones y N núcleos interactuando entre sí. Si empleamos unidades atómicas, es decir, considerando $m_e = |e| = \hbar = 1$; entonces la expresión de nuestro hamiltoniano es

$$H = - \sum_{k=1}^N \frac{1}{2M_k} \nabla_{R_k}^2 - \sum_{k=1}^n \frac{1}{2} \nabla_{R_k}^2 - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k}{|R_k - r_i|} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|R_i - R_j|} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{1}{|r_i - r_j|},$$

donde R_k representa las coordenadas de los núcleos y r_k las de los electrones. Si observamos los diferentes términos de la ecuación por orden, nos encontramos con la energía cinética de los núcleos, la de los electrones, la interacción de los núcleos entre sí y la de los electrones entre sí.

2.1.2. La aproximación de Born-Oppenheimer

Podemos percatarnos de que la masa de los núcleos atómicos es mucho mayor que la de los electrones. Por dar valores, la masa de un protón o un neutrón del núcleo es más

de 1800 veces la masa del electrón. Como consecuencia de esto, los electrones tienen una respuesta mucho más rápida ante los cambios que las partículas del núcleo; por tanto, podemos suponer que los electrones se ajustan al instante a las posiciones de los núcleos.

Esta aproximación que hemos hecho es la llamada de Born-Oppenheimer, la cual postula que se pueden estudiar por separado los movimientos electrónico e iónico. Se supone que los estados electrónicos en un instante de tiempo dado dependen de las posiciones de los núcleos, pero no de sus momentos lineales. Por consiguiente, las posiciones de los núcleos aparecen en el hamiltoniano electrónico únicamente como parámetros: si tenemos M núcleos en posiciones R_1, \dots, R_M , la energía del estado fundamental electrónico es una función de estas posiciones, $E = E(R_1, \dots, R_M)$.

No solo esto, si no que las energías propias de los estados electrónicos actúan como el potencial en el que se encuentran inmersos los iones. El teorema de Hellman-Feynman relaciona la derivada de la energía del sistema respecto de un parámetro con la derivada del hamiltoniano de dicho sistema con respecto al mismo parámetro. En el caso que nos ocupa, los parámetros que consideraremos serán las posiciones nucleares. Gracias a este teorema, podemos calcular las fuerzas que actúan sobre los núcleos conociendo las energías $E(R_1, \dots, R_M)$ y las posiciones nucleares.

2.1.3. Los teoremas de Hohenberg-Kohn

La teoría que estamos estudiando del funcional de la densidad se basa en dos teoremas demostrados por Hohenberg y Kohn [2] y la derivación de una serie de ecuaciones por Kohn y Sham [3] a mediados de la década de 1960.

La aproximación de Born-Oppenheimer nos permite simplificar el problema de tal forma que reducimos el estudio al del comportamiento de n electrones que se desplazan bajo la influencia de un potencial externo $v(\mathbf{r})$, generado por la presencia de los núcleos, y de la repulsión coulombiana entre los propios electrones. Vamos a introducir una nueva variable, la densidad electrónica

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2,$$

notemos que estamos trabajando en unidades atómicas, por lo que $|e| = 1$ y, por consiguiente, la densidad electrónica coincide con la densidad de carga. El hamiltoniano tiene la forma

$$H = T + V + U,$$

donde T es la energía cinética de los electrones, V la energía debida al potencial externo provocado por los núcleos y U la energía de interacción. En unidades atómicas, estos términos se escriben de la siguiente manera

$$\begin{aligned}
\langle \psi | T | \psi \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \\
\langle \psi | V | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \\
\langle \psi | U | \psi \rangle &= \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.
\end{aligned}$$

Para un potencial externo $v(\mathbf{r})$, el sistema tendrá un estado fundamental con una densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Veamos a continuación lo que afirma el primer teorema de Hohenberg-Kohn.

Teorema 1 *Primer teorema de Hohenberg-Kohn.*

El potencial $v(\mathbf{r})$ queda unívocamente determinado por la densidad electrónica del estado fundamental, $\rho(\mathbf{r})$, salvo por una constante aditiva. La energía del estado fundamental es, por ende, un funcional de la densidad electrónica.

Este es un resultado muy fuerte, ya que relaciona biunívocamente la función de onda del estado fundamental, ψ , y la densidad electrónica de dicho estado. Por tanto, todas las propiedades del estado fundamental vienen determinadas por la densidad electrónica.

En particular, la energía cinética y de interacción en el estado fundamental también serán un funcional de la densidad $\rho(\mathbf{r})$, que denotaremos por F .

$$\langle \psi | T | \psi \rangle + \langle \psi | U | \psi \rangle = F[\rho(\mathbf{r})],$$

F es un funcional universal, válido para cualquier potencial externo y para cualquier número de electrones. De esta forma, podemos definir el funcional de la energía E como

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Como es lógico, si $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica del estado fundamental en un caso concreto, el funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$ da la energía de ese estado fundamental. Ahora nos disponemos a enunciar el segundo teorema, que perfecciona este resultado.

Teorema 2 *Segundo teorema de Hohenberg-Kohn.*

La densidad correcta para el estado fundamental es aquella que minimiza el funcional E .

Esto se corresponde a un principio variacional. Es decir, si conocemos la expresión de F , bastaría con minimizar el funcional para hallar la densidad electrónica.

2.1.4. Las ecuaciones de Kohn-Sahn

Si aplicamos lo que hemos visto hasta ahora, tenemos que el funcional de la energía se escribe

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho(\mathbf{r})],$$

donde G es una función universal de la densidad, es decir, independiente del problema particular en el que nos encontremos. Si nos fijamos en el segundo término del lado derecho de la ecuación, nos percatamos de que se está teniendo en cuenta la autointeracción de cada electrón consigo mismo. Este término es el conocido término de Hartree. El potencial de Hartree, $v_H(\mathbf{r})$, se define como

$$v_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'.$$

Se define

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = G[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})],$$

donde T_s es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes con densidad $n(\mathbf{r})$ (los teoremas de Hohenberg-Kohn nos aseguran que T_s es un funcional de la densidad electrónica). Entonces, E_{XC} es, por definición, la energía de interacción y correlación del sistema de electrones interactuantes y, además, incluye todos los efectos cuánticos ignorados en los términos anteriores.

Si imponemos la condición de minimización sobre el funcional E , obtenemos unas ecuaciones formalmente idénticas a las de un sistema de electrones independientes que se mueven sometidos a la acción de un potencial efectivo con la siguiente forma

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}),$$

donde v_{xc} es el potencial de correlación e intercambio, definido de la siguiente manera

$$v_{xc} = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}.$$

De esta forma, podemos obtener $\rho(\mathbf{r})$ resolviendo una serie de ecuaciones de Schrödinger monoparticulares y que se conocen como ecuaciones de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad i = 1, \dots, n$$

escribiendo

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

Las funciones de onda ψ_i que resuelven las anteriores ecuaciones se llaman orbitales de Kohn-Sham.

El potencial de Hartree y el de correlación e intercambio dependen de la densidad electrónica, por lo que las ecuaciones de Kohn-Sham deben ser resueltas autoconsistentemente. Los pasos que se siguen en la práctica son los siguientes

1. Definimos una densidad electrónica inicial $\rho(\mathbf{r})$.
2. Resolvemos las ecuaciones de Kohn-Sham empleando dicha densidad para hallar las ecuaciones de onda monoeléctricas ψ_i .
3. Se calcula la densidad electrónica $\rho_{KS}(\mathbf{r})$ a partir de las funciones de onda anteriores.
4. Comparamos ambas densidades, $\rho_{KS}(\mathbf{r})$ y $\rho(\mathbf{r})$; cuando estas son suficientemente parecidas se detiene el proceso. Si no, se vuelve al paso 2 con $\rho_{KS}(\mathbf{r})$. La igualdad entre densidades solo se podrá dar en el caso en el que la densidad inicial sea la del estado fundamental.

Del funcional de intercambio y correlación tenemos garantizada la existencia por los teoremas de Hohenberg-Kohn, pero la forma exacta no la conocemos. Las distintas aproximaciones propuestas dan lugar a los diferentes métodos DFT. Una parte importante del error de dichos métodos proviene de la naturaleza aproximada del funcional E_{XC} .

2.1.5. Aproximación de la densidad local (LDA)

El caso en el que la densidad de electrones, $\rho(\mathbf{r})$, es constante en todos los puntos del espacio permite conocer la forma exacta del funcional de intercambio y correlación. Este caso concreto se conoce como gas de electrones uniforme.

Sabemos que son las variaciones en la densidad electrónica las que permiten la aparición de los enlaces químicos que son objeto de interés, por lo que, a priori, puede parecer poco útil el caso de la densidad de electrones constante. No obstante, Kohn y Sham afirmaron que los sólidos pueden ser tratados como un gas electrónico homogéneo en primera aproximación, la cual nos proporciona una forma práctica de emplear las ecuaciones de Kohn-Sham.

Con vistas a esto, definimos el potencial de intercambio y correlación en cada posición como el potencial de intercambio y correlación del gas uniforme de electrones para la densidad electrónica en dicha posición

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = V_{XC}^{gas\ uniforme}[\rho(\mathbf{r})] = \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r},$$

donde $v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$ es la energía de intercambio y correlación de un gas de electrones homogéneo de densidad $\rho(\mathbf{r})$. Esta aproximación significa que estamos considerando que la densidad es constante en un entorno de cada punto (localmente homogénea), es por esto por lo que se le conoce como aproximación de densidad local (LDA, *local density approximation*).

Este tipo de funcionales son útiles a la hora de estudiar muchos sistemas aunque no tengan la densidad constante. El funcional sobreestima el término de intercambio, pero se corrige al subestimar el término de correlación. Podemos escribir ambos términos diferenciados

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = v_x(\mathbf{r}) + v_c(\mathbf{r}),$$

el término de correlación, $v_c(\mathbf{r})$, lo calculamos empleando métodos de Monte-Carlo en gases uniformes con diferentes densidades. En cambio, el término de intercambio, $v_x(\mathbf{r})$, se puede aproximar de la siguiente manera

$$v_x(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{1/3} d\mathbf{r}.$$

2.1.6. La aproximación de los gradientes generalizados (GGA)

Se busca mejorar los métodos LDA introduciendo la dependencia con el gradiente de la densidad electrónica $\nabla\rho(\mathbf{r})$ en el funcional de interacción e intercambio.

Podemos, nuevamente, separar las partes de intercambio y correlación

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] = E_X^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] + E_C^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})].$$

Las expresiones concretas de estos funcionales determinan los diferentes tipos de métodos GGA. En este proyecto se utilizará el funcional de Perdew-Burke-Ernzenhof (PBE), introducido por estos físicos en el año 1996.

Si $v_x^{unif}(\mathbf{r})$ y $v_c^{unif}(\mathbf{r})$ son, respectivamente, las energías de correlación e intercambio por partícula de un gas de electrones uniforme, el funcional de la energía de correlación se puede escribir de la siguiente manera

$$E_C^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \left[v_c^{unif}(\rho(\mathbf{r})) + K(\rho(\mathbf{r}), t) \right] d\mathbf{r},$$

donde

$$K(\rho(\mathbf{r}), t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta t^2}{\gamma} \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right],$$

las constantes son $\gamma \approx 0.031091$, $\beta \approx 0.066725$ y

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{e^{-v_c^{unif}/\gamma} - 1}, \quad t = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2\rho(\mathbf{r})\sqrt{4(3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{1/3}/\pi}}.$$

El parámetro t es un gradiente de la densidad adimensional. El funcional de la energía de intercambio se escribe

$$E_X^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})v_x^{unif}(\mathbf{r})F_X(s)d\mathbf{r}.$$

$F_X(s)$ es un factor de aumento que depende de un parámetro adimensional s , el cual da cuenta del gradiente de densidad

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}, \quad s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2\rho(\mathbf{r})(3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{1/3}};$$

siendo los valores de los diferentes parámetros $\kappa \approx 0.804$ y $\mu \approx 0.021951$.

2.1.7. El método PAW. Pseudopotenciales

La densidad electrónica que hemos venido manejando hasta ahora es la producida por todos los electrones del sistema. Estos cálculos, llamados AE (*all electron*), son muy costosos cuando se trabaja con moléculas grandes y acarrear problemas computacionales.

Podemos plantearnos el hecho de que los electrones de las capas más internas que están completas (*core*) no intervienen en la mayoría de reacciones químicas al estar muy ligados al núcleo; por lo que a la hora de la verdad lo que nos interesa es describir explícitamente los electrones de valencia, que se encuentran en las capas exteriores incompletas, ya que son los que intervienen en la formación del enlace químico. Los electrones del core consideramos que actúan conjuntamente.

Además, las funciones de onda de los electrones de valencia han de ser ortogonales a las de los electrones del core, por lo que oscilan muy rápidamente en la zona más cercana al núcleo. Como consecuencia, la discretización necesaria para mantener la precisión del cálculo es muy fina; esto, lógicamente, aumenta el coste computacional.

Estos problemas conviene evitarlos, es por ello por lo que se introducen unos nuevos potenciales efectivos, los llamados pseudopotenciales (PS), que reproducen con precisión el potencial creado conjuntamente por el núcleo y los electrones internos sobre los electrones de valencia.

Estos pseudopotenciales han de cumplir unos requerimientos físicos para reproducir adecuadamente el comportamiento de los sistemas.

- A partir de un cierto radio del core, r_c , las funciones de onda propias del pseudopotencial deben coincidir con las exactas.

- Los autovalores de la ecuación de Schrödinger (energías) del pseudopotencial deben ser iguales a los del método AE.
- La carga contenida dentro del core ha de ser la misma para la pseudofunción y la función de onda exacta.

A la hora de representar las funciones de onda en el ordenador, lo más común es emplear un conjunto base de funciones, como por ejemplo, ondas planas, gaussianas u orbitales atómicos. De esta forma, podemos expresar cada función de onda como una combinación lineal de los elementos de la base, así con conocer los coeficientes de dicha combinación tendríamos suficiente.

El método PAW o método de proyector de onda aumentado (*Projector Aumented Wave method*) está basado en el uso de pseudopotenciales que reproducen adecuadamente las propiedades físicas del problema a partir de funciones suaves.

Para cada tipo de átomo se emplean diferentes parámetros, llamados *atomic setup*, que los describen adecuadamente. Estos contienen, por ejemplo, los radios de corte donde se unen las funciones de onda de core y valencia para cada valor del momento angular y las densidades electrónicas en la zona del core.

2.1.8. Limitaciones de la DFT

Como bien sabemos, los resultados que obtenemos con todas estas técnicas son aproximaciones, debido a que no podemos hallar la forma exacta del funcional de la energía que nos predican los teoremas de Hohenberg-Kohn.

Debido a esto, mencionamos varios casos en los cuales se hace patente la falta de precisión del método DFT

- Cálculo de estados electrónicos excitados. El motivo es que los teoremas de Hohenberg-Kohn hablan del estado fundamental. Podemos, no obstante, aventurarnos a predecir estados excitados a partir de cálculos DFT, pero la exactitud no será la misma que para el estado fundamental.
- Infraestimación del gap entre bandas de energía en materiales aislantes y semiconductores.
- Predicción de las fuerzas de Van der Waals entre átomos y moléculas. Este problema requiere de métodos que traten la correlación electrónica de forma más precisa.

2.2. Método empleado en los cálculos

Aquí explicaremos detalles algo más técnicos que dan cuenta de como se ha manejado la DFT en el estudio de la lámina de grafeno, tanto con metales como con metales más

hidrógeno.

Se ha empleado el programa GPAW, el cual es un código basado en un entorno ASE (*Atomic Simulation Environment*), que es un conjunto de módulos de Python que facilitan la creación, arranque y análisis de cálculos DFT en problemas de química computacional. GPAW emplea el método de proyector de onda aumentada (PAW) con unos *atomic setups* ya optimizados para los cálculos que pueden encontrarse en la web de GPAW. Este programa es compatible con diferentes funcionales de la energía de intercambio y correlación.

