



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Grado en Física

**Absorción de hidrógeno en nanocatalizadores bimetálicos
de aluminio**

Autor: Marta Mateos Blanco

Tutor: Luis Miguel Molina Martín

Junio , 2024

*“Nada en la vida es para ser temido,
es sólo para ser comprendido.
Ahora es el momento de entender más,
de modo que podamos temer menos.”*

– Marie Curie (1867-1934)

Índice general

Agradecimientos	4
Resumen	5
Abstract	5
1. Introducción.	6
1.1. Generalidades sobre almacenamiento de H ₂	6
1.2. Almacenamiento de H ₂ en sistemas gráfiticos	7
1.3. Absorción de H ₂ en clusters metálicos soportados en grafeno	8
1.4. Absorción de H ₂ en clusters de aluminio	8
1.5. Motivación	10
2. Marco teórico y método de trabajo.	11
2.1. La teoría del funcional de la densidad (DFT)	11
2.1.1. El hamiltoniano multielectrónico	11
2.1.2. La aproximación de Born-Oppenheimer	11
2.1.3. Los teoremas de Hohenberg-Kohn	12
2.1.4. Las ecuaciones de Kohn-Sham	13
2.1.5. Aproximación de Densidad Local (LDA)	15
2.1.6. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)	15
2.1.7. El método PAW. Pseudopotenciales	16
2.1.8. Limitaciones de la DFT	17
2.2. Método de trabajo	17
2.2.1. Cluster de entrada	18
2.2.2. Funcional PBE	19
2.2.3. Número de bandas	19
2.2.4. Tamaño de celda	19
2.2.5. Criterios de convergencia	20
2.2.6. Relajación estructural	20
2.2.7. Barreras de energía	20
3. Resultados y discusión	21
3.1. Clusters de Aluminio puro	21
3.1.1. Introducción	21
3.1.2. Estructuras más estables	21
3.1.3. Absorción de H ₂ molecular	22
3.1.4. Absorción de H ₂ disociado	22
3.2. Clusters de Aluminio dopado	23
3.2.1. Introducción	23
3.2.2. Clusters XAl ₂₅	23

3.2.3.	Absorción de H ₂ molecular en los clusters XAl ₂₅	27
3.2.4.	Absorción de H ₂ disociado en los clusters XAl ₂₅	29
3.3.	Barreras de energía	33
3.3.1.	Introducción	33
3.3.2.	Barrera de disociación de H ₂ en cluster Al ₂₆	33
3.3.3.	Barrera de disociación de H ₂ en cluster MoAl ₂₅	34
4.	Conclusiones	36
	Bibliografía	38

Agradecimientos

Antes de comenzar con la exposición de este trabajo me gustaría agradecer a mi familia el apoyo que me han dado durante todos estos años, no dejando que me rindiese y haciendo que hoy esté aquí. Me gustaría agradecer especialmente a una persona, mi abuela, quien siempre fue mi mayor fan y presumía de mí siempre que tenía ocasión. Este trabajo es para ella, a pesar de que no lo pueda ver.

También a mi pareja, Ali, que ha sido una constante desde que llegó a mi vida, apoyándome en los días buenos y aún más en los malos, sin ti esto tampoco hubiera sido posible.

Por último, me gustaría agradecer a mi tutor, Luis Miguel Molina, por mostrarme una rama tan interesante de la investigación y explicarme todas las cosas cuantas veces han sido necesarias. Gracias por la paciencia y por motivarme a lo largo de este tiempo.

Resumen

El petróleo es un bien finito, además de contaminante. Debido a esto y a la creciente preocupación por el cambio climático, ha aumentado la necesidad de encontrar combustibles limpios y que se encuentren de forma natural. Uno de estos combustibles pretendende ser el hidrógeno, pero se están encontrando problemas a la hora de almacenarlo y utilizarlo de forma eficiente y segura.

Este trabajo pretende estudiar el almacenamiento de hidrógeno en clusters de aluminio, tanto puro como dopado con pequeñas cantidades de metales de transición, con el fin de reducir la barrera para la disociación de H_2 . La meta final es el diseño de nuevos y mejores materiales para el almacenamiento de hidrógeno.

Abstract

Petrolleum is finite, as well as pollutant. For this reason, and due to the growing concern about climate change, the need to find clean fuels of natural origin has increased. One of those fuels is intended to be hydrogen, but problems are being encountered in storing and using it efficiently and safely.

This work aims to study the storage of hydrogen in aluminum clusters, both pure and doped with small amounts of transition metals, in order to reduce the barrier for H_2 dissociation. The ultimate goal is to design new and improved materials for hydrogen storage.

Capítulo 1

Introducción.

1.1. Generalidades sobre almacenamiento de H₂

Debido a que la preocupación por el cambio climático es cada vez mayor en el mundo, conseguir que el almacenamiento de hidrógeno sea seguro y eficiente se ha convertido en una prioridad, tanto para su almacenamiento y transporte como para poder ser utilizado como combustible.

Existen varias formas de almacenar el hidrógeno, pero presentan inconvenientes. En el caso del almacenamiento en estado líquido, se necesita tecnología criogénica para mantenerlo en dicho estado. Para el caso del almacenamiento en estado gaseoso, se presenta como problema la necesidad de mantenerse almacenado en recipientes que resistan a altas presiones, que a su vez desencadena un nuevo problema: la escasa capacidad de almacenamiento. La solución propuesta actualmente para el almacenamiento del hidrógeno es el almacenamiento en estado gaseoso en materiales sólidos.

Habitualmente, la eficiencia en el almacenamiento de hidrógeno se mide a partir de dos parámetros: La densidad gravimétrica (GD) y la densidad volumétrica (VD). El primero es el porcentaje en masa de hidrógeno almacenado en relación a la masa total del sistema, mientras que el segundo es la masa de hidrógeno almacenada por unidad de volumen del sistema. Ambos parámetros permiten definir de forma adecuada la eficiencia en el almacenamiento, ya que se busca que el elemento que contenga el hidrógeno sea ligero y también compacto. Se emplea una representación de VD frente a GD para visualizarlo.

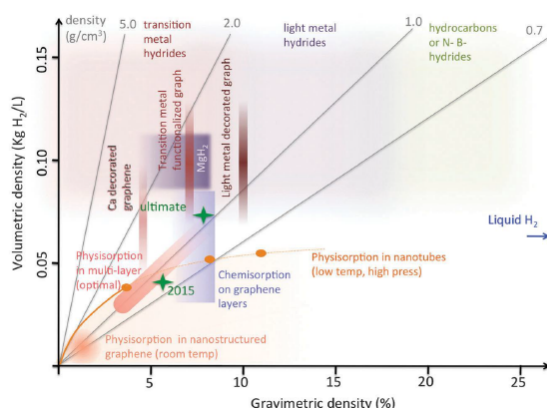


Figura 1.1: Gráfica densidad gravimétrica vs densidad volumétrica

A la hora de almacenar el hidrógeno en sólidos, este puede ser absorbido de dos formas distintas: por *fisisorción* y por *quimisorción*. La *fisisorción* tiene lugar con el hidrógeno en su forma molecular

interactuando a través de las fuerzas de Van der Waals. Puesto que las fuerzas de Van der Waals son débiles, se necesitan unas temperaturas bajas y presiones altas para garantizar la estabilidad del almacenamiento. La *quimisorción* consiste en la formación de enlaces químicos entre el hidrógeno y el material sólido, disociándose el hidrógeno molecular y formando hidruros con los átomos del sólido. Se consiguen altas densidades de energía, hidruros más ligeros y, además, pueden liberar el hidrógeno que contienen mediante condiciones de operación moderadas.

1.2. Almacenamiento de H₂ en sistemas grafiticos

La máxima capacidad de almacenamiento de hidrógeno medida experimentalmente del carbón activado, el grafito, SWCNT (*Single walled carbon nanotubes*), MWCNT (*Multi walled carbon nanotubes*) y CNF (*carbon nanofibers*) a temperatura ambiente es de 5.5wt %, 4.48wt %, 4.5wt %, 6.3wt % y 6.5wt %, respectivamente.

La adsorción y desorción de hidrógeno en los materiales de carbono depende de la energía de adsorción. Una baja energía de adsorción refleja una débil interacción entre el carbono y el hidrógeno, lo que permite que exista la desorción del hidrógeno a una temperatura más baja. Es por esto que la adsorción de hidrógeno a temperatura ambiente únicamente puede ocurrir a una presión alta. Por contra, una mayor energía de adsorción se refleja en una mayor capacidad de almacenamiento pero que puede dificultar la desorción del hidrógeno. Durante la adsorción, la energía de activación es nula, pero durante la desorción, existe una barrera que ha de ser superada. La energía de enlace recomendada y favorable a temperatura ambiente se encuentra entre 10 y 50 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Estudios teóricos muestran una fuerte dependencia estructural en la adsorción de hidrógeno en los materiales grafiticos, viéndose la capacidad de almacenamiento afectada mayormente por el área de la superficie, a su vez influenciada por la distribución de los microporos del material. Esta dependencia es notable en los CNT (*Carbon nanotubes*). Además de la estructura y la superficie, la adsorción de hidrógeno se ve influenciada por la existencia de impurezas en estos materiales.

Dopar con metales o tratar térmicamente estos materiales hace que exista una mejora en las capacidad de almacenar hidrógeno.

Storage method	Materials	Storage capacity; ρ_m (wt%)	P_{eq}, T
Compressed gas	Energy for compression: $\approx 4 \text{ kcal mol}^{-1}$	13	140 bar, 298 K
Cryogenic liquid	Energy for liquefaction: $\approx 7 \text{ kcal mol}^{-1}$	Size dependent (eg, $\approx 5 \text{ wt\%}$ for a can tank)	1 bar, 21 K
Adsorption	Activated carbon	5.5	80 bar, 298 K
	Graphite	4.48	100 bar, 298 K
	SWCNT	4.5	4 bar, 298 K
	MWCNT	6.3	148 bar, 298 K
	CNF	6.5	120 bar, 300 K
Absorption	AB ₅ type: LaNi ₅	1.37	2 bar, 298 K
	AB ₂ type: ZrMn ₂	1.77	0.001 bar, 298 K
	A ₂ B type: Mg ₂ Ni	3.59	1 bar, 555 K
	AB type: FeTi	1.89	5 bar, 303 K
	NaAl	5.6	493 K
	LiAl	7.9	453 K

Abbreviations: CNF, carbon nanofiber; MWCNT, multi walled carbon nanotubes; SWCNT, single walled carbon nanotubes.

Figura 1.2: Capacidad de almacenamiento de hidrógeno de diferentes materiales

1.3. Absorción de H₂ en clusters metálicos soportados en grafeno

La mejora en la capacidad de absorción del hidrógeno en los materiales carbonosos dopados con metales se trata de explicar mediante un mecanismo de desborde (*spillover* en inglés), en el cual las moléculas de hidrógeno son, en primer lugar, absorbidas y disociadas en la superficie de las nanopartículas metálicas, para luego ser transportadas sobre la superficie del material carbonoso.