A la hora de especificar los parámetros concretos de cada cálculo usamos un fichero Python (extensión .py) donde se definen las posiciones iniciales de los átomos, sus momentos magnéticos, el tamaño de la celda computacional, las bandas de energía, etc.

Dependiendo del tamaño y complejidad de los cálculos a realizar, se han empleado 8 o 16 procesadores en paralelo, lo que nos permite obtener resultados en poco más de un día, reduciendo notablemente el tiempo que nos llevaría de disponer de un único procesador.

2.2.1. Clúster de entrada

Al principio del fichero Python y después de haber importado todas las librerías necesarias para realizar los cálculos, introducimos las posiciones iniciales de nuestra lámina y de los elementos que situaremos sobre ella, así como sus momentos magnéticos, en caso de que los cálculos nos interese hacerlos con espín (no siempre es así). Esto se muestra en las Figuras 5 y 6.

Para manipular las posiciones de los átomos hemos empleado el programa *Xmakemol*, que se muestra de gran utilidad para este tipo de acciones, ya que permite al mismo tiempo no solo manipular las posiciones de los átomos si no medir las distancias relativas, lo cual es fundamental en nuestro caso, pues de la distancia depende en parte que se forme enlace o no. De hecho, puede ocurrir que el cálculo diverja si no somos cuidadosos y situamos dos átomos demasiado cerca, ya que las fuerzas repulsivas colapsarían el programa.

Una vez situados los átomos donde queremos, guardamos la información en un fichero de tipo **.xyz**. En los cálculos que realizamos con espín definimos un momento magnético general igual para todos los átomos y de valor $\mu = 1 \cdot \mu_B$. Posteriormente, el método DFT autoconsistente calcula iterativamente las densidades de spin up y down, así como el momento magnético en cada átomo.

```

#Importamos las librerías Python necesarias
from ase import Atom, Atoms
from gpaw import GPAW, FermiDirac, Mixer, MixerSum, MixerDif
from gpaw import GPAW
from ase.optimize import BFGS
import numpy as np
from ase.io import write
from ase.constraints import FixAtoms
from math import sqrt

#Definimos el parámetro de la celda
a = 1.425
n = 5
bands = n*n*4+16+6 # n*n*4 bandas de C + 16 bandas vacias

graphene = Atoms([
Atom('H',( 2.840000, 1.250052, 7.104721),magmom=1.0),
Atom('H',( 3.560000, 0.000052, 7.164721),magmom=1.0),
Atom('Cu',( 4.929316, 0.000052, 8.224721),magmom=1.0),
Atom('C',( -0.710610, 0.000711, 5.976872),magmom=1.0),
Atom('C',( 0.714363, 0.000796, 5.986571),magmom=1.0),
Atom('C',( 1.424231, -1.233700, 5.989345),magmom=1.0),
Atom('C',( 2.848212, -1.235682, 6.010593),magmom=1.0),

```

Figura 5: Ejemplo de un fichero .py de entrada/parte 1

```

Atom('C',( 9.977486, 3.703138, 5.974564),magmom=1.0),
Atom('C',( 11.402451, 3.702283, 5.979260),magmom=1.0),
Atom('C',( 12.114262, 2.468713, 5.981251),magmom=1.0),
Atom('C',( 13.541841, 2.468959, 5.984118),magmom=1.0),
Atom('C',( 14.252610, 1.234463, 5.976288),magmom=1.0),
Atom('C',( 15.678151, 1.233837, 5.971921),magmom=1.0),
Atom('C',( 16.390483, 0.000907, 5.969318),magmom=1.0),
Atom('C',( 17.816951, 0.000854, 5.968659),magmom=1.0)],
cell=((n*a*3.0/2.0,n*a*sqrt(3.0)/2.0,0.0), #Introducimos el tamaño de la celda
(n*a*3.0/2.0,-n*a*sqrt(3.0)/2.0,0.0),
(0.0,0.0,12.0)),
pbc=(1, 1, 0)) #Definimos condiciones periódicas en los ejes x e y, pero no en el z

#Parámetros del cálculo
calc = GPAW(xc='PBE', nbands = bands, txt='Cu-H2-graphene-5x5-spin-1.txt',
occupations=FermiDirac(width=0.02), maxiter= 200,
kpts=(2,2,1),
spinpol=True,
mixer=MixerSum(0.20, 3, 100),
convergence={'energy': 0.0005, # eV / electron
'density': 1.0e-5,
'eigenstates': 2.5e-7, # eV^2 / electron
'bands': 'occupied'})

graphene.set_calculator(calc)

#Relajamos la estructura
relax = BFGS(graphene, trajectory='Cu-H2-graphene-5x5-spin-1.traj', restart='Cu-H2-graphene-5x5-spin-1.pckl')
relax.run(fmax=0.01)

calc.write('Cu-H2-graphene-5x5-spin-1.gpw')

write ('geometry-spin-Cu-H2-1.xyz',graphene)

```

Figura 6: Ejemplo de un fichero .py de entrada/parte 2

2.2.2. Funcional PBE

Se utiliza la aproximación del gradiente generalizado (GGA) mediante el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), explicado en la sección anterior, para aproximar la energía de intercambio y correlación en los cálculos realizados.

2.2.3. Número de orbitales

A la hora de trabajar con GPAW es necesario especificar el número de orbitales moleculares (o bandas de energía) que van a ser necesarios a la hora de realizar el cálculo. Nosotros estamos trabajando con una lámina de 50 átomos de carbono, el cual tiene 4 electrones de valencia. Puesto que en cada orbital caben 2 electrones, uno *up* y otro *down*, el cálculo de los orbitales necesarios es

$$n_{bands} = \frac{50 \cdot 4}{2} = 100,$$

notemos que estas bandas son solo para la lámina del carbono. Por ello hemos de añadir los electrones de valencia del metal que estemos uniendo a la lámina. Solemos poner entre 6 y 12 orbitales que, junto con los 16 extra que ponemos para evitar problemas de convergencia, hacen que no tengamos que estar pendientes de hacer los cálculos para cada elemento.

2.2.4. Tamaño de la celda

Para trabajar con las funciones de onda, se emplea una red tridimensional de puntos equiespaciados (*grid*) y se calcula el valor de la función de onda en cada punto de la red.

En nuestro fichero Python especificamos el tamaño de la celda que vamos a emplear, las unidades con las que trabaja el programa son los Armstrong ($1\text{\AA} = 10^{-10} m$). Cuanto más grande sea la celda, mejores resultados obtendremos, pero mayor será el coste computacional. Tratamos pues, de alcanzar un equilibrio entre precisión y coste computacional. Con este fin, escogemos una celda suficientemente grande para que las funciones de onda sean prácticamente nulas en sus límites.

La celda que vamos a emplear tiene una particularidad. Puesto que queremos estudiar una lámina de grafeno lo más grande posible, en los ejes x e y vamos a imponer condiciones periódicas, de tal forma que podamos simular que trabajamos con una lámina infinita. En el eje z no son necesarias tales condiciones, así que siguiendo los criterios antes mencionados establecemos un tamaño de 12\AA de altura. Para definir las otras dos dimensiones, aportamos los vectores de red e imponemos las condiciones periódicas. El comando empleado para ello es el llamado "cell" que aparece en la figura (6). El vector de red, a , se define al principio del script, en la figura (5).

El espaciado de la celda por defecto de GPAW es $h = 0.2 \text{ \AA}$, no lo modificamos pues lo consideramos suficientemente preciso.

2.2.5. Criterios de convergencia

Al tratarse de un programa iterativo, hemos de especificar cuando consideramos que puede parar de hacer iteraciones. Esto lo hacemos usando la función *convergence* del archivo Python. A continuación vamos a añadir los parámetros empleados

- La diferencia entre dos energías consecutivas ha de ser menor que 0.0005 eV por electrón de valencia.
- La diferencia entre densidades electrónicas tiene que ser menos de $1.0 \cdot 10^{-5} \text{ eV/\AA}^3$ por cada electrón de valencia.
- Por último, la diferencia entre autoestados tiene que ser menor de $2.5 \cdot 10^{-7} \text{ \AA}^2$ por electrón de valencia.

2.2.6. Relajación estructural

La relajación estructural trata de encontrar la posición de equilibrio del sistema formado por la lámina y todos los demás átomos incorporados a ella, es decir, una configuración en la cual la fuerza neta que actúa sobre cada átomo sea nula. Generalmente, no se alcanza la configuración de menor energía, tan solo un mínimo local. Para lograr esto, se emplea un algoritmo de optimización no lineal de funciones llamado BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), el cual encuentra mínimos locales de funciones de manera notablemente eficiente.

Notemos que encontrar el mínimo absoluto para este problema, es decir, la configuración más estable, es un problema enormemente difícil; incluso aunque dispusiéramos de la forma exacta de la energía, tendríamos que encontrar el mínimo absoluto de una función no lineal con un gran número de variable, lo cual no es resoluble habitualmente. Es por ello por lo que realizamos los cálculos para varios casos, de esta forma buscamos estudiar el mayor número de alternativas posibles para quedarnos con la mejor solución.

2.2.7. Densidad de estados

Las gráficas de densidad de estados aportan información acerca del número de estados electrónicos posibles para cada energía. En dichas gráficas, cuando en los cálculos realizados hemos considerado el spin, aparecen dos densidades de estados: una para el *up* y otra para el *down*. Si ambas son idénticas, significa que después de haber relajado la estructura el spin neto es nulo. En cambio, si al relajar hay momento magnético neto, significa que hay diferencias en la ocupación de los niveles y, por tanto, las gráficas serán distintas.

Cuando extraemos los datos que darán lugar a estas gráficas, también obtenemos el nivel de Fermi de la estructura, el cual marca la frontera entre los niveles ocupados y desocupados, siendo los niveles con energías mayores a él los desocupados.

2.2.8. Transferencia de carga

Cuando dos átomos se enlazan químicamente, los electrones de valencia que participan de dicho enlace no siempre se reparten de forma homogénea, por lo que en ocasiones nos encontraremos con regiones en las que, localmente, haya una densidad de carga positiva o negativa, dependiendo de los átomos que participen del proceso.

En este trabajo se ha realizado un estudio de cómo la presencia de los diferentes metales afecta a la distribución de carga en la lámina de grafeno, lo que se conoce como carga de Bader. Además, empleando el software *open dx* hemos representado el conjunto lámina-metal para poder visualizar mejor este fenómeno.

3. Resultados y discusión.

En esta sección vamos a mostrar los resultados obtenidos a lo largo de todo el estudio. Fundamentalmente, los dividiremos en tres partes: la primera da cuenta de la interacción entre los metales y la lámina de grafeno en diferentes configuraciones. En la segunda, añadiremos los resultados relativos a las transferencias de carga, cargas de Bader y densidades de estados electrónicos. Finalmente, en la tercera repetiremos el estudio llevado a cabo en la primera pero aplicándolo al hidrógeno.

3.1. Interacción entre el metal y la lámina.

Antes de dar los resultados correspondientes a cada metal, vamos a construir una tabla con las energías de formación de los dímeros aislados de cada metal, así como con las distancias de enlace. Esto nos permitirá comparar distintos átomos y su tendencia a formar clusters.

Átomo	Distancia/Å	Energía/eV
Litio	2.727	0.864
Aluminio	2.678	1.610
Magnesio	3.481	0.134
Circonio	2.270	3.743
Cobre	2.224	2.238
Rutenio	2.146	3.451

Tabla 1: Energías de formación y distancias de enlace de los diferentes dímeros.

Observamos que los átomos de circonio, cobre y rutenio tienen energías de enlace notablemente elevadas, esto nos invita a esperar que tengan una tendencia alta a formar clusters. En cambio, el litio y el aluminio tienen energías de enlace bajas, por lo que cabe pensar que su tendencia será a disociarse y repartirse por la lámina. Por último, el magnesio tiene una energía extremadamente baja, lo cual implica que apenas reacciona con otros átomos de magnesio, esto se debe a que su capa más externa, la $3s$, se encuentra llena, por lo que al enlazarse dejaría capas medio llenas, que perjudicarían la estabilidad. Todo esto lo comprobaremos a continuación, ya que estos resultados se corresponden a átomos aislados, por lo que no estamos teniendo en cuenta la presencia de la lámina de grafeno, que puede afectar a la estabilidad del sistema.

En los resultados que vamos a exponer ahora aparecen cinco energías diferentes, cuyo significado explicaremos a continuación.

En primer lugar, tenemos la energía de ligadura del monómero del metal a la lámina, que es la energía que se desprende cuando un átomo gaseoso se adsorbe en la lámina.

Esta energía la calculamos de la siguiente manera

$$E_b(X) = E(X, gas) + E(graf) - E(X/graf), \quad (1)$$

es decir, la energía de enlace es la suma de las energías que tienen el metal correspondiente, X , y la lámina de grafeno por separado menos la energía que tienen cuando están enlazados.

Para las configuraciones que involucran dos átomos, se dan cuatro resultados

1. ΔE : diferencia de energía con respecto a la configuración más estable obtenida.
2. E_b : energía de enlace del dímero, es decir, la energía que se desprende cuando un dímero gaseoso se adsorbe en la lámina.
3. E_f : energía de formación del dímero, que es la energía que se desprende cuando dos átomos gaseosos se adsorben en la lámina.
4. $E_{b,2}$: energía de enlace del segundo átomo del metal sobre la lámina con el primer átomo preadsorbido.

Estas energías se han calculado de la siguiente manera

$$E_b(X_2) = E(X_2, gas) + E(graf) - E(X_2/graf), \quad (2)$$

$$E_f(X_2) = E(X, gas) + E(X, gas) + E(graf) - E(X_2/graf), \quad (3)$$

$$E_{b,2}(X) = E(X, gas) + E(X/graf) - E(X_2/graf). \quad (4)$$

Es importante mencionar que hemos tomado la lámina como aproximación de un sistema poroso, el cual estaría constituido por un conjunto de ellas situadas formando capas (ver imagen 7), de ahí que tenga sentido considerar la adsorción del metal por ambos lados.

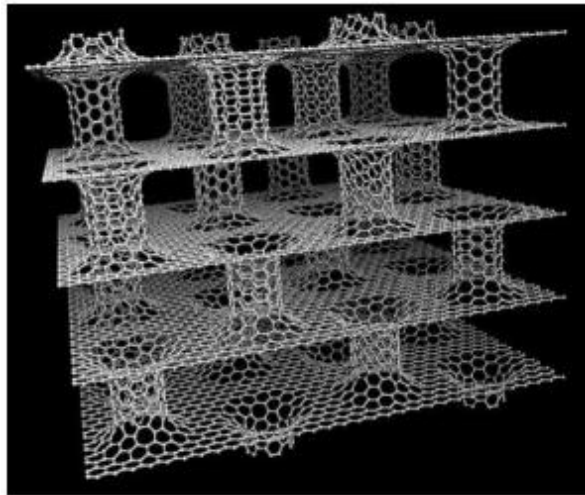


Figura 7: Célula de almacenamiento de hidrógeno.

3.1.1. Litio

En la Figura 8 se muestran los resultados obtenidos para diferentes configuraciones

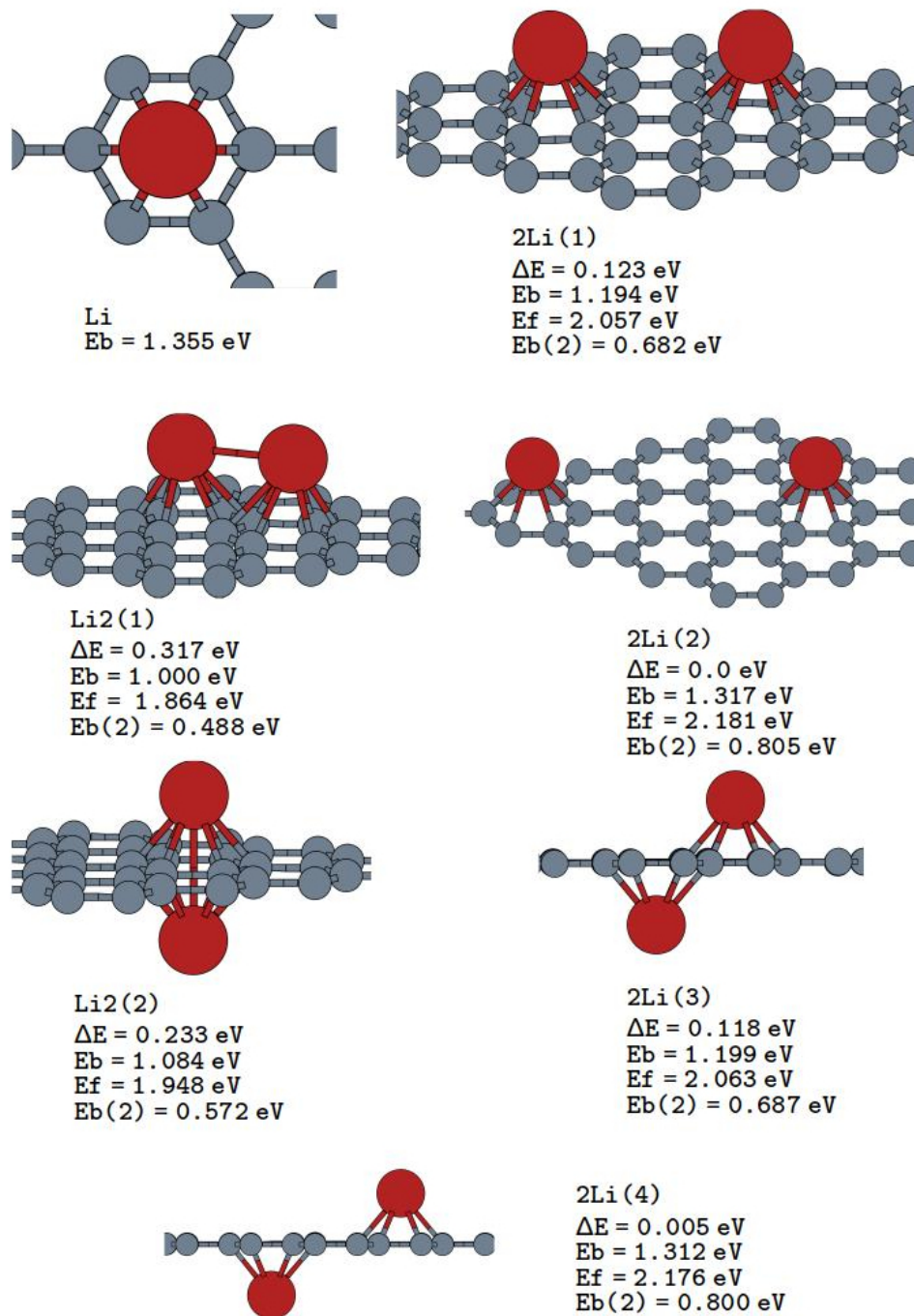


Figura 8: Interacción litio-grafeno

Vamos a explicar los resultados.

Para el litio en forma de monómero únicamente se da la energía de enlace (*binding energy*), que al ser positiva implica que el litio es más estable enlazado a la lámina que sin enlazar. Este resultado era de esperar, puesto que el litio es un metal alcalino, es decir, con un electrón de valencia, por lo que su tendencia es a enlazarse cediendo ese electrón para así alcanzar la configuración de gas noble. Esta energía la hemos calculado como en la ecuación (1). Por contra, la E_b del monómero de litio sobre la lámina es bastante mayor que la energía de interacción entre los átomos del dímero (ver Tabla 1). Esto implica, como explicaremos a continuación, que tendrá tendencia a disociarse.

Fijándonos en la figura, observamos que la configuración más estable es la $2Li(2)$, ya que los átomos están separados. Si, en cambio, los enlazamos como en $Li_2(1)$, tenemos que aportar $0.317 eV$. Esto corrobora lo que comentamos en el párrafo anterior, es decir, que el litio tiende a disociarse. Esto también se comprueba notando que la energía de formación, E_f , para la configuración $Li_2(1)$ es de $1.864 eV$, menor que $2 \cdot E_b(Li) = 2.71 eV$, lo que significa que la interacción entre átomos de litio sobre la lámina de grafeno es repulsiva. Incluso en la configuración $2Li(2)$, a pesar de estar bastante alejados, se observa que sigue habiendo interacción, ya que la energía de formación sigue siendo menor de $2.71 eV$. La tendencia a no clusterizar ya la mencionamos en la introducción del trabajo y se dijo que es algo muy positivo, ya que permite repartir el metal por toda la lámina maximizando el área de influencia. Por último, cuando están en lados diferentes de la lámina hay una tendencia clara a separarse, ya que es más estable la configuración $2Li(4)$ que la $Li_2(2)$, lo que implica que la interacción es repulsiva.

Además de las energías, el programa nos calcula la posición final de cada átomo. Una vez relajado el sistema, el átomo de litio se sitúa aproximadamente a 1.738 \AA del plano en el que se encuentra la lámina de grafeno, y a 2.250 \AA del átomo de carbono más cercano. Con estos datos más la información recogida en la tabla (1) deducimos que el litio se sitúa más próximo a los átomos de carbono que a otros átomos de litio.

3.1.2. Aluminio

Vamos a interpretar los resultados obtenidos para el aluminio, los cuales aparecen en la Figura 9.

En primer lugar, la $E_b(Al)$ tiene un valor de $1.079 eV$, que es algo menor que la energía de enlace del dímero de aluminio aislado. Esto indica que la interacción $Al - Al$ y $Al - C$ son comparables.

Las imágenes muestran una pequeña diferencia de energía (en torno a $0.2 eV$) entre las configuraciones $2Al(1)$ y $2Al(3)$. Esto nos revela que los enlaces $Al - Al$ sobre la lámina son muy débiles, ya que probando diferentes configuraciones, apenas varía la energía. Esto también se puede observar comprobando que E_f en cualquiera de las configuraciones es menor que $2 \cdot E_b$, lo que significa que la interacción entre dos átomos de aluminio sobre la lámina es repulsiva.

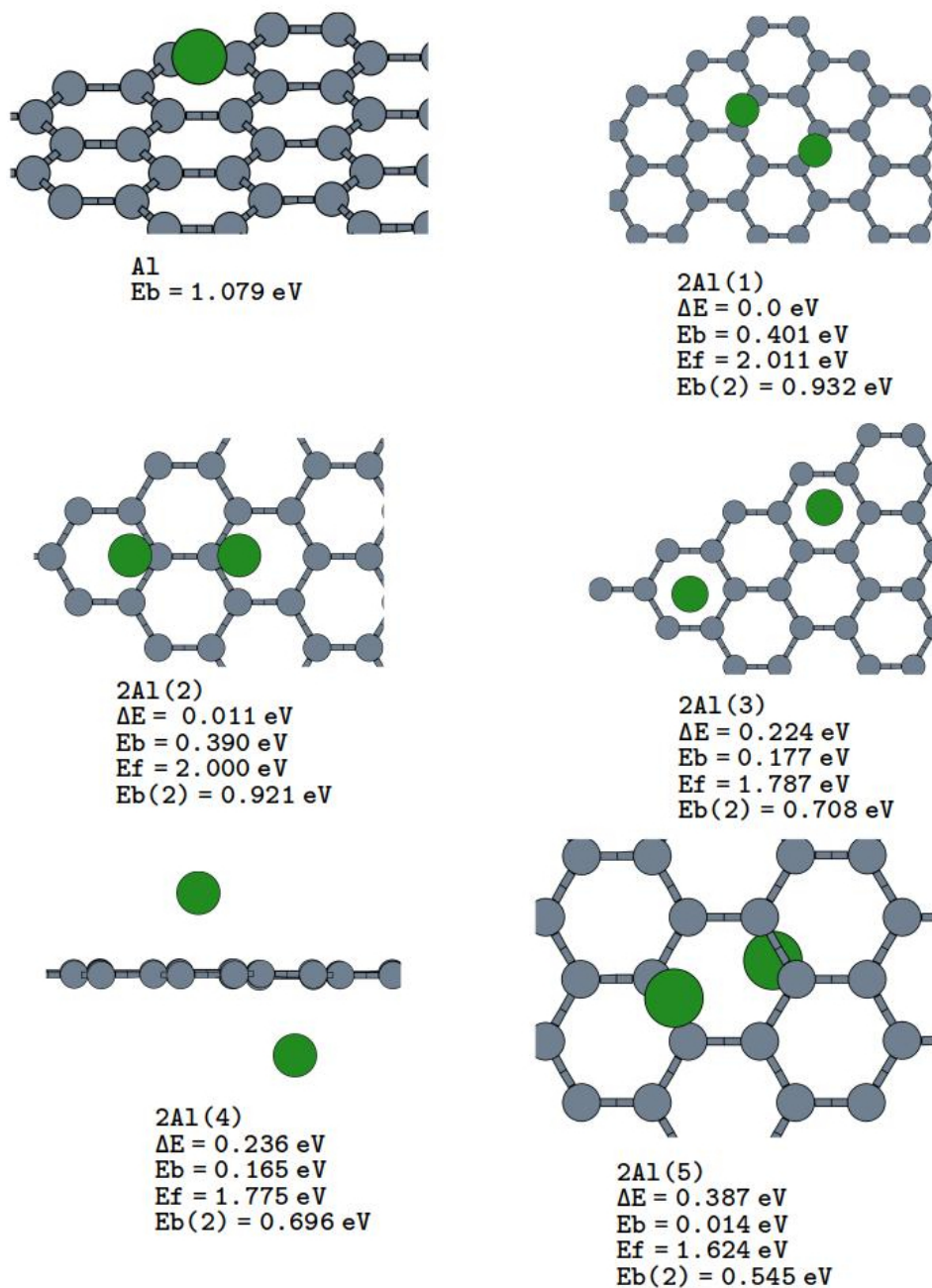


Figura 9: Interacción aluminio-grafeno.

Incluso se puede corroborar la debilidad de los enlaces $Al - Al$ analizando las figuras correspondientes a las geometrías con un átomo de aluminio en cada lado de la banda, ya que sus energías (ver geometrías 2Al(4) y 2Al(5)) son comparables a las geometrías con los dos átomos sobre el mismo lado de la lámina, por lo que su estabilidad es similar. No obstante, hay una débil tendencia de los átomos de aluminio a separarse cuando están en lados diferentes de la lámina, ya que la energía de la configuración 2Al(5) es mayor

que la de $2Al(4)$, la cual tiene los aluminios más alejados.

La conclusión es que los átomos de aluminio no experimentan una tendencia a formar clusters.

3.1.3. Magnesio

La Figura 10 contiene los resultados relativos al magnesio

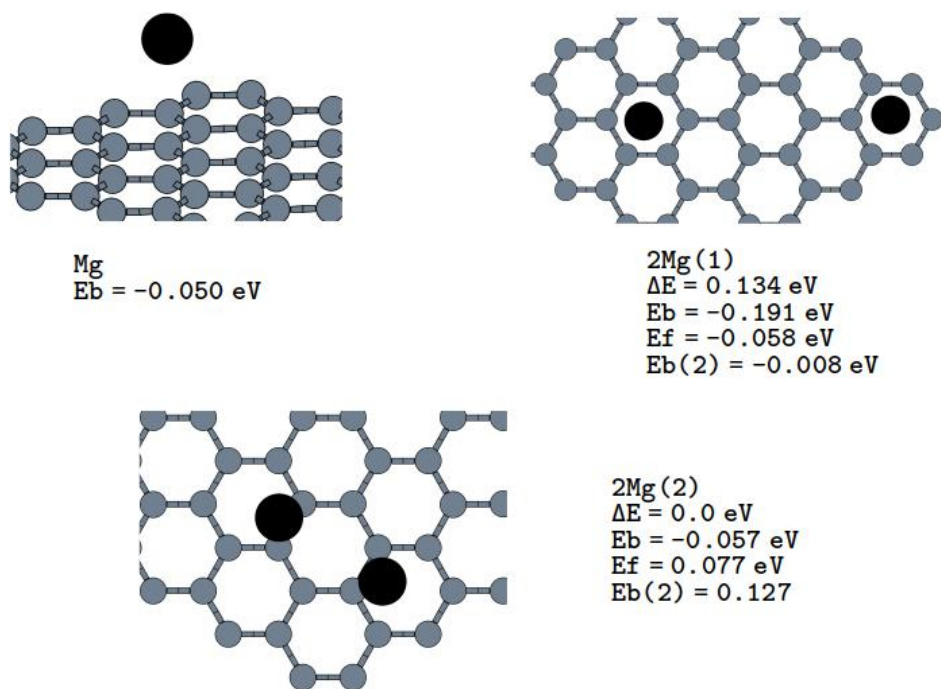


Figura 10: Interacción magnesio-grafeno

Como se pudo intuir analizando la energía de enlace del dímero de magnesio, este no se adsorbe sobre la lámina, de hecho, tiene una energía de enlace ligeramente negativa, lo que significa que tendríamos que aportar dicha cantidad para que alcanzase ese equilibrio local. Por el mismo motivo que en el caso de la interacción $Mg - Mg$, la interacción $Mg - C$ es débil, ya que la capa completa $3s^2$ del magnesio desfavorece la transferencia de carga a la lámina.

3.1.4. Circonio

En cuanto al circonio, podemos observar en la Figura 11 los resultados tras relajar el sistema partiendo de diferentes geometrías

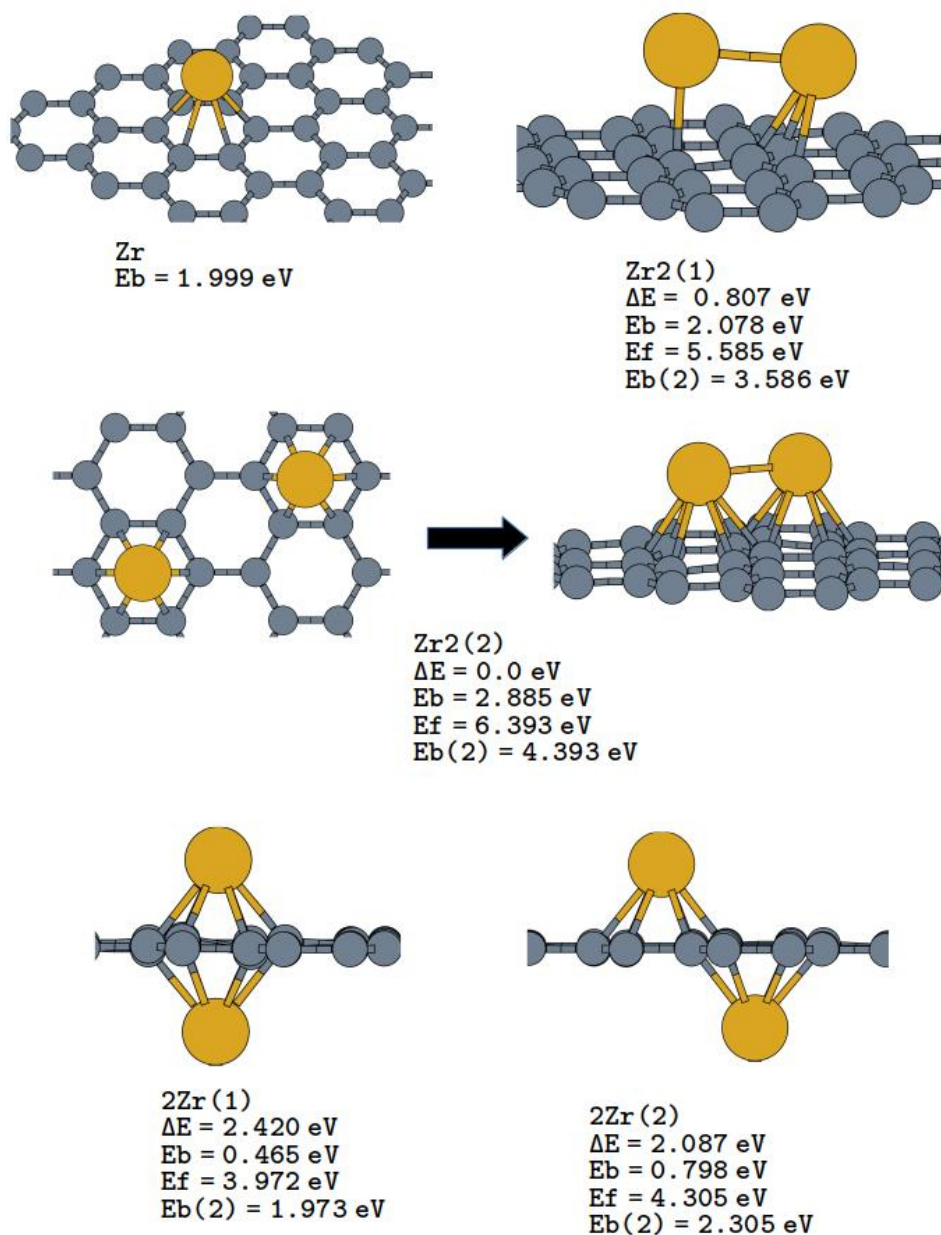


Figura 11: Interacción circonio-grafeno

En primer lugar, cabe destacar que la $E_b(Zr)$ es de 1.999 eV , es decir, poco más de la mitad de la interacción $Zr - Zr$ en el caso del dímero gaseoso aislado. Esto indica, como veremos a continuación, que los átomos de circonio tienden a unirse.