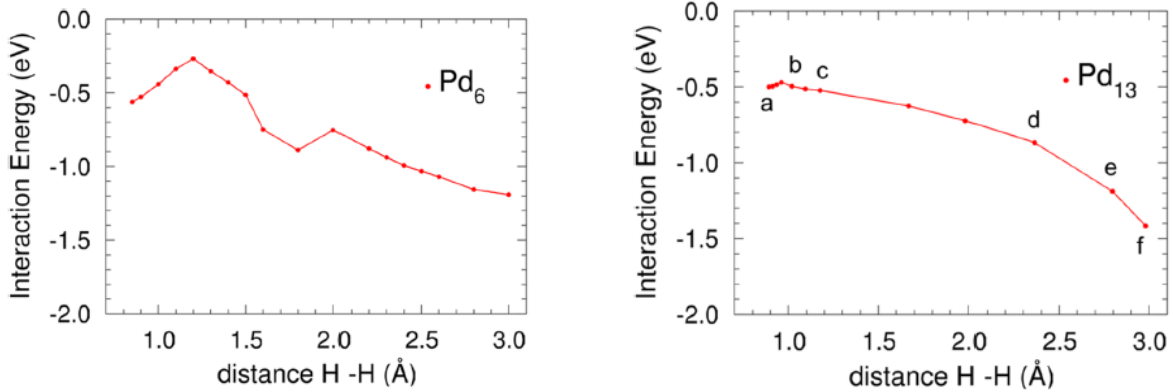


Figura 1.3: Energías de interacción de H₂ con Pd₆ y Pd₁₃ soportado en grafeno

En estudios realizados con paladio, se puede observar que cuanto mayor es el cluster, menor es la altura de la barrera de disociación del hidrógeno. Por ejemplo, para el Pd₆, la barrera de disociación es de 0,3 eV, como se puede ver en la figura 1.3, mientras que en el Pd₁₃ la barrera de disociación es bastante pequeña, 0,03 eV y, por tanto, la disociación de H₂ es más favorable.

Después de un elevado número de simulaciones en distintas condiciones de tamaño, temperatura y bajo diferentes condiciones de adsorción, se llega a la conclusión de que el desborde de hidrógeno es impedido por la existencia de barreras de activación. Estas barreras son menores cuando los clusters se encuentran anclados a las vacantes de la superficie. Aún en ese caso, el transporte de átomos *H* al sustrato carbonoso es difícil, ya que en las temperaturas requeridas para sobrepasar la barrera, la evaporación de las moléculas de H₂ se vuelve competitiva.

1.4. Absorción de H₂ en clusters de aluminio

Para conseguir mejorar la cantidad relativa de H₂ en el material, es decir, gramos de H₂ por gramo de material, es necesario usar clusters de metales ligeros. Diversos estudios se han centrado en la reactividad de cluster de aluminio puro, Al_n (n=5,6 ó 7), de forma que se encuentre su estructura más estable para luego realizar una hidrogenación.

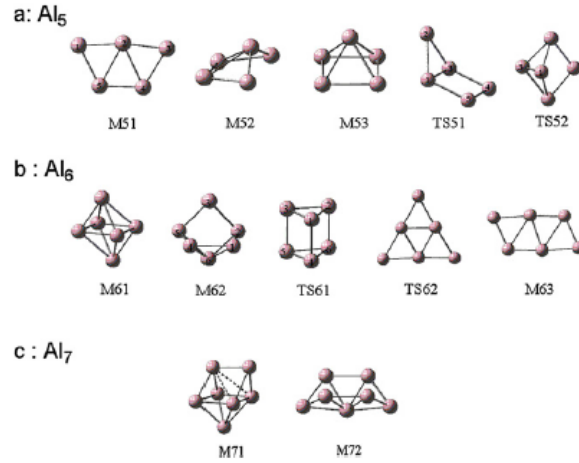


Figura 1.4: Puntos estacionarios de la superficie de Al_n , mínimos y estructuras de transición.

Una vez llevada a cabo la hidrogenación, se observa que los clusters de Al_7 no son tan buenos como los de Al_5 o Al_6 a la hora de almacenar hidrógeno. La energía de hidrogenación (columna 2, figura 1.5) es menor en todos los casos. Además, aunque aumente la energía de hidrogenación molecular cuando el número de moléculas de H_2 almacenadas se incrementa, la correspondiente energía por molécula de H_2 almacenada (ΔE_H^S) disminuye para $m = 5,6$ de manera significativa para los clusters de Al_5 y Al_6 , posiblemente relacionado con la pérdida de una estructura compacta.

	m	ΔE_H^T	ΔE_H^S	ΔE_C^T	ΔE_C^R	ΔE_C^H	Average distance d_{Al-Al}
Al_5H_{2m}	0	0.000	—	-469.351	0.000	—	3.224
	1	-24.792	-24.792	-503.346	-33.995	-33.995	3.187
	2	-43.529	-18.737	-543.396	-74.045	-40.050	3.000
	3	-68.139	-24.610	-577.573	-108.222	-34.177	2.961
	4	-96.546	-28.407	-607.953	-138.602	-30.380	2.894
	5	-110.250	-13.704	-653.036	-183.685	-45.083	3.235
	6	-118.997	-8.747	-703.076	-233.725	-50.040	3.607
Al_6H_{2m}	0	0.000	—	-543.510	0.000	—	3.023
	1	-24.303	-24.303	-577.994	-34.484	-34.484	2.996
	2	-48.882	-24.579	-612.202	-68.692	-34.208	2.939
	3	-73.329	-24.447	-646.542	-103.032	-34.340	2.945
	4	-96.866	-23.537	-681.792	-138.282	-35.250	2.919
	5	-119.638	-22.772	-717.807	-174.297	-36.015	3.206
	6	-132.219	-12.581	-764.014	-220.504	-46.206	3.577
Al_7H_{2m}	0	0.000	—	-604.190	0.000	—	3.131
	1	-19.063	-19.063	-643.914	-39.724	-39.724	3.114
	2	-33.734	-14.671	-688.030	-83.840	-44.117	3.110
	3	-48.831	-15.097	-731.720	-127.530	-43.690	3.124
	4	-66.765	-17.934	-772.574	-168.384	-40.853	3.160
	5	-84.020	-17.256	-814.105	-209.915	-41.531	3.275
	6	-103.529	-19.509	-853.383	-249.193	-39.278	3.370

Figura 1.5: Tabla de energías de hidrogenación y de combustión (kcal/mol).

También se ha observado que, a pesar de la pérdida de estabilidad en algunos clusters hidrogenados, se obtiene una gran cantidad de energía de combustión. En contraste con la energía de hidrogenación, los clusters de Al_7 producen una gran cantidad de energía de combustión. A pesar de que algunas hidrogenaciones parezcan menos favorables energéticamente, las energías de combustión de sus estructuras son de valor comparable o incluso mejor que el de otras cuya hidrogenación es más estable.

Clusters	Pentaalanes		Hexaalanes		Heptaalanes	
	Al_5H_2	Al_5H_4	Al_6H_2	Al_6H_4	Al_7H_2	Al_7H_4
ΔH_H^T	-25.377	-43.662	-24.396	-47.414	-15.913	-25.607
ΔH_C^S	-537.291	-576.149	-596.057	-630.181	-668.255	-715.703

Figura 1.6: Tabla de calores de reacción (kcal/mol) para las dos primeras hidrogenaciones (ΔE_H^S) y combustiones (ΔE_C^S).

Se puede concluir que los cluster de aluminio pueden ser considerados como productores de energía por almacenamiento de hidrógeno y experimentando combustión en el aire.

1.5. Motivación

Una vez visto que los clusters de aluminio se pueden considerar buenos a la hora de almacenar hidrógeno, surge una nueva cuestión. Esta se va a tratar de resolver a lo largo de este trabajo: Dado que los agregados puros muestran cierta tendencia hacia la absorción de hidrógeno, tal vez el dopado de los mismos con pequeñas cantidades de metales de transición pueda mejorar tal capacidad de absorción. Siguiendo esta idea, se estudiará la absorción de H_2 en agregados de 26 átomos de aluminio con una impureza de diversos metales.

Capítulo 2

Marco teórico y método de trabajo.

2.1. La teoría del funcional de la densidad (DFT)

2.1.1. El hamiltoniano multielectrónico

La información acerca de las propiedades de un sistema cuántico está contenida en su función de onda, ψ . Se puede obtener mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger para ese sistema:

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

siendo H el Hamiltoniano de dicho sistema. Considerando el caso de una partícula de masa m sumergida en un potencial $V(\vec{r}, t)$, en representación de coordenadas la ecuación de Schrödinger se escribe como:

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

Solamente es posible resolver esta ecuación de forma exacta cuando el potencial que actúa sobre el sistema tenga una forma sencilla, como puede ser el caso de una partícula libre, el oscilador armónico o el potencial del átomo de hidrógeno. En este caso nos interesa una situación más compleja, en la que existen n electrones y N núcleos interactuando entre sí. Empleando unidades atómicas ($m_e = 1$, $e = 1$, $\hbar = 1$) se tiene la siguiente expresión para el hamiltoniano exacto de este tipo de sistemas:

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

donde R_k representa las coordenadas de los núcleos y r_k las de los electrones. En la expresión previa se pueden observar cinco términos distintos, que corresponden, por orden, a la energía cinética de los núcleos, la energía cinética de los electrones, la interacción electrón-núcleo, la interacción núcleo-núcleo y la interacción electrón-electrón.

2.1.2. La aproximación de Born-Oppenheimer

Para realizar el cálculo de la función de onda se necesita de la aplicación de aproximaciones. Primero hay que tener en cuenta que el núcleo atómico posee una masa mucho mayor que la de la corteza electrónica, puesto que la masa de un protón es aproximadamente 1800 veces la del electrón. Por tanto, los electrones se encuentran más predispuestos a sufrir cambios y, además, responden con una mayor rapidez a ellos que las partículas contenidas en el núcleo. De este modo, se puede suponer que los

electrones se ajustan instantáneamente a las posiciones de los núcleos.

Esta es la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual postula que se pueden estudiar los movimientos de los electrones y del núcleo por separado. Supone que, en un instante de tiempo dado, los estados electrónicos dependen de las posiciones de los núcleos pero no de sus momentos lineales. En consecuencia, las posiciones R_k aparecen únicamente como parámetros. Teniendo N núcleos en posiciones R_1, \dots, R_N , la energía del estado fundamental electrónico es una función de las mismas, $E(R_1, \dots, R_N)$.

Además, estas energías propias de los estados electrónicos actúan como el potencial en el que están sumergidos 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 respecto al mismo parámetro. En este caso, el parámetro considerado son las posiciones nucleares. De esta forma, es posible calcular las fuerzas que actúan sobre los núcleos conociendo la energía, $E(R_1, \dots, R_N)$, y dichas posiciones.

2.1.3. Los teoremas de Hohenberg-Kohn

La teoría del funcional de la densidad está fundamentada a partir de dos teoremas probados por Pierre Hohenberg y Walter Kohn, y en la derivación de una serie de ecuaciones por Kohn y Lu Sham a mediados de la década de 1960.

Como consecuencia de la aplicación de la aproximación de Born-Oppenheimer, el problema se reduce al estudio del comportamiento de n electrones que se desplazan por acción de un potencial externo, $v(\vec{r})$, generado por la interacción con los núcleos, y de la repulsión coulombiana mutua. Se introduce el concepto de densidad electrónica:

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

de forma que, trabajando en unidades atómicas, la densidad electrónica coincide con la densidad de carga, $\rho(\vec{r})$, ya que la carga del electrón resulta $e = 1$. El Hamiltoniano es de la forma

$$H = T + V + U$$

donde T es la energía cinética que poseen los electrones, V la energía debida a la acción del potencial externo generado por los núcleos y U la energía de interacción. Trasladándolo a unidades atómicas:

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

Para un potencial externo, $v(\vec{r})$, el sistema tendrá un estado fundamental con su correspondiente densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$. A continuación se enuncia el primer teorema de Hohenberg-Kohn.

Primer teorema de Hohenberg-Kohn.

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

De este modo se puede asegurar que la función de onda del estado fundamental, ψ , y su densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$, están relacionadas biunívocamente. Es decir, la densidad electrónica determina todas las propiedades del estado fundamental.

En particular, la energía cinética y de interacción en el estado fundamental también van a ser un funcional de la densidad $\rho(\vec{r})$, denotado por F .

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

siendo F un funcional universal, válido para cualquier potencial externo y cualquier número de electrones. Como resultado, se puede definir el funcional de energía, E , de la siguiente forma:

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

Así, si la densidad electrónica del estado fundamental de un sistema concreto viene dada por $\rho(\vec{r})$, el funcional $E[\rho(\vec{r})]$ proporciona su energía. Ahora se enuncia el segundo teorema, que mejora este resultado.