Debido a la fortaleza de la interacción $Zr - Zr$, observamos que de manera espontánea átomos que se encuentran en posiciones alejadas relajan hasta alcanzar configuraciones con los átomos unidos, como se ve en el caso $Zr_2(2)$, en donde se alcanza la configuración más estable. Esto hace que sea muy difícil encontrar configuraciones con los átomos separados ya que, por ejemplo, en el caso de la primera imagen de $Zr_2(2)$, no existe una

barrera de energía que permita que la configuración inicial sea un mínimo local, de ahí que relajen automáticamente hasta juntarse. Numéricamente, observamos que la E_f de cualquiera de las configuraciones es mucho mayor que $2 \cdot E_b(Zr)$, al contrario que en los tres casos anteriores, lo que justifica la tendencia a unirse de los átomos de circonio.

Cuando situamos los átomos en lados distintos de la lámina, estamos rompiendo el enlace $Zr - Zr$, por ello la estabilidad decrece en más de 2 eV . Además, la interacción en el caso de los átomos situados en lados opuestos es repulsiva, ya que $2Zr(2)$ es más estable que $2Zr(1)$.

3.1.5. Cobre

La Figura 12 contiene las geometrías relajadas del cobre

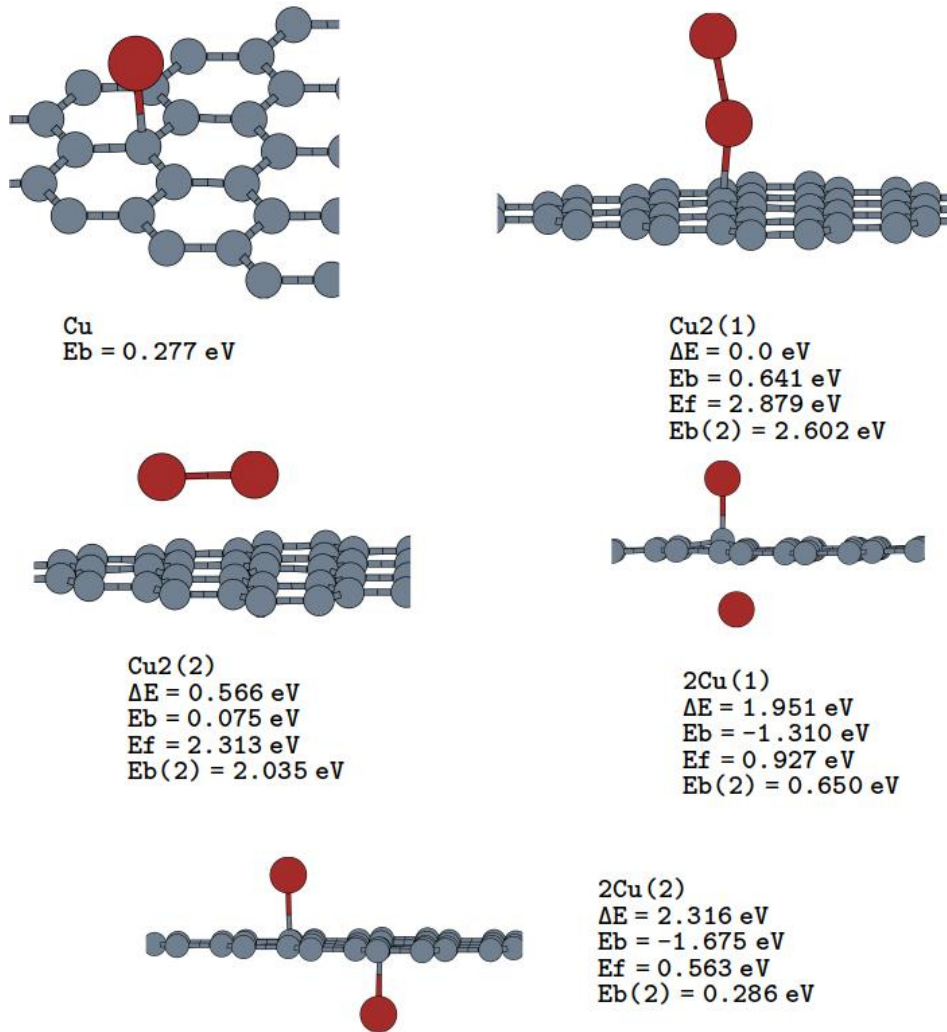


Figura 12: Interacción cobre-grafeno

Notemos que la $E_b(Cu)$ es muy pequeña, de tan solo 0.27 eV , por lo que se deduce que la interacción $Cu - C$ es intrínsecamente bastante débil, luego el cobre tiene dificultades para adsorberse sobre la lámina.

Al ser la interacción del cobre con la lámina notablemente más pequeña que la interacción entre átomos de cobre (ver Tabla 1), tenemos que esta segunda será la predominante. Esto se puede observar en las configuraciones $Cu_2(1)$ y $Cu_2(2)$, donde los átomos de cobre tratan de unirse y la energía de interacción con la lámina sigue siendo muy pequeña. Vemos también que hay una cierta tendencia a formar agregados en $3D$, donde uno de los átomos se une únicamente al otro cobre, sin interaccionar con la lámina. Curiosamente, de esta manera la interacción $Cu - C$ se ve reforzada, al contrario que en el caso en el que los dos átomos de cobre se unen en paralelo a la lámina. Es importante destacar que, al igual que el caso del circonio, se han probado configuraciones con los átomos de cobre alejados y la relajación espontáneamente los lleva a juntarse. Estos resultados tienen justificación numérica, ya que la E_f de las geometrías $Cu_2(1)$ y $Cu_2(2)$ es mayor que el doble de $E_b(Cu)$, al igual que ocurre con el circonio.

Cuando se colocan los dos átomos en lados opuestos de la lámina, vuelve a ocurrir que el romper el enlace entre ellos supone un elevado coste energético (de aproximadamente 2 eV). En este tipo de configuración, se observa una tendencia atractiva a colocarse enfrentados, ya que la energía en el caso $2Cu(1)$ es mayor que en $2Cu(2)$.

3.1.6. Rutenio

En cuanto al rutenio, la Figura 13 recoge los resultados de los diferentes cálculos programados y que interpretaremos a continuación.

En primer lugar, la $E_b(Ru)$ es bastante menor que la energía de enlace del dímero aislado, por lo que tenderán a juntarse en la lámina.

Al igual que ocurre en el caso del cobre, una vez los dos átomos de rutenio se han enlazado, interaccionan con intensidades relativamente débiles con la lámina (energías menores de 1 eV). En el caso de la configuración $2Ru(1)$, se tiene que es en torno a 1.4 eV menos estable que la $Ru_2(2)$ debido a la ruptura del enlace $Ru - Ru$ pero, a diferencia de lo que ocurría en el caso del circonio, existe una pequeña barrera de energía, lo que hace que esta configuración sea localmente estable.

Cuando situamos los dos átomos en distintos lados de la lámina, hay una ligera tendencia a la repulsión, ya que la configuración $2Ru(3)$ es más estable que la $2Ru(2)$.

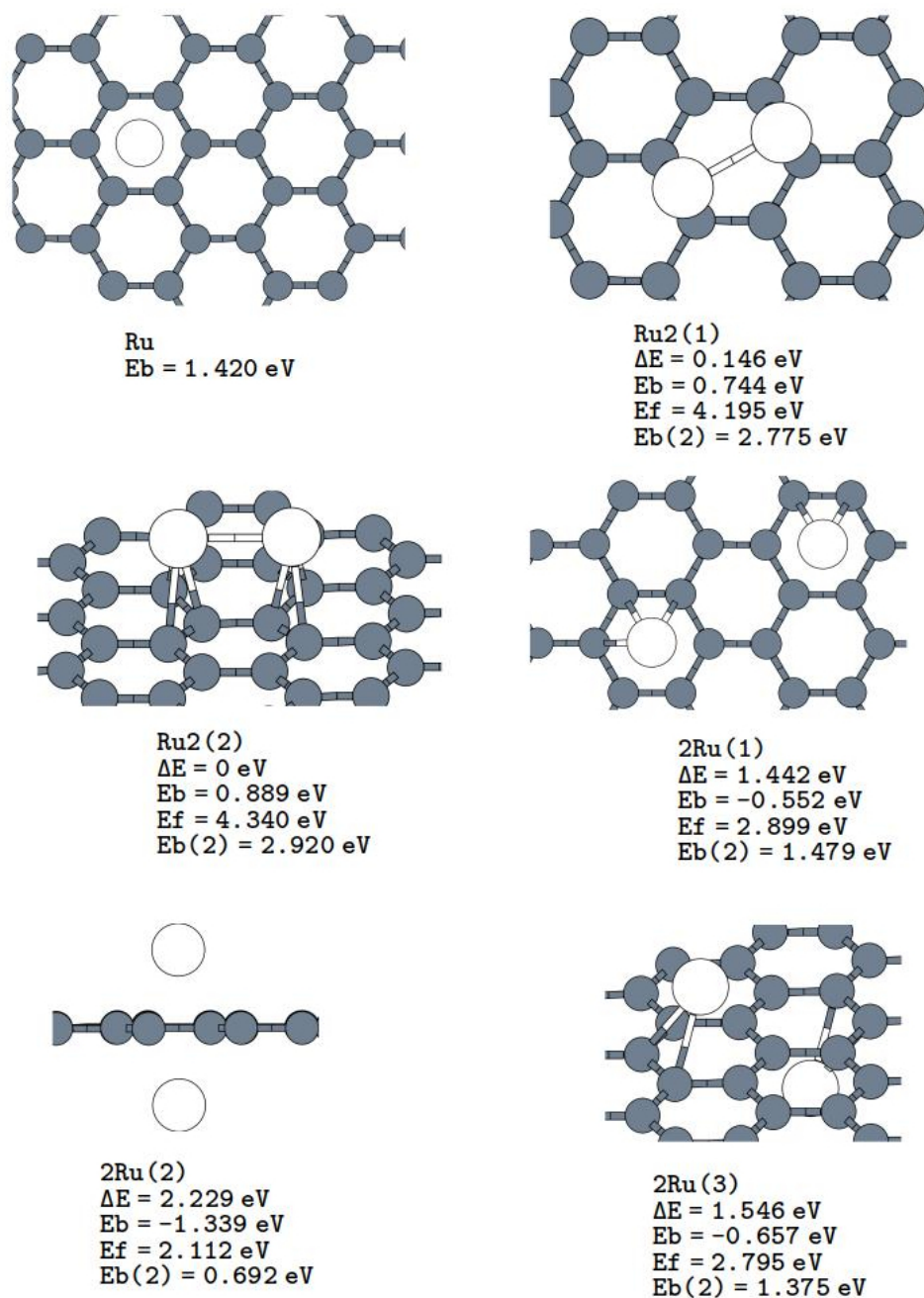


Figura 13: Interacción rutenio-grafeno

3.2. Distribución de cargas.

En este apartado vamos a reincidir en el estudio de la interacción entre los metales y la lámina, pero esta vez desde el punto de vista de la distribución de los electrones en el enlace. Antes de nada, definimos la densidad inducida de carga como

$$\rho_{ind}(r) = \rho(metal + grafeno) - \rho(metal) - \rho(grafeno),$$

que es el resultado de la redistribución espacial de carga al adsorberse el metal sobre la lámina.

Las cargas de Bader se definen a su vez como la carga neta en la región espacial de cada átomo.

Una vez dadas estas definiciones, para cada metal mostraremos dos imágenes, en la primera aparecerán las densidades inducidas de carga y en la segunda, las cargas de Bader.

3.2.1. Litio

Para el litio, se tiene lo siguiente

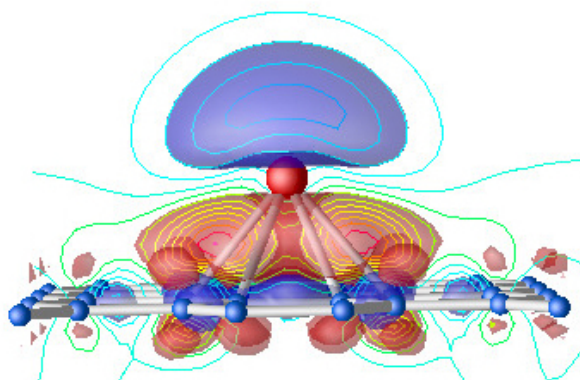


Figura 14: Densidad inducida de carga para el litio.

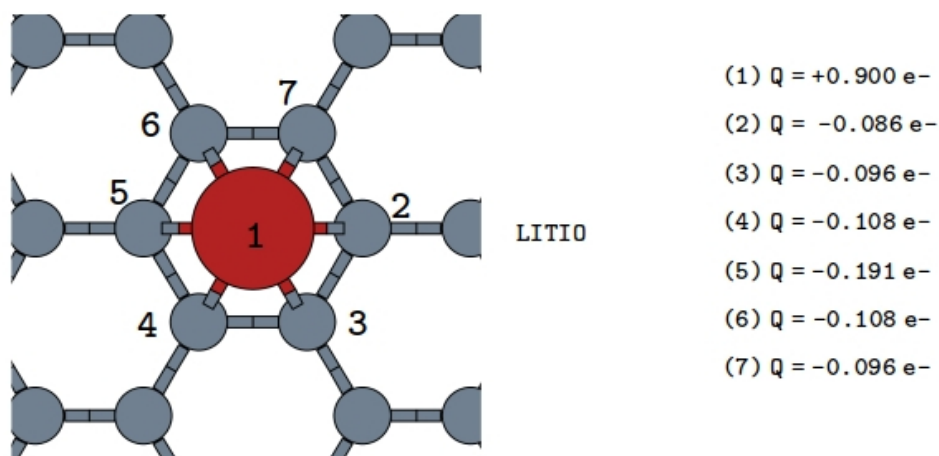


Figura 15: Cargas bader para el litio.