Segundo teorema de Hohenberg-Kohn.

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

Con esto se establece un principio variacional, es decir, conociendo la forma concreta del funcional F es posible hallar la densidad electrónica minimizando dicho funcional.

2.1.4. Las ecuaciones de Kohn-Sham

Empleando los resultados anteriores, el funcional de la energía resulta

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

siendo G una función de la densidad universal, es decir, independiente del problema en concreto.

Es visible que el segundo término de la ecuación no coincide con exactitud con la energía de interacción de los electrones, ya que se está considerando también la autointeracción electrónica. Se conoce como término de Hartree. El potencial de Hartree se define como:

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

Además, se define

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

donde T_s es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes con densidad $n(\vec{r})$. Los

teoremas de Hohenberg-Kohn aseguran que T_s es un funcional de la densidad electrónica. Entonces, se define E_{XC} como la energía de interacción y correlación del sistema de electrones interactuantes que, además, incluye los efectos cuánticos que no se han tenido en cuenta en términos anteriores.

Imponiendo la condición de minimización sobre el funcional de energía, E , se obtienen unas ecuaciones formalmente idénticas a las de un sistema de electrones independientes que se mueven sometidos a la acción de un potencial efectivo que toma la siguiente expresión:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$$

siendo v_{xc} es el potencial de correlación e intercambio, de la forma:

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

Sustituyendo este potencial en la ecuación de Schrödinger, se obtienen las denominadas *Ecuaciones de Kohn-Sham*:

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

Se puede calcular la densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$, tomando

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

Entonces, toda función de onda, ψ_i que resuelva las ecuaciones de Kohn-Sham se denomina orbital de Kohn-Sham.

El potencial de Hartree y el intercambio y correlación dependen de la densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$, por lo que las ecuaciones de Kohn-Sham deben ser resueltas de una forma autoconsistente. Se sigue el siguiente método iterativo:

1. Definición de una densidad electrónica inicial, $\rho(\vec{r})$.
2. Resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham empleando dicha densidad electrónica para hallar funciones de onda monoeléctricas, ψ_i .
3. Cálculo de la densidad electrónica, $\rho_{KS}(\vec{r})$, a partir de las funciones de onda anteriores.
4. Comparación de las densidades electrónicas $\rho(\vec{r})$ y $\rho_{KS}(\vec{r})$. Si $\rho(\vec{r})$ es la densidad electrónica del estado fundamental, entonces, $\rho(\vec{r}) = \rho_{KS}(\vec{r})$. En la práctica no se produce una igualdad exacta, sino que se admite que se pare el proceso iterativo cuando la densidad electrónica es lo suficientemente parecida. En caso de que esto no ocurra, se toma $\rho_{KS}(\vec{r})$ como nueva densidad electrónica inicial y se regresa al paso 2.

Los teoremas de Hohenberg-Kohn garantizan la existencia del funcional de intercambio y correlación, pero su forma correcta es desconocida. Los diferentes métodos DFT provienen de la proposición de distintos funcionales aproximados para la aplicación práctica de esta teoría. Gran parte del error de estos métodos se debe a la naturaleza de la aproximación de E_{XC} . La búsqueda de funcionales aproximados que reproduzcan el comportamiento físico de los materiales es uno de los grandes retos de la física de la materia condensada.

2.1.5. Aproximación de Densidad Local (LDA)

En el caso del gas de electrones uniforme, es decir, cuando la densidad de electrones, $\rho(\vec{r})$, es constante en todos los puntos del espacio, se puede conocer la forma exacta del funcional de intercambio y correlación.

Puede que esta situación parezca que carece de valor en un material real, ya que las variaciones en la densidad electrónica son las que precisamente permiten la aparición de los enlaces químicos que hacen a los materiales interesantes. Sin embargo, Kohn y Sham indicaron que, en primera aproximación, los sólidos pueden ser tratados como un gas electrónico homogéneo. Esta aproximación, además, presenta una forma práctica de uso de las ecuaciones de Kohn-Sham.

De este modo, se define el potencial de intercambio y correlación, en cada punto, como el potencial de intercambio y correlación de un gas uniforme de electrones para la densidad electrónica en dicho punto:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = V_{XC}^{gasuniforme}[\rho(\vec{r})] = \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

donde $v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})$ es la energía de intercambio y correlación de un gas de electrones homogéneo de densidad $\rho(\vec{r})$. Esta aproximación considera constante la densidad electrónica en el entorno de cada punto, es decir, localmente homogénea. Por ello, se denomina aproximación de densidad local, LDA por sus siglas en inglés.

Esta clase de funcionales es útil en el estudio de muchos sistemas, aunque su densidad electrónica no sea constante. El funcional sobreestima el término de intercambio, corrigiéndose al subestimar el término de correlación. Se pueden escribir ambos términos de forma diferenciada:

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

el término de correlación, $v_c(\vec{r})$, se obtiene mediante métodos Monte-Carlo en gases uniformes con diferentes densidades. El término de intercambio, $v_x(\vec{r})$, se puede aproximar mediante la siguiente expresión:

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

2.1.6. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

Con la introducción de la dependencia con el gradiente de la densidad electrónica, $\nabla\rho(\vec{r})$, en el funcional de interacción e intercambio, se busca una mejora de los métodos LDA.

De nuevo, es posible separar las partes de intercambio y correlación.

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

Los diferentes tipos de métodos GGA vienen determinados por la forma concreta de estos funcionales. En la realización de este proyecto se emplea, concretamente, el funcional de Perdew-Burke-Ernzenhof (PBE), introducido por estos investigadores en 1996.

Considerando que $v_x^{unif}(\vec{r})$ y $v_c^{unif}(\vec{r})$ son las energías de intercambio y correlación por partícula de un gas de electrones uniformes, respectivamente, el funcional de la energía de correlación se puede escribir de la siguiente forma:

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

donde

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

siendo el parámetro t un gradiente de la densidad adimensional y β y γ constantes, cuyos valores son $\beta \simeq 0,066725$ y $\gamma \simeq 0,031091$. Además:

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

El funcional de la energía de intercambio se escribe:

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

siendo $F_X(s)$ un factor de aumento que depende del parámetro adimensional s , que da cuenta del gradiente de la densidad:

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

tomando μ y κ los valores, $\mu \simeq 0,021951$ y $\kappa \simeq 0,804$.

2.1.7. El método PAW. Pseudopotenciales

Anteriormente, se ha estado tratando la densidad electrónica total, $\rho(\vec{r})$, producida por la totalidad de los electrones del sistema. Cuando se trabaja con moléculas grandes, este tipo de métodos, denominados *AE* (*all electron*), acarrear problemas computacionales.

Para encontrar una solución, se tiene en cuenta que las capas más internas de un átomo están completas y, por tanto, sus electrones no intervienen en la mayoría de las reacciones químicas puesto que se encuentran muy ligados al núcleo (*core*). Los denominados electrones de valencia, que se encuentran en las capas incompletas, son los que se encargan de la formación de enlaces químicos. De este modo, se considera una aproximación en la que los electrones del core forman un conjunto y se describe en profundidad la acción de los electrones de valencia.

Las funciones de onda de los electrones de valencia han de ser ortogonales a las de los electrones del core, por tanto, oscilan muy rápidamente en la zona más cerca al núcleo. En consecuencia, la discretización para mantener la precisión del cálculo ha de ser muy fina, lo cual aumenta el coste computacional.

Es conveniente evitar estos problemas, por lo que se introducen unos nuevos potenciales efectivos, denominados *pseudopotenciales*, (PS). Éstos reproducen con precisión el potencial creado conjuntamente por el núcleo y los electrones internos sobre los electrones de valencia.

Estos pseudopotenciales han de cumplir una serie de condiciones físicas para reproducir el comportamiento de los sistemas de una forma adecuada. Entonces:

- A partir de un cierto radio, r_c , las autofunciones de onda 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.

Con frecuencia, para la representación de funciones de onda por ordenador, se emplea un conjunto base de funciones de onda como, por ejemplo, ondas planas, gaussianas u orbitales atómicos. Así, es posible expresar cada función de onda como combinación lineal de los elementos de la base, con la única necesidad de conocer los coeficientes de dicha combinación. Este método nos permite optimizar la complejidad de los cálculos y reducir el espacio de almacenamiento.

El método de proyector de onda aumentado o método PAW, por sus siglas en inglés (*Projector Augmented Wave method*), se basa en el uso de pseudopotenciales, que reproducen las propiedades físicas del problema de forma adecuada a partir de funciones suaves.

Los denominados *atomic setup*, son diferentes parámetros que describen cada tipo de átomo de una forma adecuada. Son ajustables y contienen, por ejemplo, los radios de corte donde se unen las funciones de onda del core y de valencia para cada valor del momento angular y las densidades electrónicas en la zona de corte.

2.1.8. Limitaciones de la DFT

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger obtenidas a partir del método DFT son aproximaciones, ya que no se puede hallar con exactitud la forma del funcional de la energía, cuya existencia nos aseguran los teoremas de Hohenberg-Kohn.

Por esto, se mencionan algunos ejemplos en los que observa la falta de exactitud de los cálculos DFT, cuando se intentan reproducir los resultados experimentales:

- Cálculo de estados electrónicos excitados. Esto se debe a que los teoremas de Hohenberg-Kohn se refieren únicamente al estado fundamental. Aunque se pueden predecir estados excitados a partir de cálculos DFT, estos tendrán la ausencia de la precisión que muestran estos cálculos sobre los estados fundamentales.
- Infraestimación del gap entre bandas de energía en materiales aislantes y semiconductores.
- Predicción de las fuerzas de Van der Waals entre átomos y moléculas. Se requieren métodos que traten la correlación electrónica de una manera más precisa.

2.2. Método de trabajo

En este apartado se desglosará el procedimiento aplicado para la realización del presente proyecto aplicando el método DFT previamente descrito para el estudio de un cluster de aluminio, como de un cluster de aluminio dopado con distintos metales y la absorción de hidrógeno disociado y sin disociar.

Durante este proceso se ha empleado el programa GPAW, cuyo código está basado en un entorno ASE (*Atomic Simulation Environment*), que se trata de un conjunto de módulos de Python que facilitan la creación, arranque y análisis de cálculos DFT en problemas de química computacional. Este programa

emplea el método PAW, descrito anteriormente, con unos *atomic setups* ya optimizados que se pueden encontrar en la web de GPAW. El programa es compatible con el uso de distintos funcionales de la energía de intercambio y correlación.

Para especificar los parámetros concretos de cada cálculo se emplea un fichero de entrada Python, cuya extensión es .py, en el cual se definen las posiciones iniciales de los átomos, el tamaño de la celda computacional, las bandas de energía y los momentos magnéticos de cada átomo en caso de ser requeridos para el estudio.