En este caso podemos observar que el litio tiene un enlace notablemente iónico con la lámina, ya que le cede casi $0.9 e^-$, cosa que podríamos esperar teniendo en cuenta que es un metal alcalino. Esta carga cedida se reparte entre los carbonos adyacentes.

En la Figura 14, la región de color azul corresponde a la cesión de carga desde el litio, mientras que la región roja corresponde a la donación de carga a la lámina.

3.2.2. Aluminio

En el caso del aluminio, se tiene

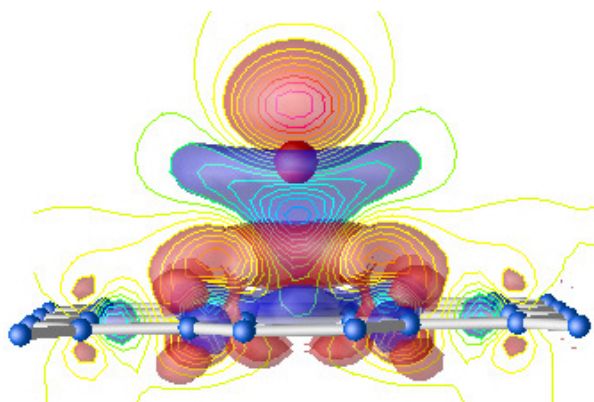


Figura 16: Densidad inducida de carga para el aluminio.

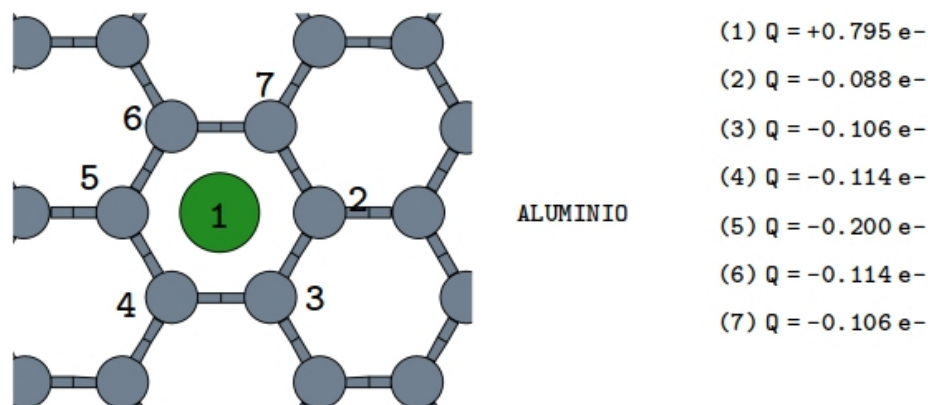


Figura 17: Cargas bader para el aluminio.

El aluminio, como vimos en la sección anterior, se enlaza con una energía algo menor que el litio, esto se ve reflejado en que cede en torno a $0.1 e^-$ menos que este. Además, se observa que la imagen de transferencia de carga es más compleja, esto se debe a que están involucrados los electrones p del aluminio.

3.2.3. Magnesio

En el caso del magnesio, se han realizado estudios sobre la transferencia de carga, obteniéndose valores casi nulos, de ahí que se haya decidido no incorporar los resultados por carecer de interés.

3.2.4. Circonio

Los resultados del circonio son los siguientes

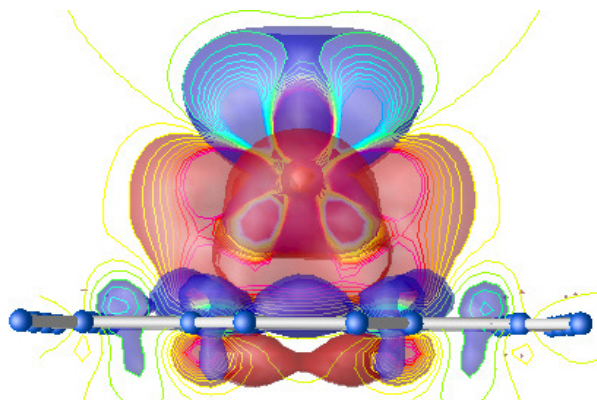


Figura 18: Densidad inducida de carga para el circonio.

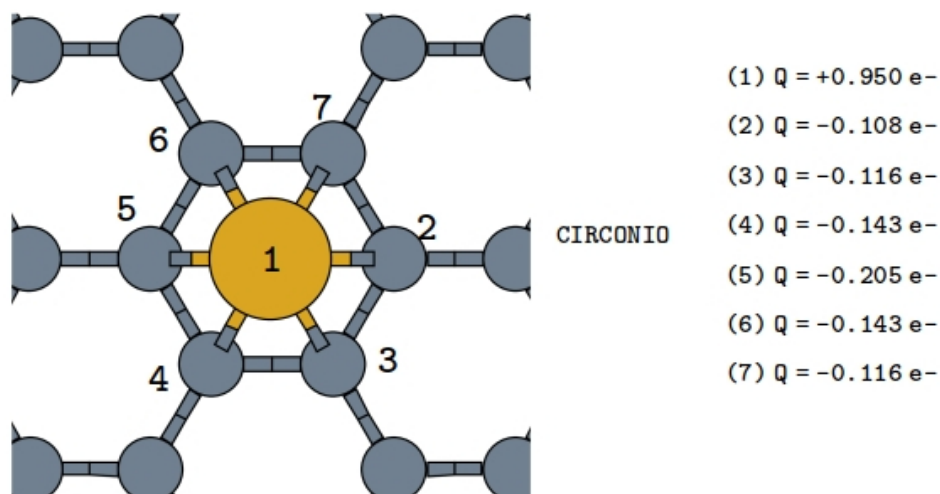


Figura 19: Cargas bader para el circonio.

La gráfica de la densidad de carga inducida muestra la existencia de hibridación, así como transferencia de carga de los electrones d del átomo de circonio a la lámina.

En la anterior sección pudimos comprobar como el circonio es el metal que se enlaza con mayor energía sobre la lámina. Esto lo corroboramos con los resultados de la Figura 19, en donde se observa que el átomo de circonio cede en torno a $0.95 e^-$ a la lámina, que se reparten casi en su totalidad entre los carbonos adyacentes, por lo que las diferencias de cargas inducidas son grandes, como se observa en la figura (18).

3.2.5. Cobre

En el caso del cobre, se tiene

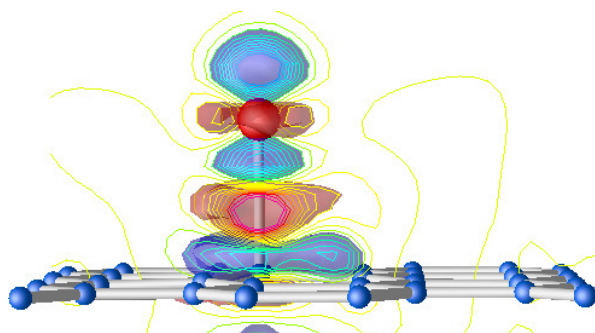


Figura 20: Densidad inducida de carga para el cobre.

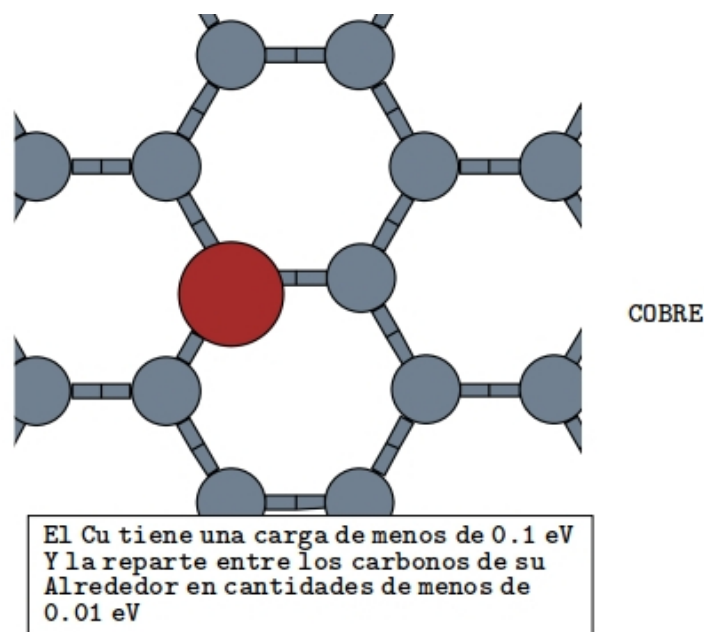


Figura 21: Cargas bader para el cobre.

Anteriormente vimos como el cobre apenas se enlazaba a la lámina, esto implica que

no hay casi intercambio de carga, por lo que el análisis de las cargas bader se hace casi imposible.

3.2.6. Rutenio

Por el último, los resultados obtenidos para el rutenio son

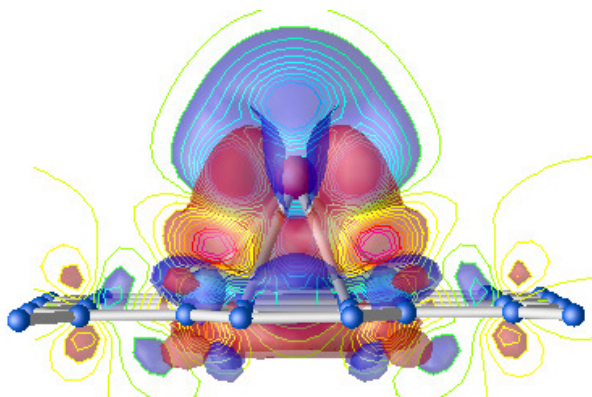


Figura 22: Densidad inducida de carga para el rutenio.

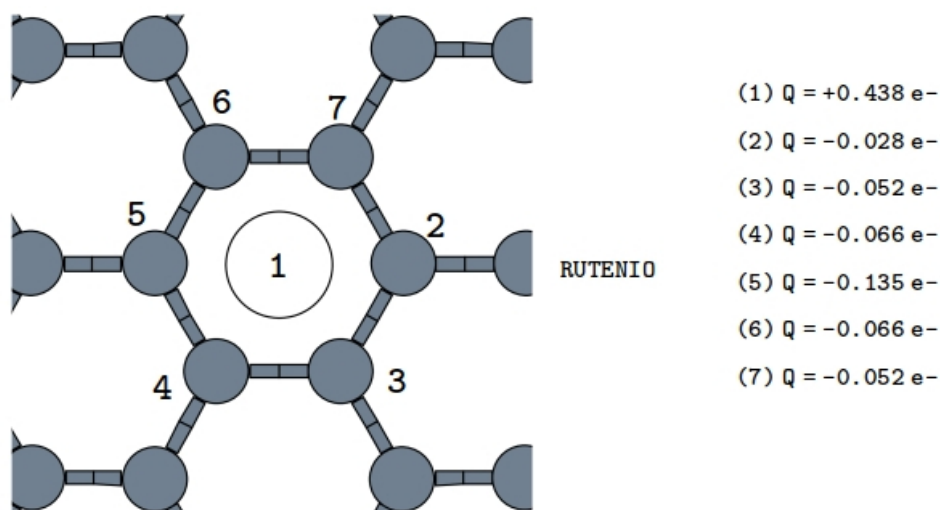


Figura 23: Cargas bader para el rutenio.

En la Figura 22 se observa una hibridación importante de los electrones de la capa d del átomo de rutenio con la lámina.

En la anterior sección vimos como el rutenio tenía una energía de enlace sobre la lámina muy similar a la del litio, en cambio, aquí podemos observar que el tipo de enlace es mucho menos iónico, ya que el átomo de rutenio apenas cede $0.5 e^-$ a la lámina.

3.3. Densidades de estados.

En esta sección presentamos los resultados del análisis de la estructura electrónica del sistema *metal + grafeno* a través de la densidad de estados electrónicos (numero de estados por unidad de energía), lo cual nos dará otra visión acerca de la fortaleza y tipo de enlace que tiene lugar.

Comenzamos mostrando las densidades de estados del litio

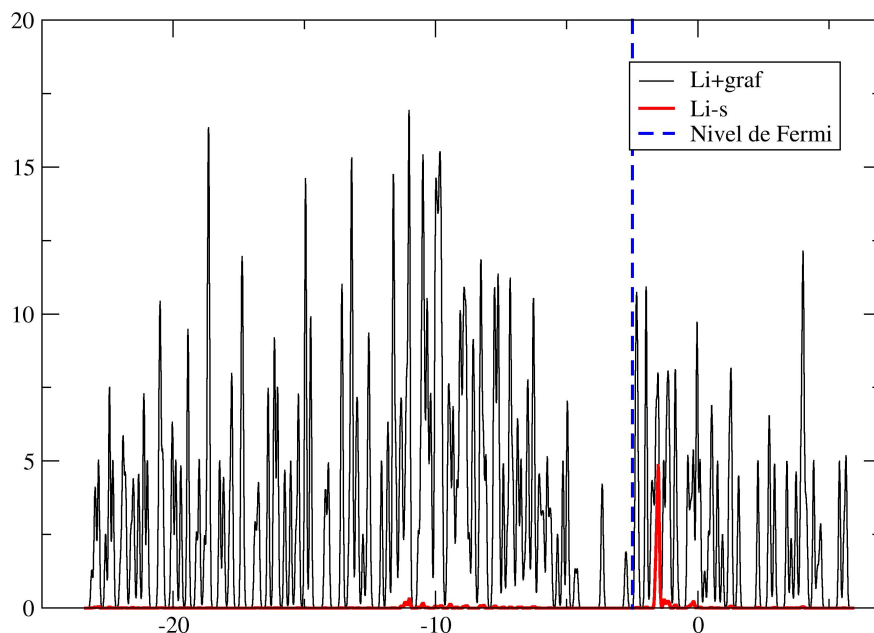


Figura 24: Densidades de estados del litio.

Aquí se observa que el estado $2s$ del átomo de litio se encuentra a energías relativamente altas, por lo que su electrón de valencia se transfiere a la lámina de grafeno, ocupando el estado LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) de la lámina. En la gráfica, este es el orbital donde se localiza ahora el nivel de Fermi, justo al comienzo de la banda de conducción del grafeno.

En el caso del aluminio se tiene

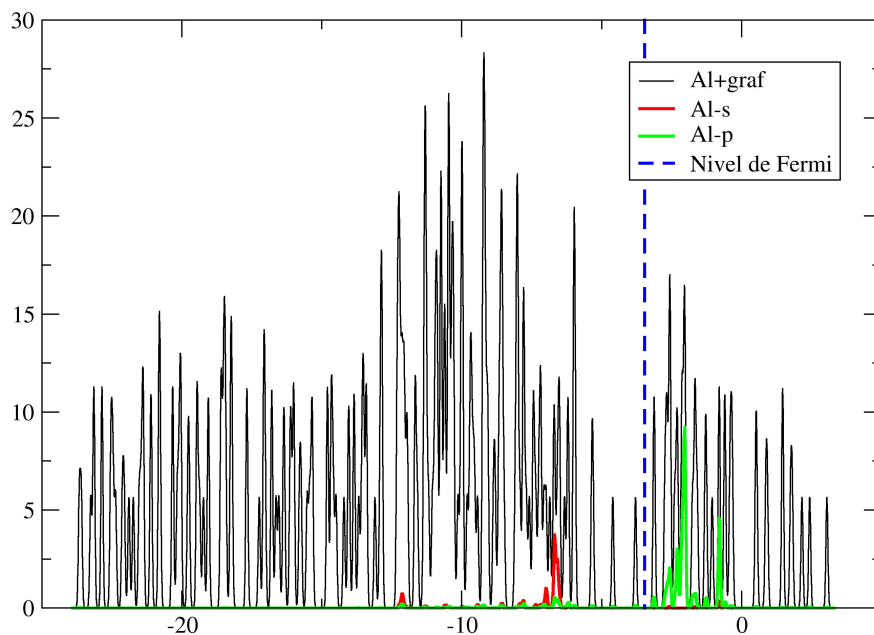


Figura 25: Densidades de estados del aluminio.

Notemos que el estado $3s$ del átomo de aluminio está situado por debajo del nivel de Fermi, luego sus dos electrones permanecen ligados a él. No es así en el caso del estado $3p$, ya que, al igual que ocurre con el litio, cede el electrón de valencia a la lámina, por estar a energías superiores al nivel de Fermi.

El magnesio se comporta de forma diferente, como veremos a continuación

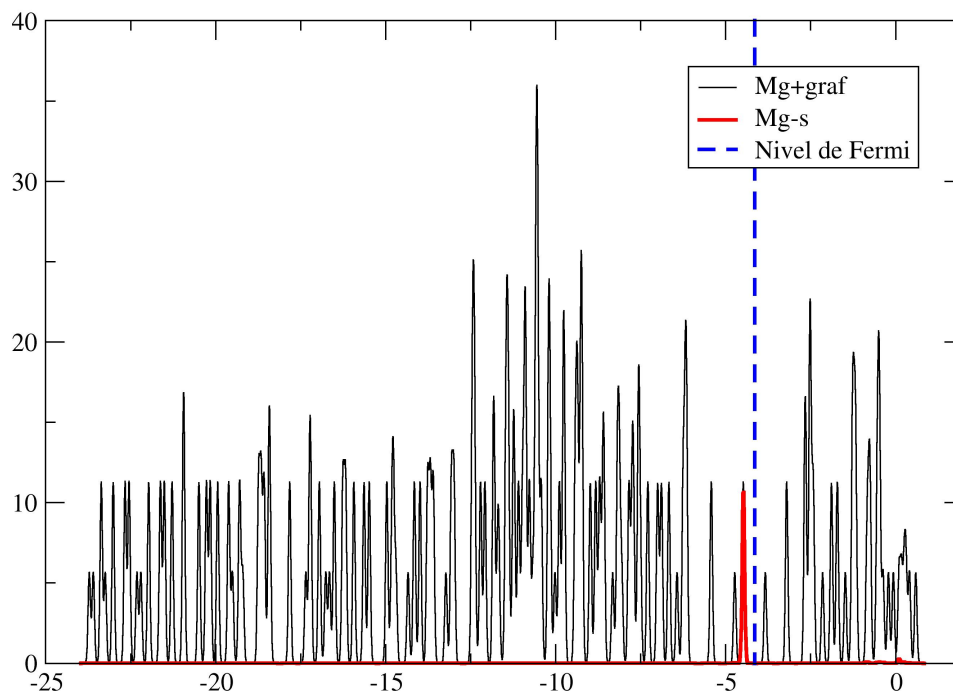


Figura 26: Densidades de estados del magnesio.

Observamos que el nivel $3s$ del átomo de magnesio se encuentra por debajo del nivel de Fermi, lo que nos indica que no va a haber interacción entre los electrones de valencia del magnesio y la lámina. Esto corrobora todo lo que hemos estado exponiendo anteriormente, es decir, que el magnesio no interacciona con la lámina de grafeno.

Es importante mencionar que cuanto más se ensanche la distribución de estados proyectados del átomo adsorbido, más fuerte es la interacción de este con la lámina de grafeno. En los tres casos que hemos analizado hasta el momento no se observa un gran ensanchamiento en la distribución de los estados, lo que corrobora los resultados mostrados en la anterior sección, donde las energías de enlace de estos átomos con la lámina no superaban los 1.5 eV . No obstante, veremos como esto cambia con dos de los tres metales restantes.

En el caso del circonio, se tiene

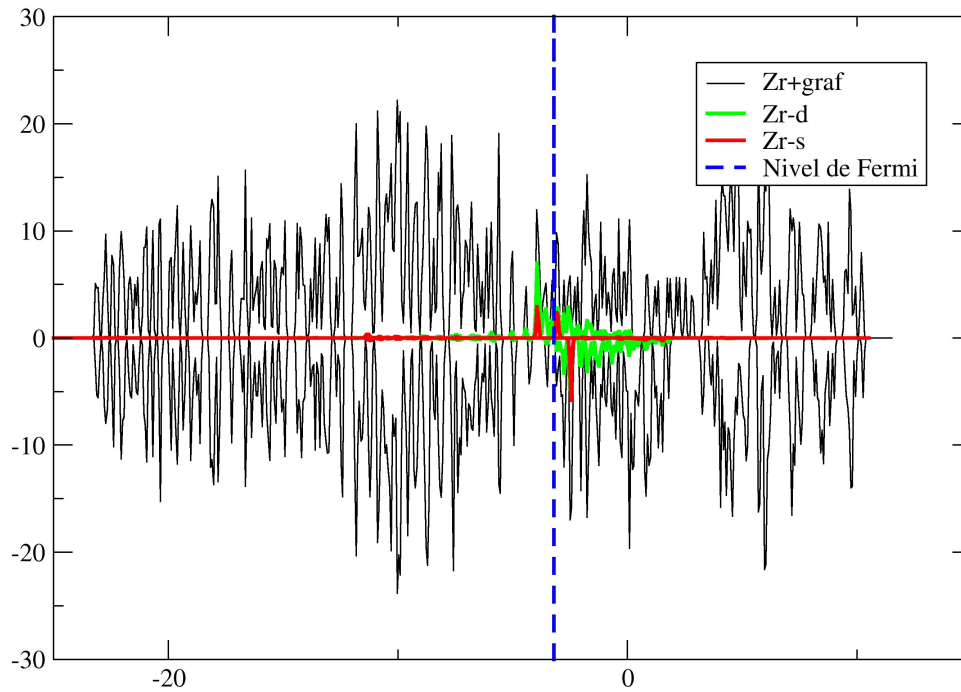


Figura 27: Densidades de estados del circonio.

Lo primero que hay que mencionar es que la falta de simetría entre la mitad positiva y la mitad negativa evidencia la existencia de polarización de espín, es decir, que una vez relajado el sistema, el momento magnético de espín es no nulo.

Otro aspecto a señalar es lo amplios que son las distribuciones de estados proyectados, hasta el punto de que hay parte que está por debajo del nivel de Fermi y parte por encima. Esto nos da una idea de la intensidad con la que el circonio reacciona con la lámina, como pudimos comprobar anteriormente.

El cobre, como veremos, tiene más similitudes con los tres primeros metales que con el circonio

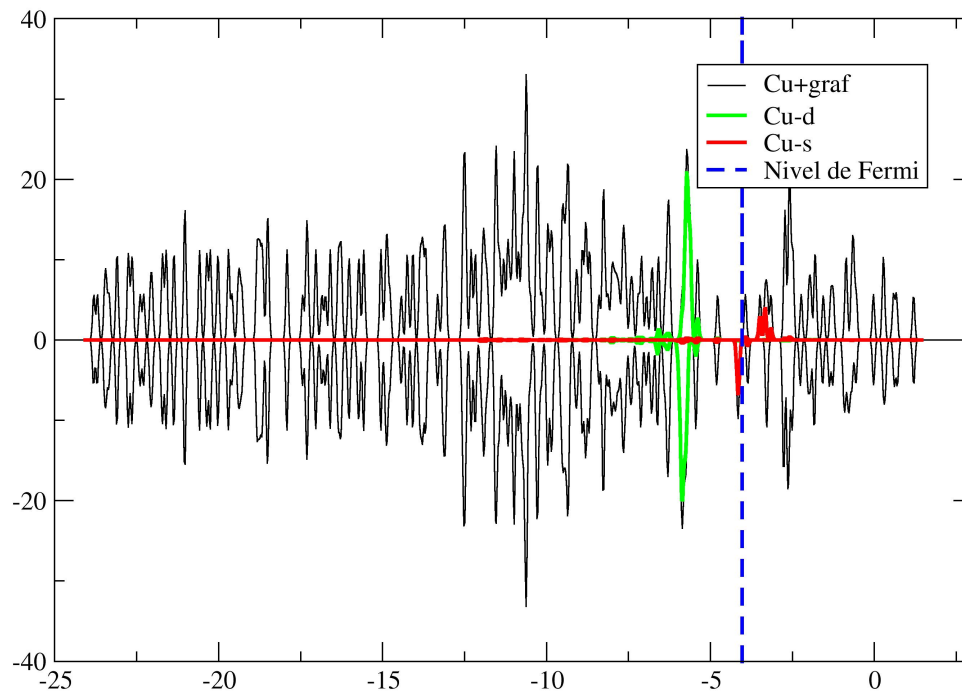


Figura 28: Densidades de estados del cobre.

Observamos que el nivel $3d$ se encuentra a energías inferiores a la del nivel de Fermi, por lo que estos electrones no van a interactuar con la lámina. Esto es algo que cabría esperar, dado que el cobre tiene esa capa llena. En cambio, el estado $4s$ se encuentra por encima del nivel de Fermi en energía, por lo que ese electrón se cederá a la lámina.

Notemos que las proyecciones son muy estrechas, dando cuenta de lo débilmente enlazado que está el cobre sobre la lámina, como ya vimos.

Por último, mencionar que hay bastante simetría, exceptuando el nivel $4s$, por lo que cabría esperar un espín no nulo pero de valor no muy elevado.

Por último, mostramos los resultados del rutenio

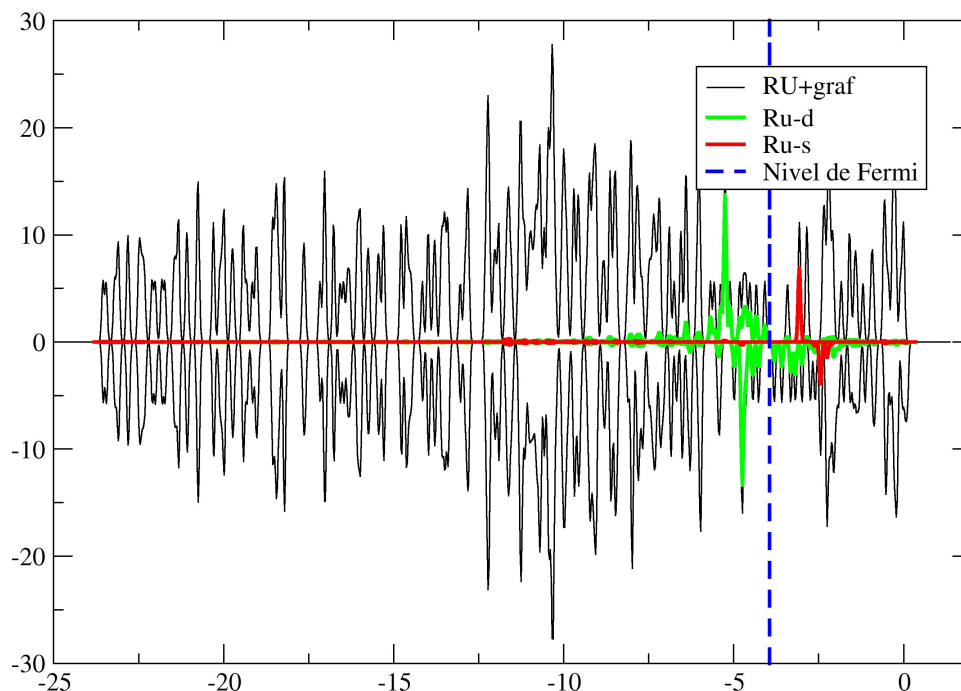


Figura 29: Densidades de estados del rutenio.

La falta de simetría vuelve a evidenciar la presencia de momento magnético de espín no nulo.

Observamos que las distribuciones son muy anchas, sin embargo, gran parte del nivel $4d$ se encuentra por debajo del nivel de Fermi, por lo que deducimos que la interacción con la lámina no es tan intensa como en el caso del circonio.

3.4. Interacción entre metal, hidrógeno y lámina.

En esta sección vamos a estudiar como afecta la presencia de los distintos metales antes estudiados a la adsorción del hidrógeno disociado sobre la lámina. Para ello, compararemos diferentes configuraciones para el hidrógeno con y sin la presencia del metal, y compararemos las energías de enlace del hidrógeno sobre la lámina. Aunque se han probado multitud de combinaciones, a la hora de formalizar los resultados se han escogido las más relevantes.

En los resultados que iremos mostrando nos aparecerán diferentes energías, cada una

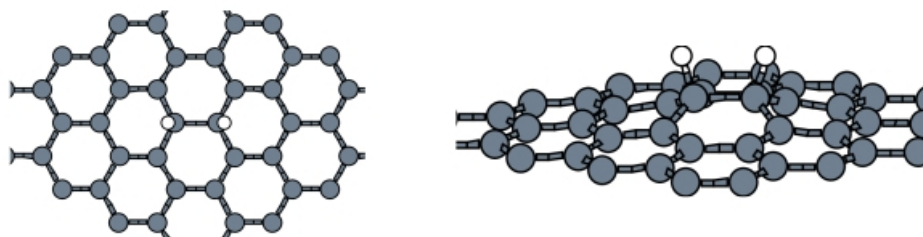
de las cuales con un significado que expondremos a continuación.

1. ΔE : al igual que en las secciones anteriores, es la diferencia de energía con respecto al isómero más estable.
2. E_b : la hemos empleado también con anterioridad, es la energía de enlace del hidrógeno molecular sobre la lámina de grafeno, ya sea con la presencia del metal o sin ella.
3. E_{diff} : este nuevo dato es la diferencia de energía entre $E_b(H_2)$ en la lámina de grafeno limpia y $E_b(H_2)$ en la lámina de grafeno dopado con metal, ambos casos con la misma configuración (*orto*, *meta*, *para*). Si es positiva, significa que la presencia del metal favorece la disociación del hidrógeno molecular.

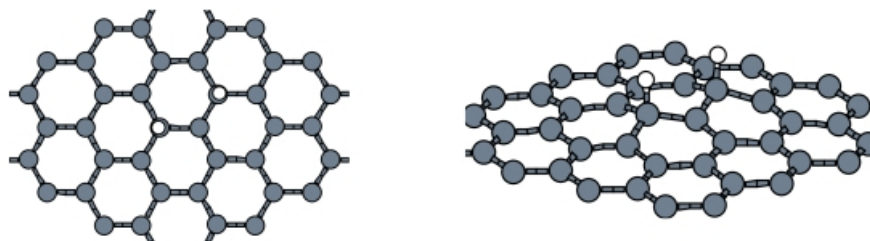
3.4.1. Hidrógeno sobre grafeno sin dopar

Como comentamos en la parte teórica, las configuraciones fundamentales en las que el hidrógeno disociado se puede adsorber sobre la lámina son la *orto*, *meta* y *para*. Nosotros, además, hemos considerado configuraciones del tipo de las anteriores pero con un hidrógeno a cada lado de la lámina que, por lo general, son energéticamente más favorables, ya que facilitan el cambio de hibridación de los carbonos de sp^2 a sp^3 . Las diferentes configuraciones estudiadas y sus energías de enlace son las que se muestran en la Figura 30.

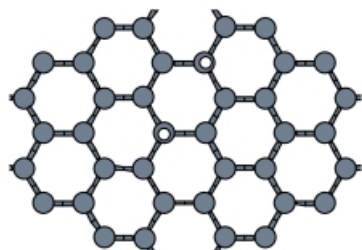
Es fundamental observar como cambia la disposición de los carbonos en la lámina una vez se ha relajado la estructura, en las figuras de la derecha de las configuraciones *orto* y *meta* se puede apreciar como los átomos de carbono enlazados con los de hidrógeno se levantan en su afán de alcanzar la hibridación sp^3 . A partir de esto, se pueden explicar multitud de los resultados obtenidos. Por ejemplo, la configuración *meta* es muy inestable, esto es porque al levantarse los dos carbonos enlazados a los hidrógenos, impiden que el carbono intermedio alcance el nuevo estadio de hibridación, perjudicando la estabilidad. En cambio, cuando consideramos la configuración *orto up-down*, estamos favoreciendo este cambio en la hibridación de los carbonos, ya que debido a esta disposición, logramos que uno se levante y el adyacente se hunda, lo cual propicia dicho proceso y, por tanto, aumenta la estabilidad.