2.2.1. Cluster de entrada

El fichero Python que acaba de ser comentado sería similar al de la siguiente figura, de forma que en las líneas 1-8 se observan las librerías a importar, en las líneas 10-38 se observa la composición y geometría del sistema, en las líneas 43-56 los parámetros de cálculo, y en la línea 41 y líneas 60-68 los métodos de cálculo.

```

1 # Librerías python para importar
2 from ase import Atom, Atoms
3 from gpaw import GPAW, FermiDirac, Mixer, MixerSum, MixerDif
4 from ase.optimize import BFGS
5 import numpy as np
6 from ase.io import write
7 from ase.constraints import FixAtoms
8 from ase.constraints import FixBondLength
9
10 # Introducir coordenadas atómicas y celda de simulación
11 molcula = Atoms([
12     Aton('Al',( 6.507737, 5.344242, 9.164000)),
13     Aton('Al',( 10.595799, 3.996470, 7.210899)),
14     Aton('Al',( 8.058077, 12.148320, 7.293966)),
15     Aton('Al',( 10.895786, 9.237212, 7.181012)),
16     Aton('Al',( 9.382255, 5.299175, 9.105727)),
17     Aton('Al',( 10.857281, 6.681840, 7.149047)),
18     Aton('Al',( 6.695581, 10.670477, 5.216966)),
19     Aton('Al',( 7.939574, 3.851703, 7.177490)),
20     Aton('Al',( 7.952536, 6.662045, 11.073137)),
21     Aton('Al',( 8.019216, 9.356945, 7.220102)),
22     Aton('Al',( 5.103434, 6.764329, 7.106666)),
23     Aton('Al',( 9.408043, 10.633668, 5.233121)),
24     Aton('Al',( 7.980391, 6.641222, 7.104214)),
25     Aton('Al',( 10.788353, 11.928651, 7.327420)),
26     Aton('Al',( 6.684250, 8.046455, 4.963047)),
27     Aton('Al',( 5.403860, 12.002984, 7.288705)),
28     Aton('Al',( 6.519305, 7.993359, 9.172588)),
29     Aton('Al',( 6.589294, 10.641422, 9.238465)),
30     Aton('Al',( 7.990205, 9.226416, 11.108657)),
31     Aton('Al',( 9.449721, 7.950660, 9.192246)),
32     Aton('Al',( 9.460664, 10.599998, 9.259338)),
33     Aton('Al',( 5.289190, 4.069367, 7.175740)),
34     Aton('Al',( 6.616096, 5.417421, 5.144251)),
35     Aton('Al',( 9.354726, 8.009729, 4.984464)),
36     Aton('Al',( 9.329304, 5.380636, 5.161375)),
37     Aton('Al',( 5.143508, 9.319826, 7.144017))]
38 cell=(18.0, 18.0, 18.0)
39
40 # Centramos sistema
41 molcula.center()
42
43
44 # Parametros calculo
44 calc = GPAW(xc='PBE', nbands = 50, txt='Al26-relax-nospin-final.txt',
45 maxiter=150, occupations=FermiDirac(width=0.05),
46 # spinpol=True, # hacemos calculo con spin
47 convergence={'energy': 0.0005, # eV / electron
48 'density': 2.0e-5,
49 'eigenstates': 5.0e-7, # eV^2 / electron
50 'bands': 'occupied'})
51
52 # valores por defecto:
53 # convergence={'energy': 0.0005, # eV / electron
54 # 'density': 1.0e-5,
55 # 'eigenstates': 4.0e-8, # eV^2 / electron
56 # 'bands': 'occupied'})
57
58 molcula.set_calculator(calc)
59
60 # Calcular relajacion estructural
61 relax = BFGS(molcula, trajectory='Al26-relax-nospin-final.traj', restart='Al26-relax-nospin-final.pkl')
62 relax.run(fmax=0.01) # precision de la relajacion estructural
63
64 calc.write('Al26-relax-nospin-final.gpw')
65 # saca eigenvalues y densities
66 # Si queremos analizar orbitales se cambia a:
67 # calc.write('Pt4-relax-nospin-1.gpw', 'all')
68 write('geometry-nospin-final.xyz',molcula)
69

```

Figura 2.1: Ejemplo de fichero Python de entrada

El cluster de entrada se prepara mediante el uso del programa *xmakedmol*, el cual permite la modificación de las posiciones de los distintos átomos y almacenarlas en ficheros *.xyz*.

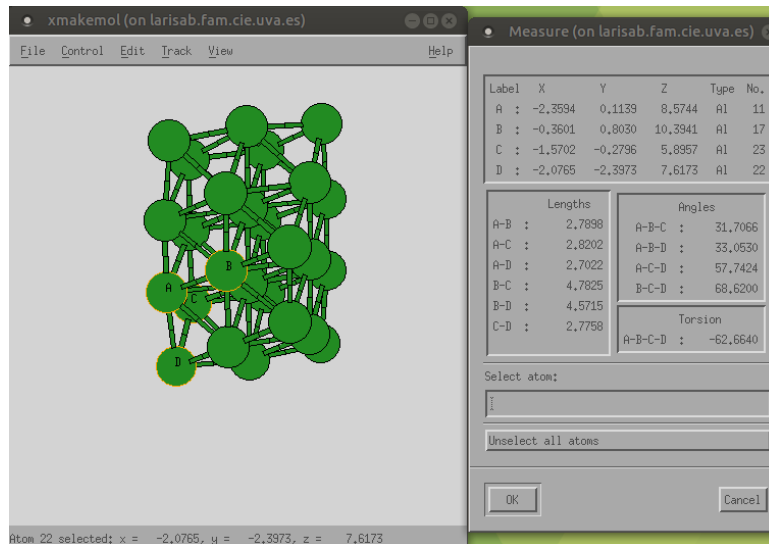


Figura 2.2: Ejemplo geometría con xmakemol

2.2.2. Funcional PBE

Se emplea la aproximación del gradiente generalizado (GGA) por medio del funcional Perdew-Burke-Erzerhof (PBE), explicado en la sección 2.1.6 con el fin de aproximar la energía de intercambio y correlación en todos los cálculos.

El funcional elegido para realizar los cálculos se especifica en el fichero Python. En la figura 2.1 se puede ver que, en la línea 44, dentro de la función *GPAW* se especifica $\mathbf{xc}=\mathbf{PBE}$.

2.2.3. Número de bandas

Este parámetro se refiere al número de bandas electrónicas que se van a tener en cuenta en el cálculo. El método PAW sólo tiene en cuenta los electrones de valencia, por lo que, en el caso del aluminio, que tiene 3 electrones de valencia, para el Al₂₆ se tendrán 78 electrones de valencia. Debido a que en cada orbital se admiten 2 electrones, uno con spin *up* y otro con spin *down*, el cálculo de los orbitales necesarios es:

$$n_{bands} = \frac{26 \cdot 3}{2} = 39$$

Además, se deben añadir entre 10 y 15 bandas para evitar problemas de convergencia del método. En todos los cálculos se sigue la misma estrategia, de modo que, cuando se dopa el aluminio, se debe modificar este número, así mismo que cuando se absorbe H₂.

2.2.4. Tamaño de celda

A la hora de trabajar con las funciones de onda, se utiliza un red tridimensional de puntos espaciados (*grid*), calculando el valor de la función de onda en cada punto de la misma.

En el fichero Python se ha de indicar el tamaño de la celda que se empleará en el cálculo. Como con las posiciones de los átomos, se emplean los Angstroms como unidad de medida. Cuanto más grande sea la celda, mejor resultado se obtiene, pero también con un mayor coste computacional, de modo que se trata de encontrar un equilibrio entre ambos.

Para los cálculos de este trabajo se ha empleado una celda de $18 \times 18 \times 18 \text{ \AA}$. El espaciado de la celda, por defecto de *GPAW*, es $h = 0,2 \text{ \AA}$ (parámetro que controla la finura de la *grid* 3D donde se representan las funciones de onda). Se considera que es suficientemente preciso y no se modifica.

2.2.5. Criterios de convergencia

Se está trabajando con un programa iterativo, por lo que se han de especificar los criterios para realizar las iteraciones. Esto se realiza mediante la función *convergence* del fichero Python. En el caso de este trabajo se ha empleado:

- Para la energía, el cálculo finaliza cuando la diferencia entre la energía de una iteración y de la inmediatamente anterior es menor que $0,0005 \text{ eV}$ por electrón de valencia.
- Para la densidad electrónica, el cálculo finaliza cuando exista una diferencia entre las densidades de $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ eV/\AA}^3$ por electrón de valencia.
- La diferencia entre autoestados ha de ser menor a $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ eV}^2$ por electrón de valencia.

2.2.6. Relajación estructural

En este proceso se busca hallar una configuración de átomos en la que se anule la fuerza neta que actúa sobre cada átomo (en este caso, $f_{max} \leq 0,015 \text{ eV/\AA}^2$, según la definición en el fichero python). En general, la configuración alcanzada no es la de menor energía posible, sino que se trata de un mínimo local. Para realizar este proceso, se emplea un algoritmo de optimización de no lineal de funciones llamado *BFGS* (*Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno*), que encuentra mínimos locales de funciones de una forma muy eficiente.

Se ha de tener en cuenta que encontrar un mínimo absoluto de energía, es decir, la configuración de átomos más estable, de forma automática es un proceso computacionalmente complejo. De este modo, se realizan cálculos para un grupo de isómeros, encontrando el mínimo local para cada uno de ellos y comparándolos entre sí para detectar los mejores posibles.

2.2.7. Barreras de energía

Durante la elaboración de este proyecto, se ha llevado a cabo el cálculo de barreras de energía. Para ello, se emplea una línea de código adicional en el fichero python, de forma que el software *GPAW* busca la energía mínima de la estructura a estudiar pero manteniendo fija la distancia entre dos átomos del cluster. En este caso, se mantendrá fija la distancia entre los dos átomos de hidrógeno de la molécula de H_2 que se quiere disociar.

Con esta orden adicional que mantiene la distancia entre dos átomos de forma fija durante todo el proceso de relajación de la estructura, se realiza una sucesión de cálculos entre un estado inicial y uno final, donde variará la distancia entre los átomos de hidrógeno en cada uno de ellos. La altura de la barrera corresponde a la diferencia de energía existente entre el estado inicial y el estado de transición, que corresponde al estado con mayor energía.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. Clusters de Aluminio puro

3.1.1. Introducción

El objetivo de este trabajo ha sido el estudio del comportamiento de clusters de Aluminio de forma que se encuentren sus estructuras más estables. Para esto, se han diseñado varios isómeros con 26 átomos de Aluminio y se ha llevado a cabo la relajación estructural de los mismos utilizando el software GPAW-ASE descrito anteriormente.

Una vez hallada la estructura más estable, se añadirá sobre ésta H_2 absorbido, tanto molecular como disociado para calcular su energía de enlace.

3.1.2. Estructuras más estables

Se ha realizado la relajación estructural de diversos clusters de Al_{26} , buscando su estructura más estable. Inicialmente, se han construido una serie de estructuras iniciales de forma variada, basadas en todos los casos en el mismo empaquetamiento fcc que se encuentra en la estructura atómica del aluminio sólido.

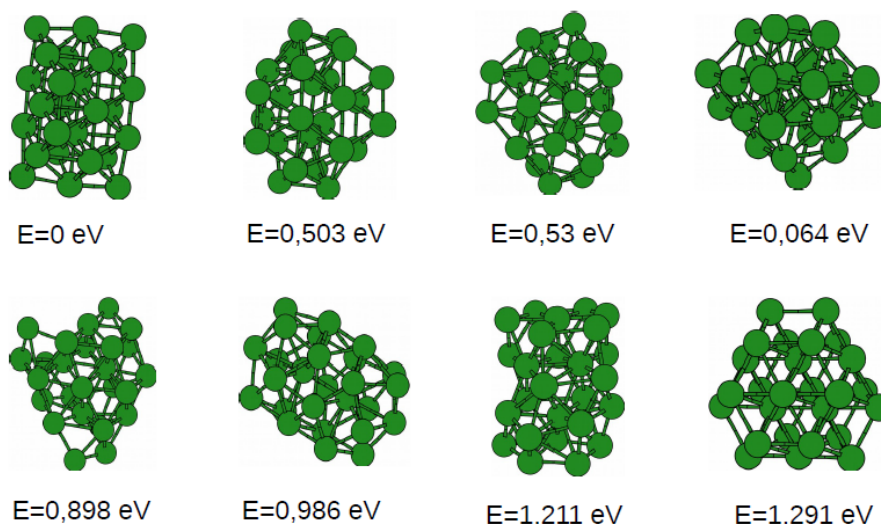


Figura 3.1: Clusters de Al_{26} estudiados y su diferencia de energía

Se ha tomado como $E = 0$ eV el cluster que ha resultado tener una menor energía en la relajación

de su estructura. A partir de ahí se han calculado las diferencias de energía con los demás clusters. La energía obtenida para el cluster más estable es $E = -79.4818$ eV. A partir de este isómero se va a realizar el resto del trabajo. A continuación se va a llevar a cabo la absorción de hidrógeno sobre esta estructura y se va a calcular la energía de enlace.

3.1.3. Absorción de H_2 molecular

Una vez obtenido el isómero más estable de entre los que se han preparado para realizar la relajación estructural, se va a llevar a cabo la absorción de hidrógeno molecular en distintas posiciones.

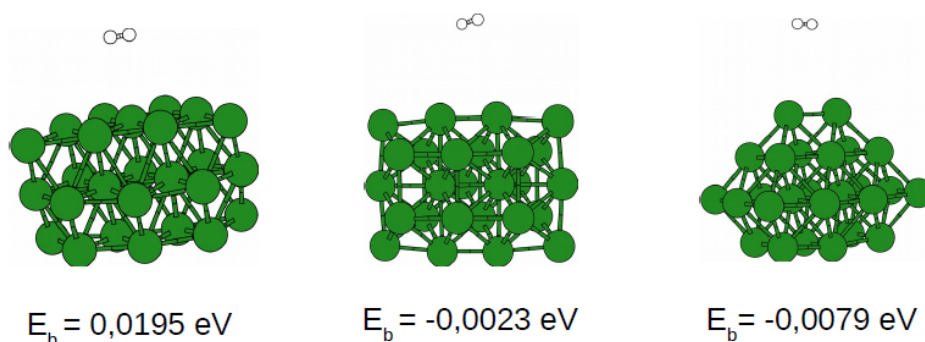


Figura 3.2: Absorción de H_2 molecular y sus energías de enlace

Para realizar el cálculo de la energía de enlace se aplica la siguiente fórmula:

$$E_b(H_2) = E(H_2) + E(Al_{26}) - E(H_2/Al_{26})$$

Siendo en este caso, $E(H_2) = 6.7323$ eV y $E(Al_{26})$ la energía obtenida de la relajación estructural del isómero sobre el que se está realizando la absorción del hidrógeno, en este caso, el isómero más estable de los calculados anteriormente.

Cuanto más positiva sea esta energía, más favorable será el enlace. En este caso, para el Aluminio puro, las energías son muy pequeñas, algunas negativas y otras positivas, lo cual indica que el enlace no es muy favorable. Además, la distancia entre la molécula de H_2 y el cluster aumenta al intentar realizar la absorción, pasando de encontrarse inicialmente a aproximadamente 3\AA a encontrarse a $4,5\text{\AA}$. Esto significa que, para este agregado de aluminio puro, la interacción con la molécula de hidrógeno tiene lugar únicamente a través de débiles interacciones de Van der Waals.

3.1.4. Absorción de H_2 disociado

Partiendo del mismo isómero que para el caso de la absorción de H_2 molecular, ahora se realiza el proceso de esta molécula con sus átomos ya disociados. En este caso se sitúan los átomos de hidrógeno formando distintos enlaces con los átomos de Aluminio, con el fin de observar con si existe una mayor energía de enlace al final del proceso según el tipo de unión.

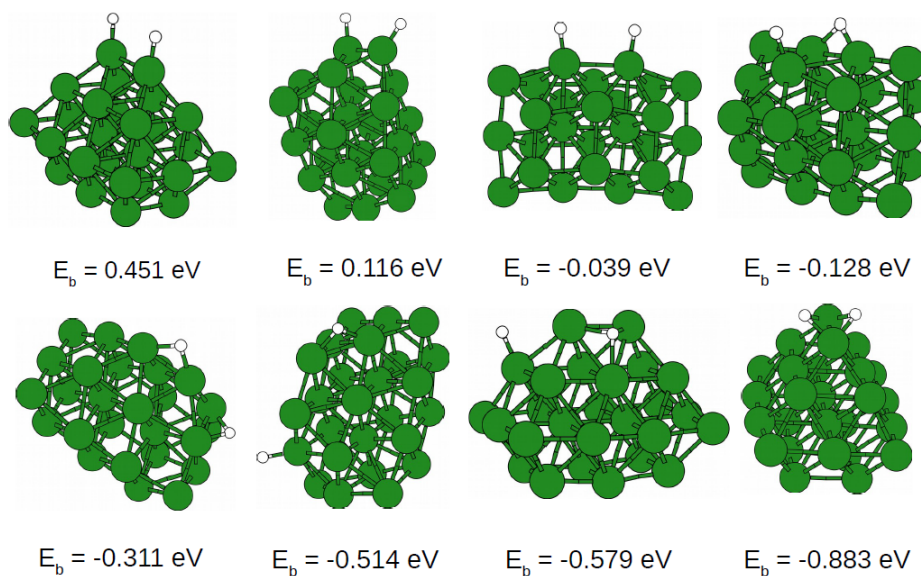


Figura 3.3: Absorción de H_2 disociado en Al_{26} y sus energías de enlace. Las distintas configuraciones se han ordenado de la más estable (con energía E_b más positiva) a la más inestable (con energía E_b más negativa).

Como en el caso del H_2 molecular, se emplea la misma fórmula para calcular la energía de enlace. Cuando la energía de enlace en la absorción de H_2 disociado es positiva, indica que existe una tendencia de los átomos de hidrógeno a disociarse y enlazarse con los átomos del cluster en el que es absorbido. En este caso, únicamente se han encontrado dos posiciones de los átomos de hidrógeno en los que esta energía es positiva, mostrando así que el cluster de Aluminio puro es poco propenso a la disociación del H_2 . Este problema pretende ser solucionado con la inclusión de una impureza en el cluster de Aluminio, de forma que sea más favorable la absorción y disociación del H_2 .

3.2. Clusters de Aluminio dopado

3.2.1. Introducción

Una vez analizado el comportamiento de los clusters de Aluminio puro, se lleva a cabo un estudio similar sustituyendo uno de los átomos de aluminio por una impureza, que en este caso se tratará de un átomo de un metal de transición. Se construyen distintos isómeros, algunos cuya impureza se encontrará en el interior del cluster y otros en los que se encuentre en el exterior, de forma que se estudiará el comportamiento según su ubicación.

Una vez realizada la relajación estructural para los distintos isómeros con las distintas impurezas, se seleccionarán algunos para continuar con el estudio y llevar a cabo la absorción de H_2 tanto molecular como disociado, como se ha realizado con los clusters de Aluminio puro.

Se calcularán las energías de enlace para todos los casos y se compararán los resultados según la ubicación de la impureza, discutiendo la existencia de diferencias entre dichas energías según si la impureza se encuentra en el interior del cluster o en su exterior.

3.2.2. Clusters XAl_{25}

Con el cluster de Aluminio puro seleccionado, se procede a doparlo con una impureza. Como se ha mencionado, se lleva a cabo el mismo estudio realizado para el cluster puro, de forma que se busca

encontrar las estructuras más estables para cada cluster dopado.

- **AgAl₂₅**

En este caso se dopa el cluster con plata en distintas posiciones y se realiza la relajación de las estructuras.

La estructura más estable para un cluster dopado con plata es cuando la impureza se encuentra localizada en un vértice del cluster, de forma que los átomos de aluminio situados a su alrededor aumentan la distancia que existía entre sí. Se observa, además, que si la impureza se encuentra localizada en el interior, la energía es mayor.

Nuevamente, se ha considerado como $E= 0$ eV a la estructura más estable y se ha empleado de referencia con el resto de clusters. Se puede observar que el último cluster tiene una diferencia de energía muy pequeña y que la impureza se encuentra situada en un lugar muy similar al de la estructura más estable, por lo que se pueden considerar equivalentes. Además, la energía del cluster más estable después de la relajación estructural resultó $E= -78.563$ eV.

- **MoAl₂₅**

Ahora se dopa el cluster con molibdeno en distintas posiciones y llevando a cabo la relajación estructural.

La estructura más estable para este cluster dopado con molibdeno resulta con la impureza en su interior, haciendo que los átomos que la rodean aumenten la distancia con ella. Se observa, además, que cuando la impureza se encuentra localizada en los vértices o aristas del cluster, ésta trata de moverse hacia el interior.

Nuevamente, se ha considerado como $E= 0$ eV a la estructura más estable y se ha empleado de referencia con el resto de clusters. La energía del cluster más estable después de la relajación estructural resultó $E= -85.786$ eV.

- **NbAl₂₅**

Se dopa el cluster con niobio en varias posiciones y se realiza la relajación estructural.

La estructura más estable para este cluster resulta ser, como en el caso del molibdeno, la que contiene la impureza en su interior. En este caso también aumenta la distancia de los átomos que rodean la impureza con ésta. También hay una tendencia de la impureza a irse al interior del cluster cuando se encuentra en los vértices o las aristas, aunque parece menor que en el caso anterior.

Nuevamente, se ha considerado como $E= 0$ eV a la estructura más estable y se ha empleado de referencia con el resto de clusters. La energía del cluster más estable después de la relajación estructural resultó $E= -85.226$ eV.

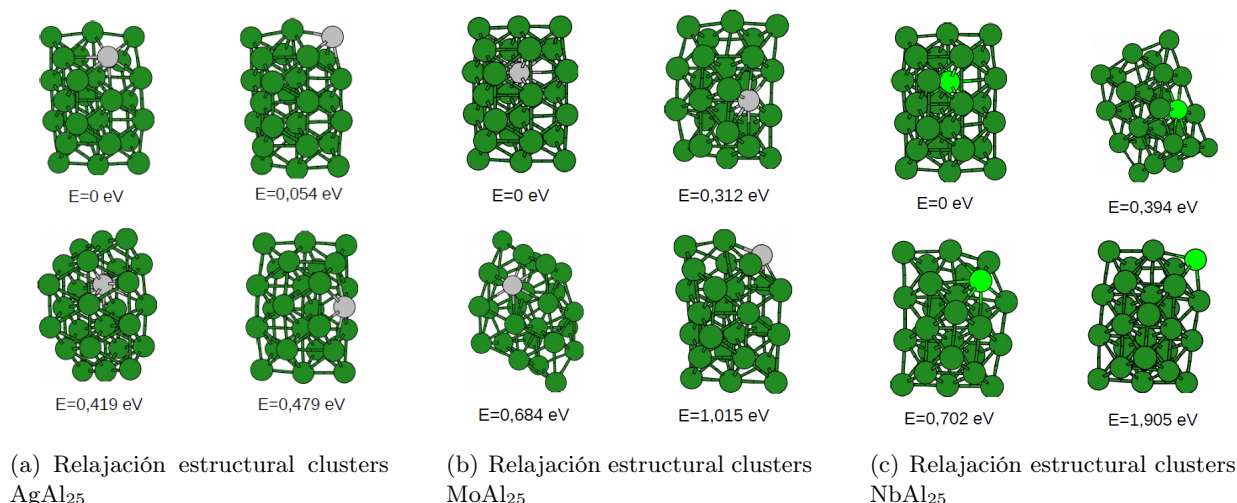


Figura 3.4: Relaxación estructural de clusters dopados con Ag, Mo y Nb.

- **PdAl₂₅**

Se dopa el cluster con una impureza de paladio en varias posiciones y se realiza la relajación de las estructuras.

La estructura más estable para este cluster resulta ser una cuya impureza se encuentra en un vértice, muy seguida por otra cuya impureza está en el interior. Existe otra estructura con la impureza en un vértice que también se acerca al valor de la mínima energía para este grupo de estructuras.

Nuevamente, se ha considerado como $E= 0$ eV a la estructura más estable y se ha empleado de referencia con el resto de clusters. La energía del cluster más estable después de la relajación estructural resultó $E= -80.640$ eV.

- **RhAl₂₅**

En este caso, se dopa el cluster con una impureza de rodio en varias posiciones y se realiza la relajación estructural.

La estructura más estable para este cluster resulta aquella cuya impureza se encuentra en el interior del cluster, aunque las energías de las estructuras con las impurezas en los vértices y las aristas tienen diferencias muy ligeras, por lo que se observa que no existe una predominancia en la estabilidad según dónde se encuentre la impureza. A pesar de tener energías muy similares, si se puede observar que las impurezas exteriores tienen una tendencia a irse al interior del cluster.