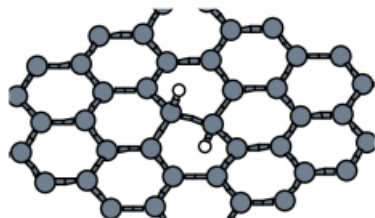
Orto:
Eb(H2) = -1.9958 eV



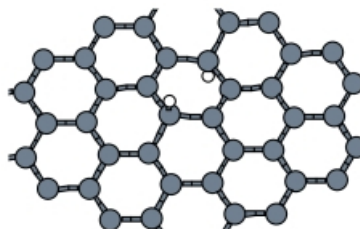
Meta:
Eb(H2) = -3.1368 eV



Para:
Eb(H2) = -1.8575 eV



Orto up-down:
Eb(H2) = -1.4428 eV



Para up-down:
Eb(H2) = -2.0533 eV

Figura 30: Configuraciones del hidrógeno sobre la lámina sin dopar.

3.4.2. Hidrógeno sobre grafeno dopado con litio

Los resultados obtenidos dopando la lámina con litio se muestran en la Figura 31

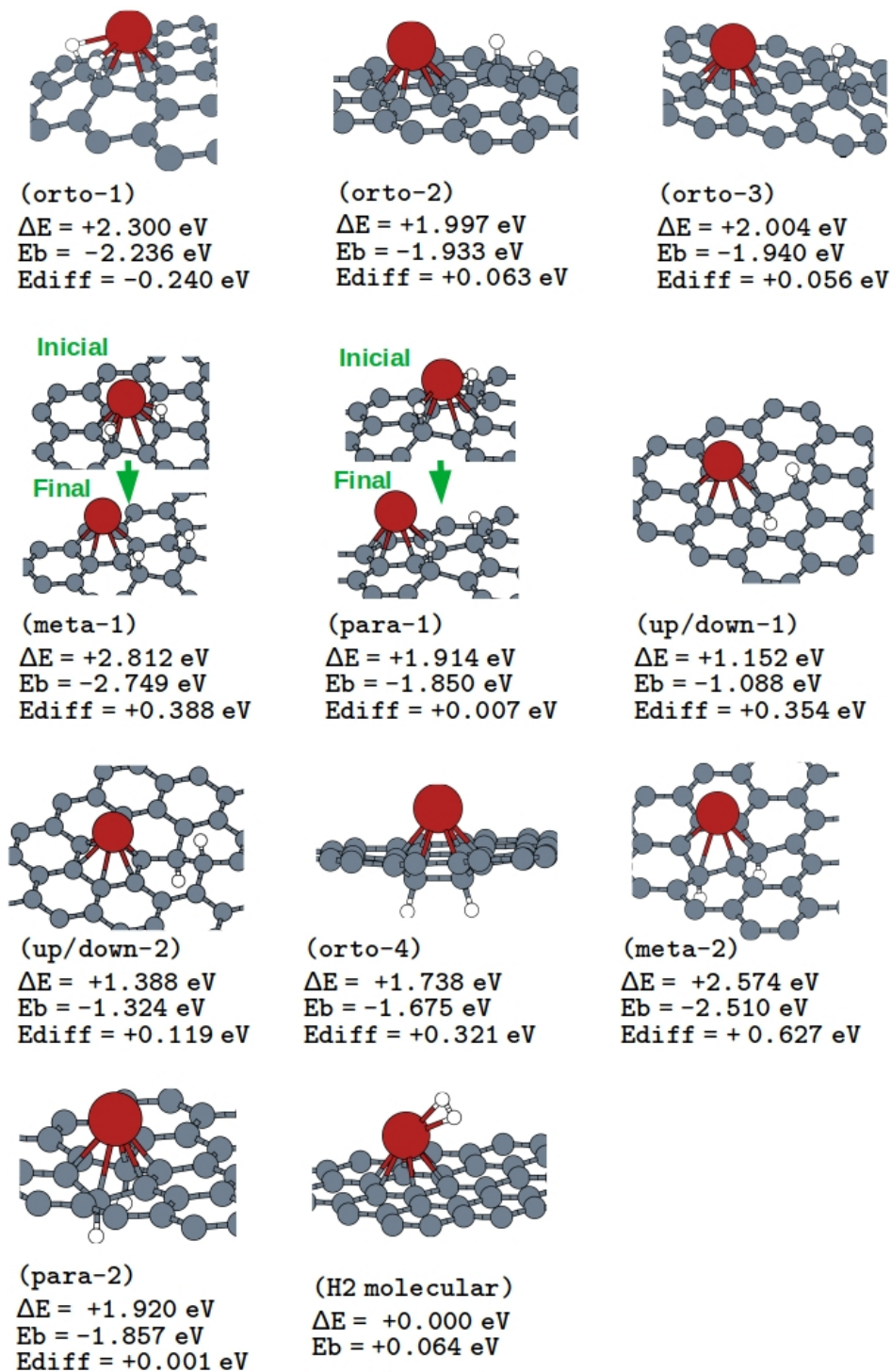


Figura 31: Hidrógeno sobre grafeno dopado con litio.

En la configuración *orto-1* se observa que el hidrógeno sigue enlazado al carbono a pesar de tener el átomo de litio al lado. En esta geometría la presencia del litio es incluso desfavorable, ya que la E_{diff} es negativa.

En las configuraciones *orto-2* y *orto-3*, la coadsorción de los dos átomos de hidrógeno en presencia del litio es bastante indiferente.

Son interesantes los casos *meta-1* y *meta-2*, donde vemos que si se intenta forzar el enlace $H - Li$, no solo no se logra, si no que el litio es repelido hacia otro hexágono. Esto se debe al hecho de que el litio dona su electrón de valencia a la lámina, por lo que alcanza una configuración de gas noble que le impide enlazarse con el hidrógeno directamente.

La configuración *up/down-1* nos revela una respuesta notablemente favorable a la presencia del átomo de litio cuando este se encuentra en el hexágono vecino. Es importante mencionar que, como acabamos de ver, la configuración *orto up-down* es la más estable para el hidrógeno, por lo que estamos obteniendo una respuesta favorable partiendo de la situación más estable.

Al situar los dos átomos de hidrógeno en el lado contrario del átomo de litio, como en la geometría *orto-4*, se consigue aumentar notablemente la estabilidad. Recordemos que la configuración *orto* es la segunda más estable, por lo que este resultado tiene gran interés.

En el caso de *meta-2*, se tiene un aumento de la estabilidad mayor que en los otros casos, sin embargo, hay que percatarse de que la configuración *meta* del hidrógeno es muy inestable, por lo que partir de esa geometría es ir con desventaja y, a pesar de la mejora debida a la presencia del litio, estamos ante una situación bastante desfavorable energéticamente hablando.

Por último, la configuración *H2-molecular* muestra lo que se comentó antes, que debido a la cesión por parte del litio de su electrón de valencia no tiene tendencia a enlazarse con los hidrógenos.

3.4.3. Hidrógeno sobre grafeno dopado con aluminio

Cuando se dopa la lámina con aluminio se obtienen los resultados de la Figura 32, cuya interpretación se da a continuación.

Se observa una moderada influencia positiva por parte del aluminio en la geometría *orto-1*, y un incremento notable de la estabilidad en la *meta-1* pero, como dijimos antes, debido a que estamos partiendo del caso más desfavorable, esta mejora nos resulta insuficiente. El caso *para-1* muestra un comportamiento indiferente.

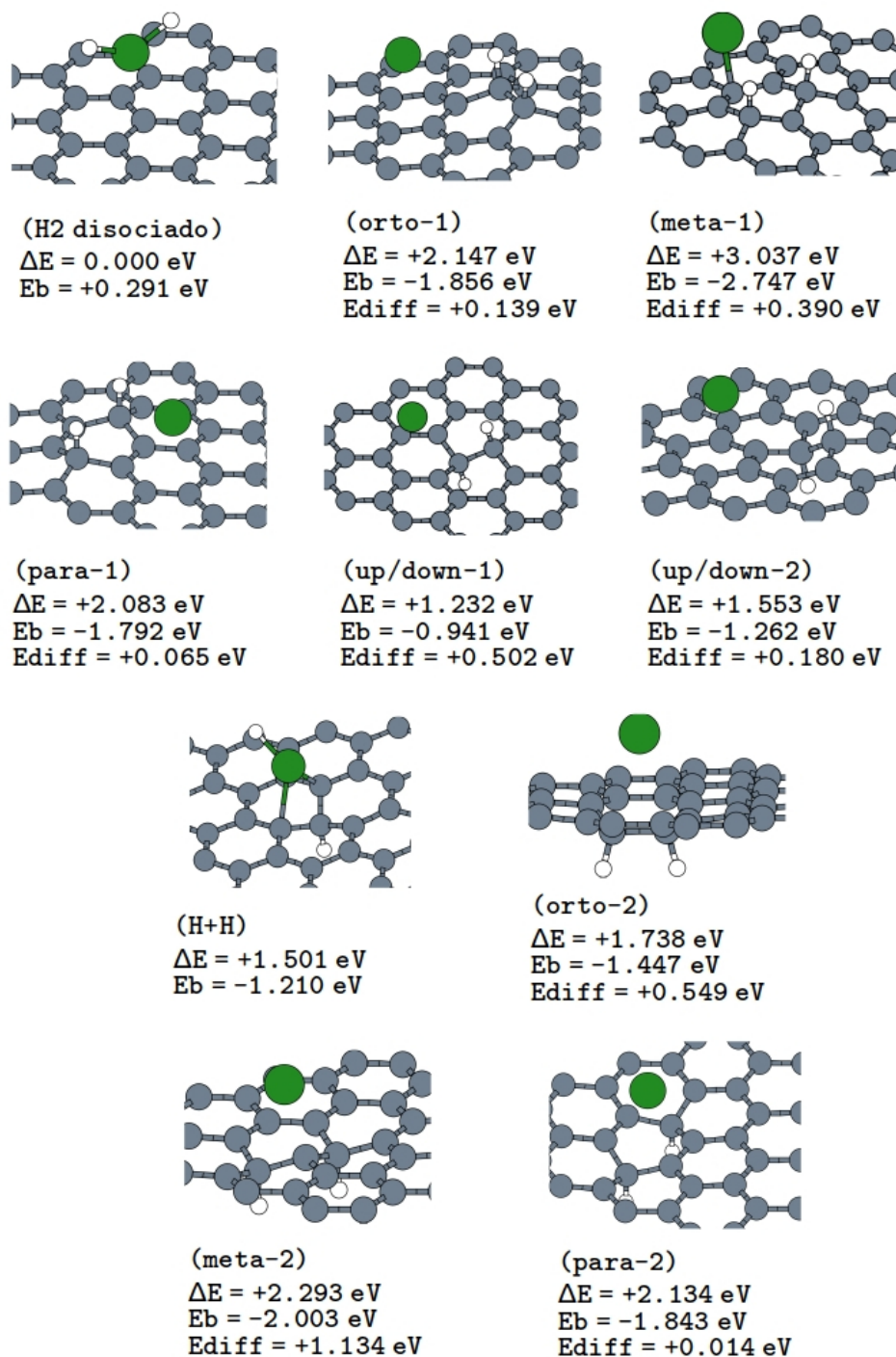


Figura 32: Hidrógeno sobre grafeno dopado con aluminio.

La estabilidad del *up/down-1* es, de nuevo, mucho mayor que la del hidrógeno sin tener el aluminio cerca, ya que E_{diff} es positiva y con un valor elevado. Además, nos percatamos de que esta influencia favorable disminuye con la distancia, ya que el caso

up/down-2 tiene una E_{diff} menor.

El caso *orto-2* es también muy positivo, ya que la estabilidad aumenta en gran medida al situar los átomos de hidrógeno en el lado contrario del aluminio, de hecho, esta mejora en la estabilidad es mayor que en caso del litio. Ocurre lo mismo con *meta-2*. La geometría *para-2* es, de nuevo, indiferente ante la presencia de aluminio.

Una característica importante del aluminio y que lo convierte en un metal de gran interés para estudiar este tipo de situaciones es que los enlaces $H - Al$ no son muy fuertes, por lo que no tiende a capturar los hidrógenos y les permite repartirse por la lámina.

3.4.4. Hidrógeno sobre grafeno dopado con magnesio

Los resultados relativos a la lámina dopada con magnesio son

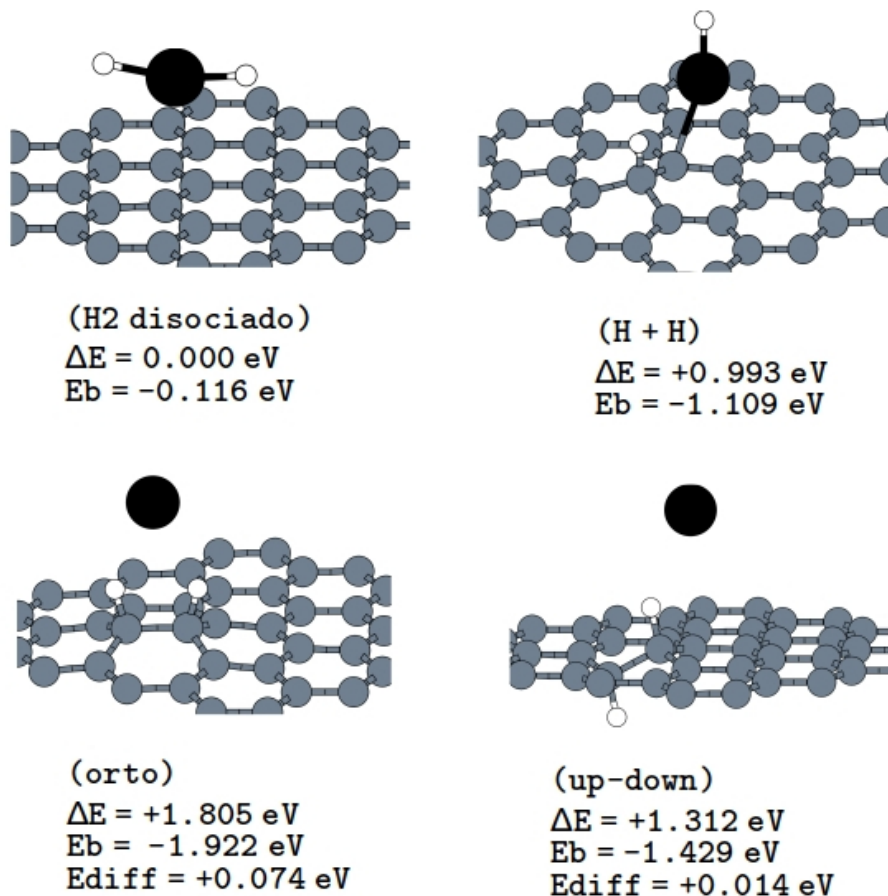


Figura 33: Hidrógeno sobre grafeno dopado con magnesio.

Al igual que ocurría cuando estudiábamos la adsorción del magnesio sobre la lámina,

en este tipo de experimentos el magnesio apenas muestra reactividad, por lo que nos es necesario mostrar un gran número de configuraciones, ya que en la gran mayoría de los casos los resultados obtenidos son indiferentes o, como en el caso *H2 disociado*, inestables (por tener E_b negativa). Se observa una ligera tendencia del magnesio a enlazarse con el hidrógeno, ya que la configuración *H+H* es algo más estable que la *orto*.