Nuevamente, se ha considerado como $E= 0$ eV a la estructura más estable y se ha empleado de referencia con el resto de clusters. La energía del cluster más estable después de la relajación estructural resultó $E= -84.168$ eV.

- **RuAl₂₅**

Se dopa el cluster de aluminio con una impureza de rutenio en varias posiciones y se realiza la relajación estructural.

La estructura más estable en este caso se observa para el cluster cuya impureza se encuentra en el interior. Además, se puede ver que en el resto de casos las impurezas tienen una tendencia a irse al interior del cluster.

Nuevamente, se ha considerado como $E= 0$ eV a la estructura más estable y se ha empleado de referencia con el resto de clusters. La energía del cluster más estable después de la relajación estructural resultó $E= -85.286$ eV.

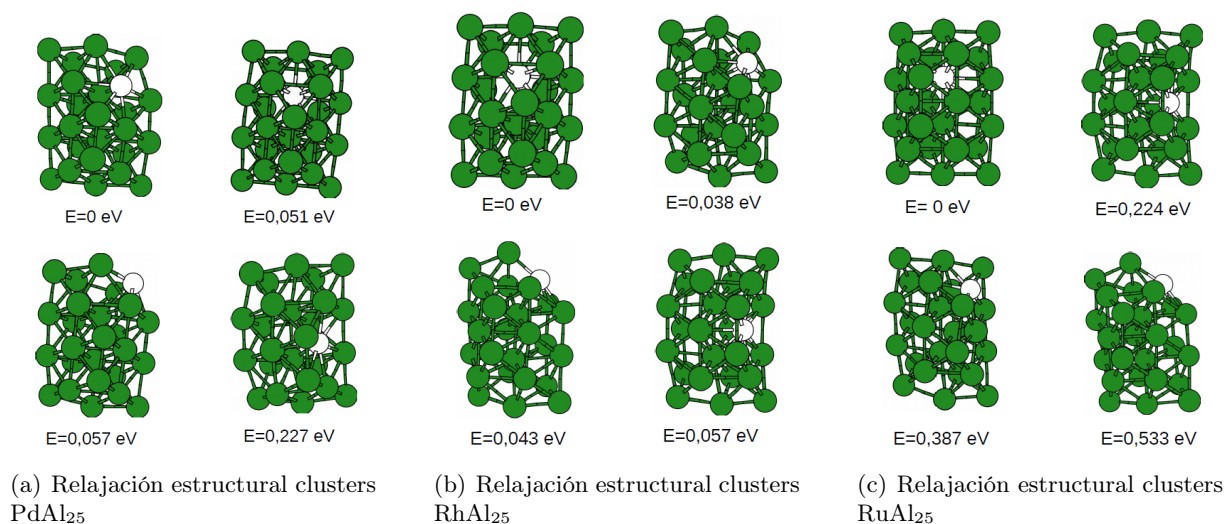


Figura 3.5: Relajación estructural de clusters dopados con Pd, Rh y Ru.

- **YAl₂₅**

Se dopa el cluster de aluminio con una impureza de itrio en varias posiciones, realizando una relajación estructural.

La estructura más estable para este caso es la que tiene el átomo de itrio en uno de los vértices de la estructura. Se puede observar, además, que esta impureza tiene una tendencia a alejarse de los átomos de aluminio.

Se ha considerado como $E= 0$ eV a la estructura más estable y se han referenciado las demás energías a partir de ello. La energía del cluster más estable después de la relajación estructural resulta $E= -80.783$ eV.

- **ZrAl₂₅**

Por último, se dopa el cluster de aluminio con una impureza de circonio en varias posiciones, realizando una relajación estructural de los distintos clusters.

La estructura más estable resulta con una impureza en uno de los vértices del clusters enlazado directamente con uno de los átomos de aluminio del interior. Cuando existe un enlace directo con el interior del cluster, el átomo de circonio tiende a irse al interior del cluster, mientras que como en el último caso de la imagen, si no está enlazado con el átomo interior se observa una tendencia a alejarse del resto de átomos del cluster.

Se ha considerado como $E= 0$ eV a la estructura más estable, sirviendo de referencia para las demás energías. La energía del cluster más estable posterior a su relajación estructural resulta $E= -82.710$ eV.

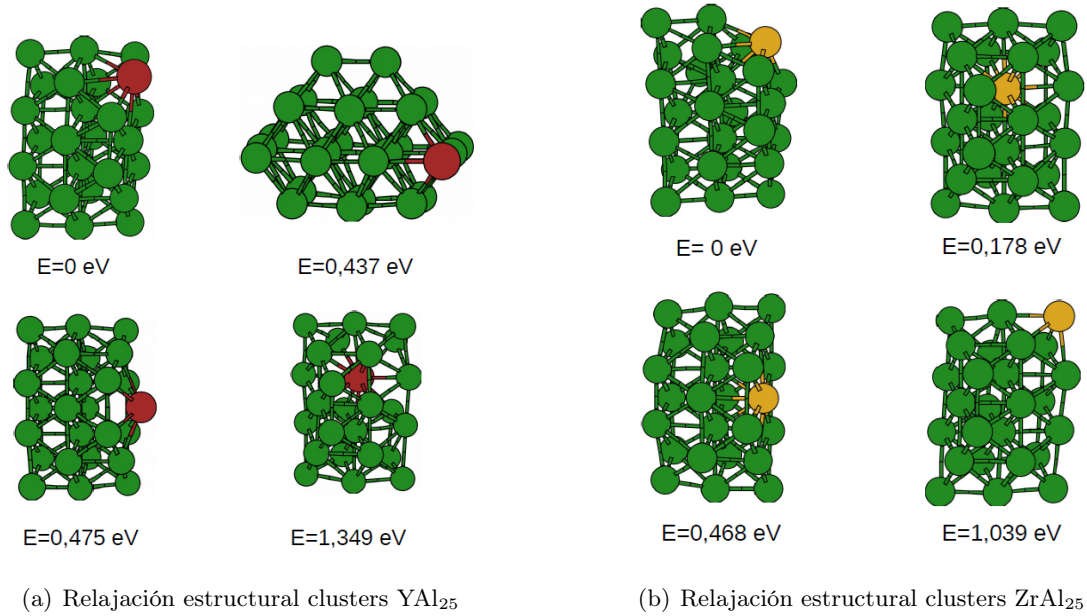


Figura 3.6: Relajación estructural de clusters dopados con Y, Zr.

3.2.3. Absorción de H_2 molecular en los clusters XAl_{25}

Una vez realizada la relajación estructural para los distintos clusters con las distintas impurezas se seleccionan algunas de las estructuras para realizar la absorción de H_2 molecular. Se ha realizado una selección de algunos clusters para ver el comportamiento ante dicha absorción y su energía de enlace siguiendo la siguiente fórmula:

$$E_b(H_2) = E(H_2) + E(XAl_{25}) - E(H_2/XAl_{25})$$

De esta forma, se comienza con el estudio:

- **H_2 molecular en $AgAl_{25}$**

A la hora de realizar la absorción de H_2 molecular sobre el cluster de aluminio dopado con plata se ha elegido la estructura más estable para llevarlo a cabo. Una vez realizada la absorción se obtiene una energía $E = -85.276$ eV.

Sabiendo que la energía del H_2 es $E(H_2) = 6.7323$ eV y $E(AgAl_{25}) = -78.563$ eV y empleando la fórmula mencionada previamente, resulta una energía de enlace $E_b(H_2) = -0.0199$ eV.

Al realizar la simulación se puede ver que en el inicio de la absorción la molécula de H_2 se encuentra a 3Å del cluster, finalizando aproximadamente a 4Å . Además, los átomos de hidrógeno no varían la distancia entre sí, por lo que no se produce disociación.

- **H_2 molecular en $MoAl_{25}$**

Para la absorción de H_2 molecular sobre los cluster de aluminio dopados con molibdeno, se han elegido dos estructuras sobre las que trabajar: la estructura más estable y otra cuya energía es $\Delta E = 0,312$ eV.

Para la estructura más estable resulta una energía $E = -92.512$ eV y se tiene $E(\text{MoAl}_{25}) = -85.786$ eV y la misma $E(\text{H}_2)$. Con esto se obtiene una energía de enlace $E_b(\text{H}_2) = -0.0069$ eV.

En el inicio de la absorción la molécula de H_2 se encuentra a aproximadamente 3\AA mientras que al final se ve que se ha separado hasta una distancia de aproximadamente 4\AA .

Mientras tanto, para la estructura con $\Delta E = 0,312$ eV, se obtiene una energía $E = -92.460$ eV y se tiene $E(\text{MoAl}_{25}) = -85.474$ eV. Con estos datos se obtiene como energía de enlace $E_b(\text{H}_2) = 0.2536$ eV.

Se coloca a aproximadamente 2.8\AA la molécula de H_2 para que finalmente se sitúe a 1.8\AA . Además, los átomos de hidrógeno comienzan a separarse, pasando de una distancia de 0.75\AA entre sí a 0.88\AA .

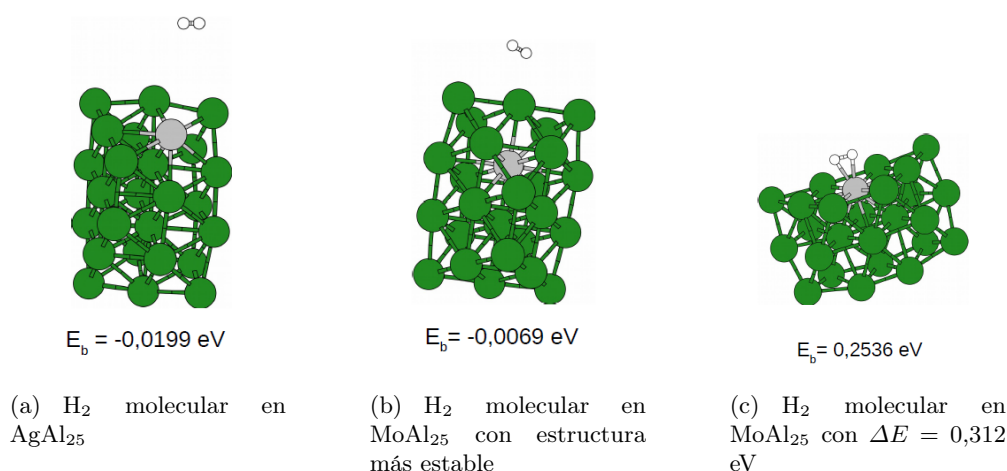


Figura 3.7: Absorción de H_2 molecular en clusters AgAl_{25} y MoAl_{25} .

• H_2 molecular en PdAl_{25}

En la absorción de H_2 molecular sobre clusters de aluminio dopados con paladio, se han utilizado dos estructuras sobre las que llevar a cabo dicha absorción: la estructura más estable y otra cuya diferencia de energía con la estructura anterior resulta $\Delta E = 0,051$ eV.

La energía resultante de la absorción en la estructura más estable es $E = -87.378$ eV y, teniendo $E(\text{PdAl}_{25}) = -80.640$ eV y la misma $E(\text{H}_2)$ utilizada con anterioridad, se obtiene una energía de enlace $E_b(\text{H}_2) = 0.0052$ eV.

Antes de comenzar la absorción, se acerca la molécula de H_2 a una distancia de aproximadamente 3\AA , mientras que al final del proceso esta distancia se ha ampliado a aproximadamente 4\AA en lugar de aproximarse y, además, la molécula de H_2 mantiene sus átomos a una distancia de $0,75\text{\AA}$, por lo que no han iniciado la disociación.

Una vez realizado el estudio para el cluster más estable, se lleva a cabo la absorción para el cluster con $\Delta E = 0,051$ eV, de forma que se sitúa la molécula de H_2 inicialmente a una distancia aproximada de 2.8\AA del cluster y los átomos de la molécula se encuentran a 0.75\AA .