3.4.5. Hidrógeno sobre grafeno dopado con circonio

Cuando dopamos la lámina con circonio, obtenemos los siguientes resultados

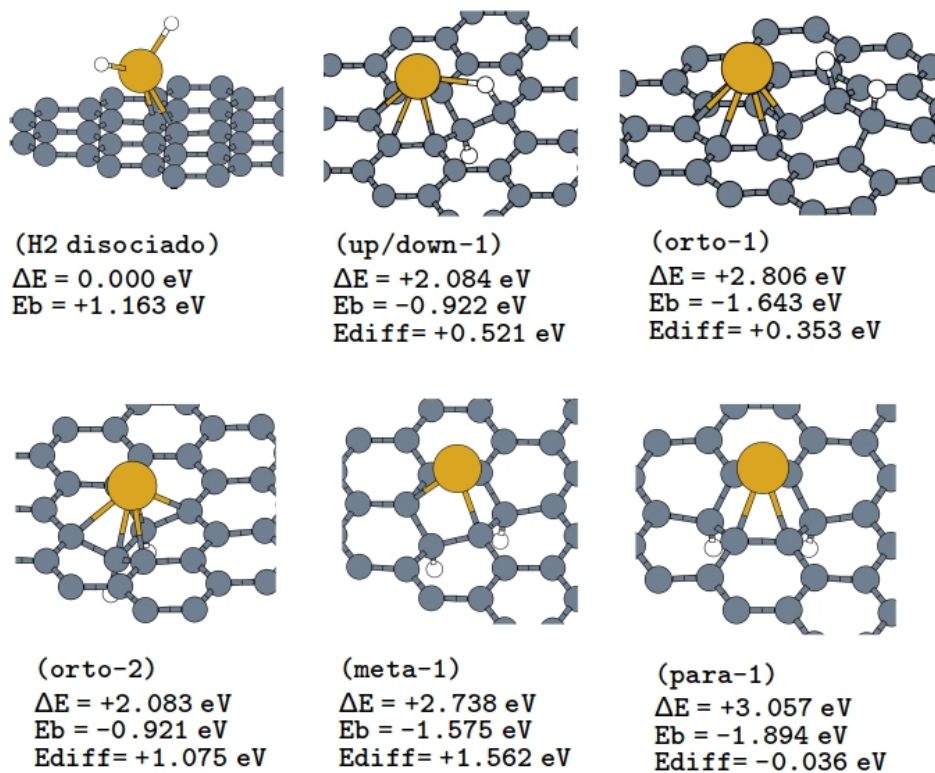


Figura 34: Hidrógeno sobre grafeno dopado con circonio.

Lo primero que observamos es que la presencia del circonio resulta muy beneficiosa de cara a incrementar la estabilidad del sistema, ya que casi todas las geometrías aumentan su energía en, al menos, 0.3 eV . Sin embargo, hay que tener en cuenta los experimentos que realizamos anteriormente con el circonio y la lámina, recordemos que en ellos pudimos comprobar la notable tendencia del circonio a clusterizar, esto implica, como podemos observar en la geometría *H2-disociado*, que el circonio también es proclive a enlazarse con los átomos de hidrógeno e impedir que se adsorban sobre la lámina (notemos que dicha geometría es, con diferencia, la más estable). No obstante, cuando la configuración inicial tiene los enlaces *H-C* bien formados, aunque el circonio inter-

acciona con mucha intensidad con el hidrógeno, hay una barrera de energía apreciable para extraer el hidrógeno de la lámina, como podemos deducir de las configuraciones *up/down-1* y *orto-1*.

La geometría *orto-2* es muy interesante, ya que al situar los átomos de hidrógeno al otro lado de la lámina, impedimos que se enlacen con el circonio, pero al mismo tiempo, la presencia de este aumenta la estabilidad en más de 1 eV, lo cual es bastante teniendo en cuenta que la *orto* es la segunda configuración más estable del hidrógeno sobre el grafeno.

Una vez más, se cumple que los átomos de hidrógeno en posición *meta* mejoran en gran medida cuando se incorpora un metal a la lámina, aun así, su estabilidad sigue estando más de 0.5 eV por detrás de la *orto-2*.

Al igual que pasa para los otros metales, los hidrógenos en posición *para* no reaccionan apenas cuando se enlaza un metal sobre la lámina.

3.4.6. Hidrógeno sobre grafeno dopado con cobre

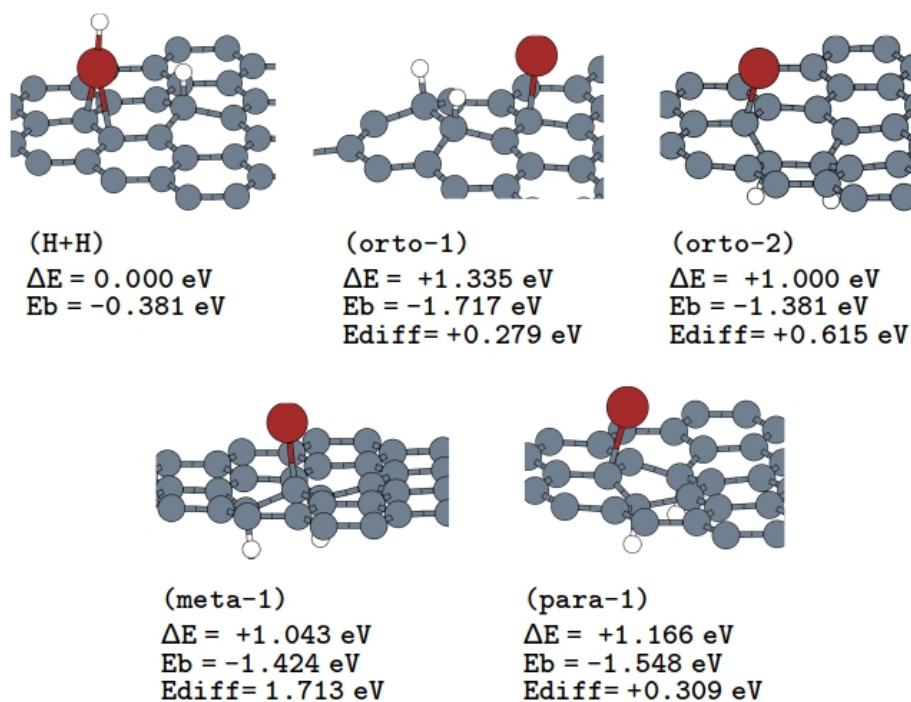


Figura 35: Hidrógeno sobre grafeno dopado con cobre.

En la línea de lo que ocurriría en los experimentos sobre la interacción del cobre con el grafeno, se tiene que el cobre reacciona con menos intensidad con los elementos que lo rodean. Se observa, para empezar, que no tiende a enlazarse con los dos hidrógenos y

a disociarlos, como hace el circonio, si no que simplemente se enlaza con uno y el otro lo deja sobre la lámina (ver $H+H$), sin embargo, esta estructura no es estable pues su energía de enlace es negativa.

En la configuración *orto-1* observamos una interacción favorable, aunque no muy fuerte. Cuando situamos los hidrógenos en el lado contrario de la lámina, como en *orto-2*, la estabilidad aumenta más del doble del caso anterior, aunque no tanto como con el circonio.

Un resultado importante es que la configuración *meta-1* aumenta la estabilidad con el cobre más que con ningún otro metal. Esto hace que, puesto que las mejoras para las otras configuraciones no son muy elevadas, la estabilidad de la *meta* pasa a ser comparable a las demás, no como con los otros metales.

Finalmente, la configuración *para-1* mejora más de $0.3 eV$, al contrario de lo que venimos viendo hasta ahora, pero es menos estable que la *meta-1* y la *orto-2*.

3.4.7. Hidrógeno sobre grafeno dopado con rutenio

Los resultados para este metal están recogidos en la Figura 36.

Se observa que, al igual que ocurría con el circonio, el rutenio alcanza la configuración más estable cuando se enlaza con los dos átomos de hidrógeno y los disocia. Además, se vuelve a apreciar la existencia de barreras de energía significativas para que el rutenio extraiga los hidrógenos de la lámina una vez estos forman enlaces sp^3 fuertes, ya que encontramos configuraciones estables del tipo de las de *up/down-1* y *orto-1*.

En la configuración *orto-2* comprobamos que si acercamos demasiado el rutenio, disminuimos notablemente la estabilidad del sistema.

En la geometría *orto-3*, observamos que el rutenio es bastante menos reactivo que el circonio, ya que la interacción es mucho menor.

En el caso de la *meta-1*, se comporta de forma similar al cobre, haciendo que la estabilidad de dicha geometría sea comparable a la de las demás. También comparte similitud con el cobre respecto a la *para-1*, ya que los hidrógenos no se muestran indiferentes a la presencia del rutenio, como ocurría para otros metales.

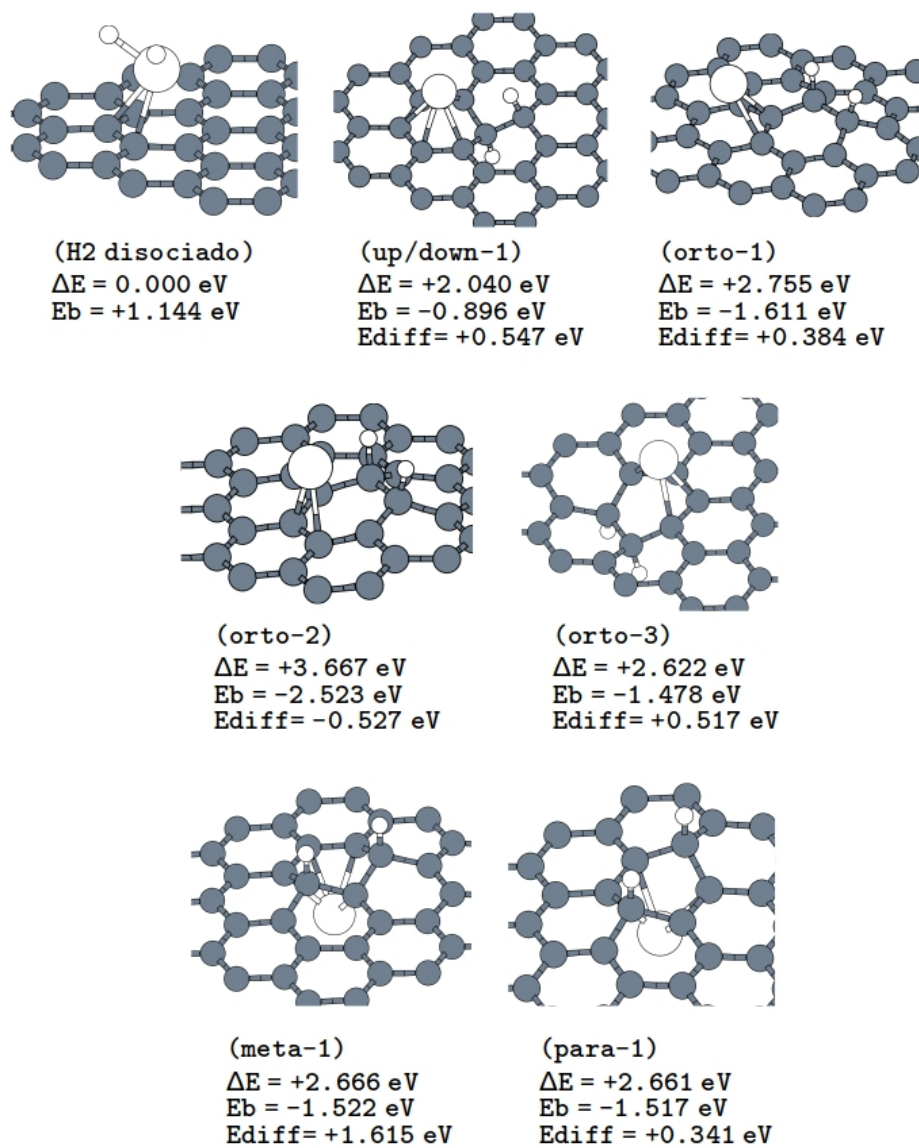


Figura 36: Hidrógeno sobre grafeno dopado con rutenio.

4. CONCLUSIONES

Al estudiar la interacción entre los distintos metales y la lámina de grafeno se ha obtenido información muy valiosa acerca del comportamiento de los mismos y ha permitido intuir cuales de ellos iban a ser más adecuados a la hora de emplearlos para favorecer la adsorción del hidrógeno sobre la lámina, que es el objetivo de este trabajo.

Los casos del litio y el aluminio tienen ciertas ventajas sobre el resto de candidatos. La más importante de ellas es su baja tendencia a clusterizar, lo que nos permite distribuir los átomos del metal de manera homogénea a lo largo de la lámina, maximizando así su efecto. Además, son poco reactivos ante el hidrógeno, lo que hace que no capturen los átomos de este elemento y les impidan almacenarse en la lámina, que es lo que nos interesa desde el punto de vista práctico. No obstante, pese a todas estas ventajas, la mejora en la estabilidad que nos aportan no es muy grande en comparación con otros candidatos.

El magnesio se ha mostrado como un elemento sin mucha utilidad en este campo debido a que su baja reactividad hace que apenas interaccione ni con la lámina ni con los hidrógenos, por lo que su presencia o ausencia es indiferente a efectos energéticos.

En cuanto al cobre, se ha podido comprobar que tiene unas características peculiares, ya que a pesar de que a priori cabría esperar una elevada reactividad, nos encontramos con que la interacción con la lámina es mínima, siendo también relativamente baja la interacción con los átomos de hidrógeno. Esto hace que la mejora en la estabilidad sea ligeramente mayor que en el caso del litio y del aluminio, pero solo cuando los átomos de hidrógeno y el átomo de cobre se sitúan en lados opuestos de la lámina, con la desventaja sobre los primeros candidatos de que el cobre tiene una mayor tendencia a clusterizar, lo cual supone un inconveniente.

El rutenio es un elemento que se muestra bastante reactivo, tanto de cara a enlazarse con la lámina, como con los hidrógenos y otros átomos de rutenio. Esto hace que no se pueda escoger cualquier geometría, ya que al relajar el sistema los átomos de rutenio presentes pueden clusterizar y adsorber el hidrógeno, separándolo de la lámina. Sin embargo, cuando situamos los átomos de hidrógeno y de rutenio en lados distintos, alcanzamos configuraciones estables y con una mejora energética notable.

Finalmente, el circonio es el elemento más reactivo de todos los que hemos estudiado. Resulta difícil situarlo en el mismo lado de la lámina que los átomos de hidrógeno debido a su tendencia a enlazarse con ellos, sin embargo, si se hace uso de las barreras de energía presentes, se pueden lograr aumentos en la estabilidad apreciables. El gran cambio se produce cuando se sitúan los átomos de hidrógeno en el lado contrario al circonio, ya que la presencia de este aumenta la estabilidad en más de 1 eV , lo cual es una gran mejora.

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten comprender mejor la interacción entre el hidrógeno y el grafeno, así como la forma en la que esta se ve afectada por la presencia de otros elementos. Esto puede resultar de suma importancia a la hora de desarrollar nuevos materiales para el almacenamiento de hidrógeno.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Julio A. Alonso y María J. López. «Interaction of Hydrogen with Graphitic Surfaces, Clean and Doped with Metal Clusters». En: *Springer Nature* (2018).
- [2] P. Hohenberg y W Kohn. «Inhomogeneous Electron Gas». En: *Physics Review* 136, B864 (1964).
- [3] W. Kohn y L. J. Sham. «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects». En: *Physics Review* 140, A1133 (1965).
- [4] Valentina Tozzini y Vittorio Pellegrini. «Prospects for hydrogen storage in graphene». En: *RSCPublishing* (2013).