De esta forma, una vez finalizado el proceso, se encuentra la molécula de H_2 a una distancia aproximada de 4\AA y manteniendo la distancia entre sus átomos, de forma que no se inicia la disociación. Resulta una energía $E = -87.527$ eV que, teniendo $E(\text{PdAl}_{25}) = -80.589$ eV y la misma $E(\text{H}_2)$ utilizada con anterioridad, se llega a una energía de enlace $E_b(\text{H}_2) = 0.2049$ eV.

• **H₂ molecular en ZrAl₂₅**

Por último, se realiza el proceso de absorción de H₂ sobre clusters de aluminio dopado con circonio, para el que se han elegido dos estructuras diferentes: la estructura más estable y una estructura con una diferencia de energía con la estructura anterior de $\Delta E = 0,178$ eV.

En el caso de la estructura más estable, se sitúa la molécula de H₂ a una distancia aproximada de 2.7Å y sus átomos se sitúan a una distancia de 0.75Å el uno del otro.

Una vez finalizado el proceso, la molécula ha visto reducida la distancia con el cluster a 2.26Å y sus átomos han ampliado la distancia entre ellos a 0.78Å, de forma que se ha iniciado la absorción y disociación de la molécula. Se ha llegado a una energía $E = -89.729$ eV y, con $E(\text{ZrAl}_{25}) = -82.710$ eV y la misma $E(\text{H}_2)$ utilizada con anterioridad, se llega a una energía de enlace $E_b(\text{H}_2) = 0.2854$ eV.

Para el caso del cluster con $\Delta E = 0,178$ eV, se sitúa la molécula de H₂ a una distancia de aproximadamente 3Å del cluster y de 0.75Å entre sus átomos, como en el resto de casos.

Una vez finalizado el proceso de absorción, la molécula de H₂ se encuentra a una distancia de aproximadamente 4Å, habiéndose alejado del cluster y, además, sus átomos no han variado la distancia entre ellos, por lo que no se ha iniciado una disociación. Se obtiene una energía del proceso $E = -89.275$ eV y, con $E(\text{ZrAl}_{25}) = -82.532$ eV y la misma $E(\text{H}_2)$ utilizada con anterioridad, se llega a una energía de enlace $E_b(\text{H}_2) = 0.0104$ eV.

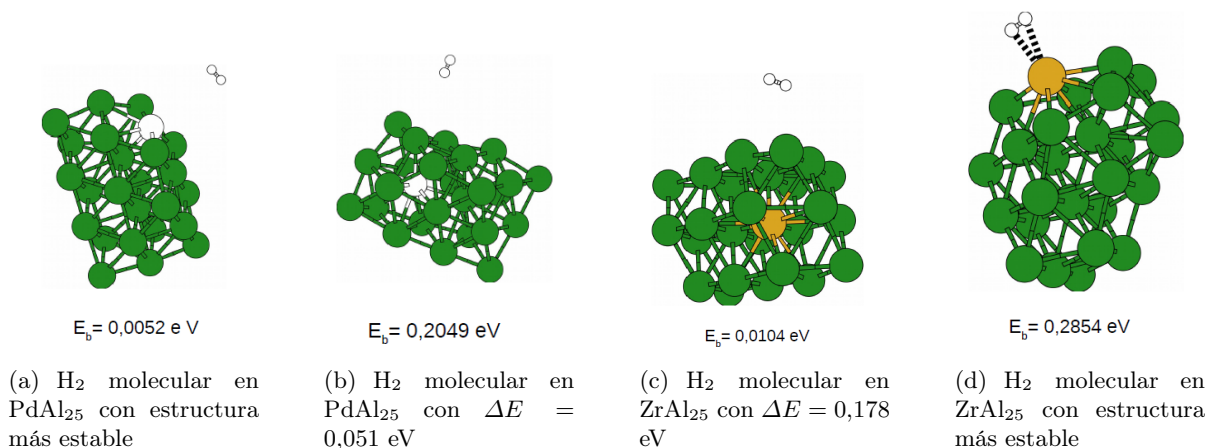


Figura 3.8: Absorción de H₂ molecular en clusters PdAl₂₅ y ZrAl₂₅.

3.2.4. Absorción de H₂ disociado en los clusters XAl₂₅

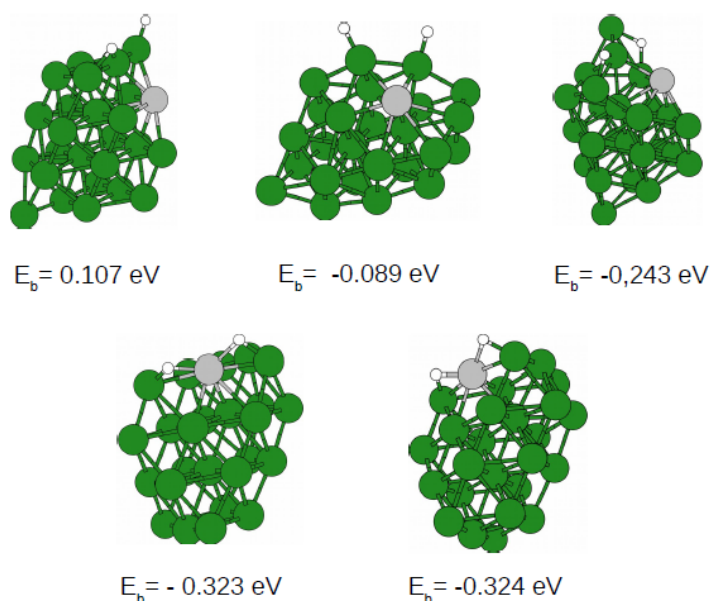
Siguiendo el mismo procedimiento que con el cluster Al₂₆ sin dopar, ahora se realiza la absorción de la molécula de H₂, pero esta vez disociada, sobre los clusters XAl₂₅. Para cada uno de los clusters estudiados en la absorción de la molécula de H₂ se colocan los átomos H enlazados con el cluster en distintas posiciones, viendo en cuál de ellas la absorción es más favorable.

• **H₂ disociado en AgAl₂₅**

Para la absorción de H₂ disociado sobre el cluster de AgAl₂₅ se ha empleado la estructura más estable, cuya energía tras la relajación estructural resultó de $E(\text{AgAl}_{25}) = -78,564$ eV.

Se realiza la absorción de H_2 disociado en varias posiciones del cluster, con el fin de encontrar alguna en la que se mejore la capacidad de absorción. Únicamente se ha obtenido una posición para los átomos de hidrógeno en la que la energía de absorción sea positiva, indicando que la absorción y disociación es más probable. Pero, aparentemente, la plata como metal dopante no muestra una mejora en la absorción con respecto al cluster puro.

En las estructuras de la imagen, que corresponden con las geometrías finales, posteriores a la relajación estructural, se puede ver que la impureza de plata tiene una tendencia a alejarse de los átomos de Aluminio y encontrarse lo más exterior posible. Se observa que se ha deformado ligeramente la estructura en todos los casos, alejándose la plata de sus átomos vecinos.



(a) H_2 disociado en $AgAl_{25}$ con estructura más estable

Figura 3.9: Absorción de H_2 disociado en cluster $AgAl_{25}$ y sus energías de enlace.

- **H_2 disociado en $MoAl_{25}$**

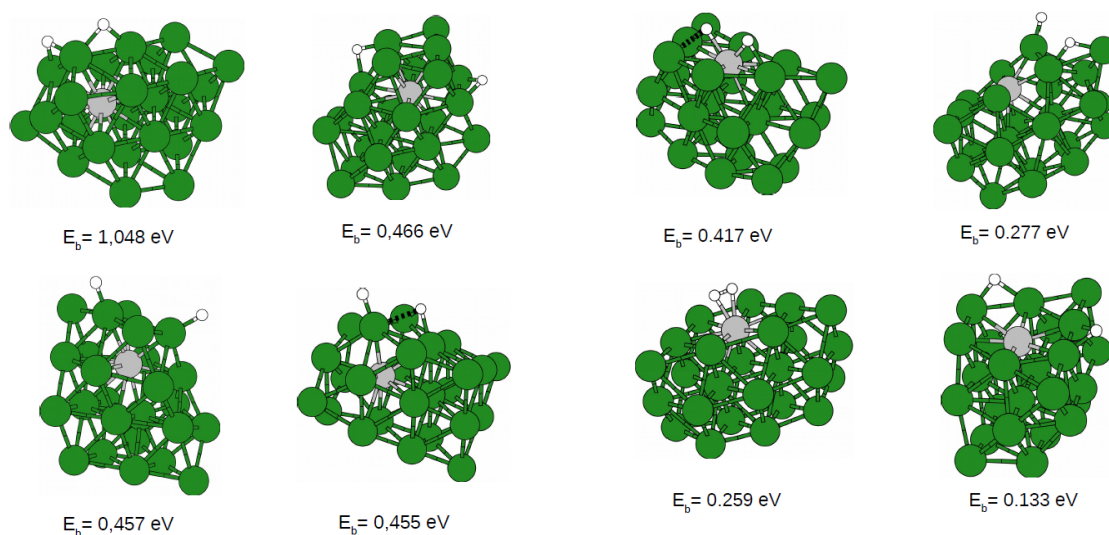
Para la absorción de H_2 disociado en el cluster dopado con molibdeno se han empleado dos estructuras distintas, la estructura más estable, cuya impureza se encuentra en el interior y con una energía después de la relajación estructural $E(MoAl_{25}) = -85.785 \text{ eV}$ y una estructura con una diferencia de energía respecto a la anterior $\Delta E = 0.312 \text{ eV}$, cuya impureza se encuentra en el exterior del cluster y la energía después de la relajación estructural resultó $E(MoAl_{25}) = -85.474 \text{ eV}$.

Una vez realizada la absorción de H_2 disociado colocado en distintas posiciones sobre el primer cluster mencionado, se puede observar que en todos los casos la energía de absorción es positiva, indicando que el molibdeno en el interior aumenta la reactividad de los átomos de Aluminio del cluster, mejorando la capacidad de absorción y disociación.

En el caso del segundo cluster mencionado, también se observa que las energías de absorción son positivas, fomentando la absorción y disociación, aunque las energías son menores que en

el caso anterior. Al encontrarse la impureza situada en el exterior del cluster, los átomos de hidrógeno se encuentran reaccionando directamente con la impureza de molibdeno, de forma que esta no logra realizar una activación de los átomos de Aluminio del cluster y la capacidad de absorción y disociación es menor que para el caso en el que la impureza se encuentra en el interior.

También se puede ver en las energías de absorción calculadas que el molibdeno es una de las impurezas con las que se ha trabajado que mejor rendimiento ofrece en cuanto a la activación del Aluminio para mejorar la capacidad de absorción y disociación del cluster.



(a) H_2 disociado en MoAl_{25} con estructura más estable (b) H_2 disociado en MoAl_{25} con $\Delta E = 0,312 \text{ eV}$

Figura 3.10: Absorción de H_2 disociado en clusters MoAl_{25} y sus energías de enlace.

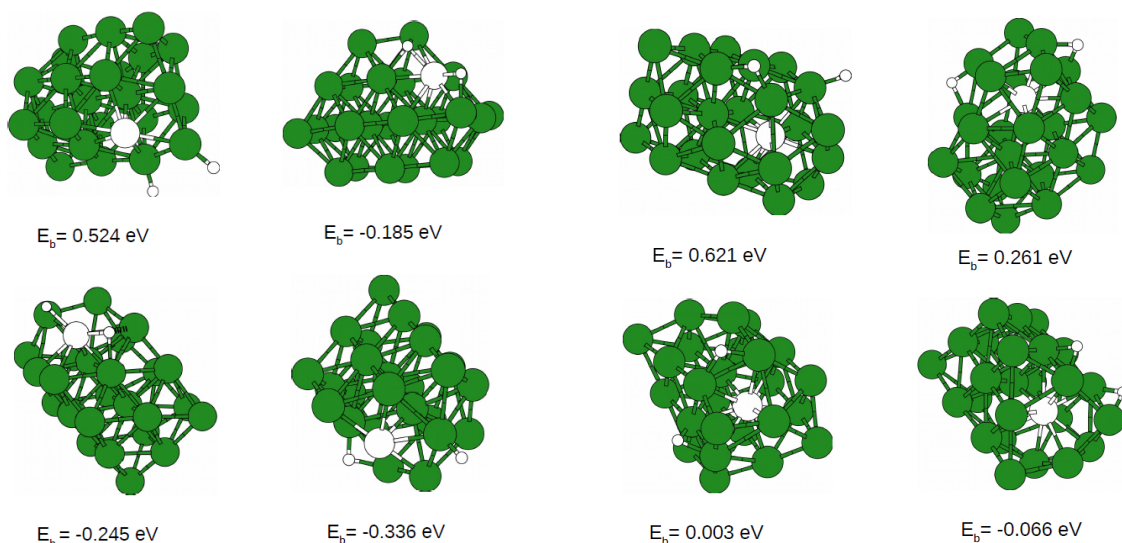
• H_2 disociado en PdAl_{25}

Para la absorción de H_2 disociado en clusters dopados con paladio se han elegido dos geometrías distintas, una con la estructura más estable, cuya energía después de la relajación estructural resultó $E(\text{PdAl}_{25}) = -80.640 \text{ eV}$, y otra con una diferencia de energía con la anterior $\Delta E = 0.051 \text{ eV}$ siendo su energía después de la relajación estructural $E(\text{PdAl}_{25}) = -80.589 \text{ eV}$. En el primer caso la impureza de paladio se encuentra en el exterior del cluster, mientras que en el segundo se encuentra en el interior. De este modo se pueden estudiar ambas situaciones y sus diferencias.

Como en el caso de la impureza de plata, no existe una mejora en la capacidad de absorción y disociación, puesto que los resultados de las energías de absorción para las diferentes posiciones de absorción de los átomos de hidrógeno no difieren demasiado con respecto a las mismas para el caso del cluster puro.

Además, no parece existir una máxima relevancia en cuanto a la posición de la impureza, puesto que no hay una mejora sustancial en las energías de absorción dependiendo de la posición de la impureza. Si es cierto que existe una mejora si la impureza se encuentra en el interior pero no es altamente relevante.

En este caso, como en el de la plata, la impureza tiene, aparentemente, una tendencia a situarse en el exterior del cluster. Se puede observar como en las figuras de la absorción cuando la impureza se encuentra en el interior sufren una pequeña deformación, haciendo que la impureza se abra paso para situarse lo más externamente posible.



(a) H_2 disociado en $PdAl_{25}$ con estructura más estable (b) H_2 disociado en $PdAl_{25}$ con $\Delta E = 0,051$ eV

Figura 3.11: Absorción de H_2 disociado en clusters $PdAl_{25}$ y sus energías de enlace.

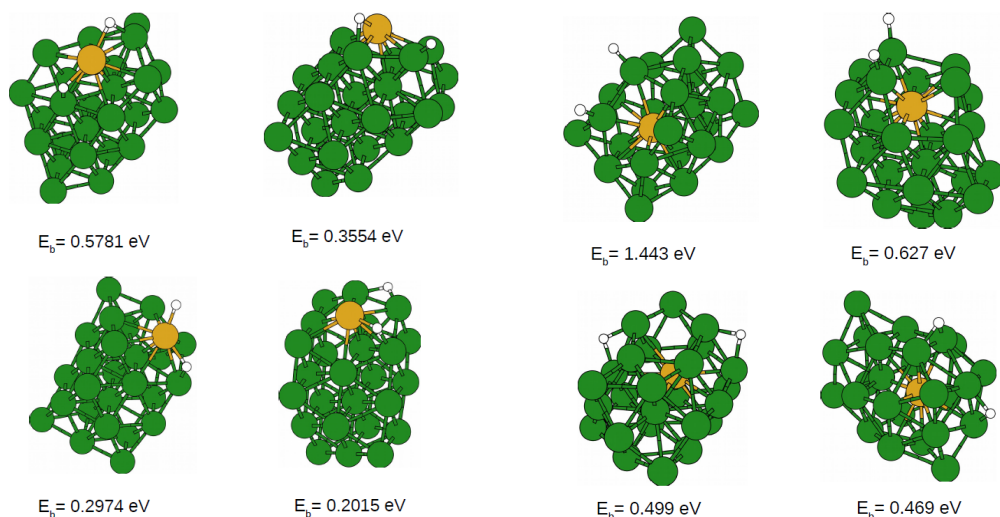
- **H_2 disociado en $ZrAl_{25}$**

Finalmente, para el caso de la impureza de circonio, se emplean dos geometrías sobre las cuáles se van a absorber los átomos de H_2 disociados. Una de estas geometrías contiene la impureza en el exterior de su estructura, que corresponde a la más estable después de la relajación y con una energía $E(ZrAl_{25}) = -82.710$ eV. La otra geometría contiene la impureza en el interior y corresponde a la estructura que posee una diferencia de energía con la anterior $\Delta E = 0.178$ eV, con su respectiva energía después de la relajación $E(ZrAl_{25}) = -82.532$ eV.

En el caso de la primera de las estructuras, con la impureza en el exterior se puede observar que en todos los casos de absorción, la energía resultante es positiva, pero hay que tener en cuenta que dicha absorción se está realizando directamente sobre la impureza, de forma que los átomos de hidrógeno interactúan directamente con ella y no se realiza una activación de los átomos de Aluminio del cluster. Además, cada impureza tiene un límite de átomos que pueden ser absorbidos, por lo que no resulta útil respecto del objetivo de este trabajo.

Sin embargo, en el caso de la segunda de las estructuras, cuya impureza se encuentra en el interior, se observa que todas las energías obtenidas son positivas y bastante altas, siendo así que se ha obtenido la energía de absorción más alta de todo este trabajo, con $E_b(H_2) = 1.443$ eV.

Al contrario de lo que sucedía con el paladio y la plata, se observa cómo el átomo de la impureza de circonio tiene una tendencia irse hacia el interior de la estructura. En el caso de la impureza en el exterior, se ve como en la estructura relajada el átomo de circonio ha deformado ligeramente la geometría y se ha situado más en el interior.



(a) H_2 disociado en $ZrAl_{25}$ con estructura más estable (b) H_2 disociado en $ZrAl_{25}$ con $\Delta E = 0,178$ eV

Figura 3.12: Absorción de H_2 disociado en clusters $ZrAl_{25}$ y sus energías de enlace.

3.3. Barreras de energía

3.3.1. Introducción

Como se ha mencionado en la sección 2.2.7, se ha introducido una nueva línea de código en el fichero de python, de forma que, para este caso, mantenga fija la distancia entre los átomos de la molécula de H_2 durante la reacción de absorción de la misma, comenzando en un estado inicial con una distancia interatómica de $0,75\text{\AA}$ y finalizando con una distancia interatómica de 3\AA .

3.3.2. Barrera de disociación de H_2 en cluster Al_{26}

Primero se selecciona la estructura más estable del cluster Al_{26} , con la que se han realizado los cálculos de apartados anteriores, y se le absorbe una molécula de H_2 llevando a cabo el proceso anteriormente descrito. Una vez realizados los cálculos, con todas las distancias entre los átomos de hidrógeno deseadas, se plasman los resultados en una gráfica, donde el eje de abcisas corresponderá a la distancia interatómica y el eje de ordenadas a la energía de la reacción.

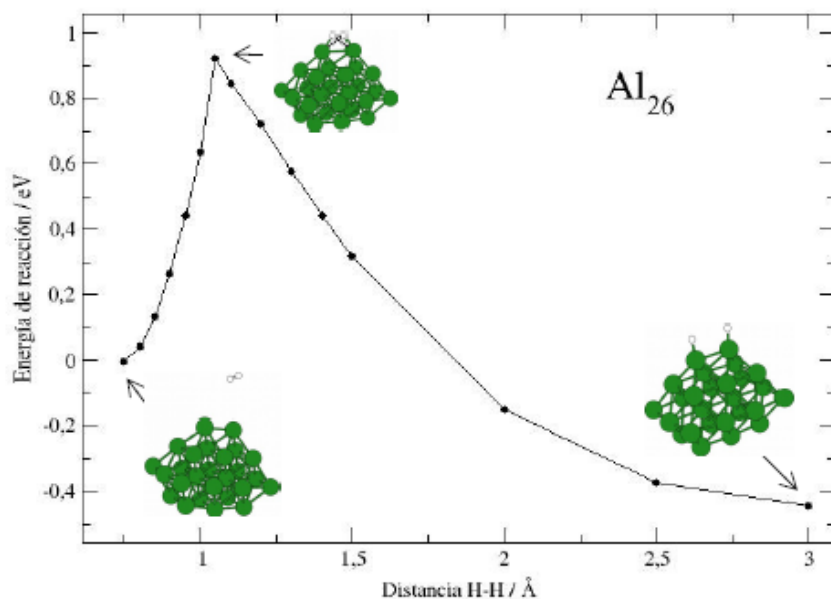


Figura 3.13: Barrera de disociación de la molécula de H₂ al ser absorbida por un cluster de Al₂₆

En el estado inicial existe una energía $E_b = 0.0017$ eV y en el estado de transición se tiene que dicha energía es $E_b = -0.9209$ eV. Ésta última es denominada *Energía de activación*. Teniendo las energías de ambos estados, se obtiene una altura de 0.9192 eV para esta barrera.

3.3.3. Barrera de disociación de H₂ en cluster MoAl₂₅

Ahora, siguiendo el mismo procedimiento que para la absorción de H₂ en el cluster de Al₂₆, se repite para el cluster de MoAl₂₅, de forma que se ha elegido la estructura cuya impureza se encuentra en el interior del cluster y se han realizado los cálculos con las mismas distancias entre los átomos de hidrógeno.

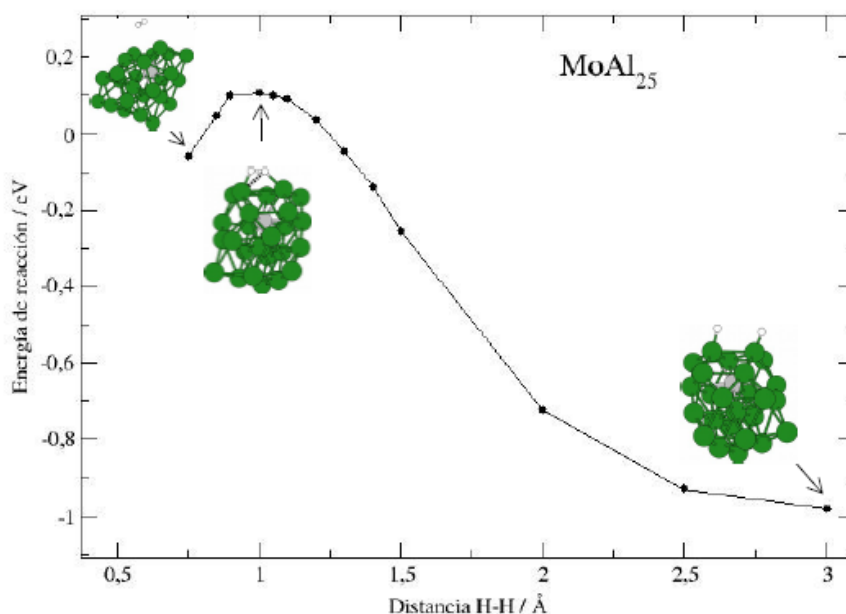


Figura 3.14: Barrera de disociación de la molécula de H₂ al ser absorbida por un cluster de MoAl₂₅

Se tiene en el estado inicial una energía $E_b = 0.0583$ eV y en el estado de transición dicha energía es $E_b = -0.1091$ eV, de forma que resulta una altura de barrera de 0.0508 eV. Se observa que la altura de la barrera ha decrecido en 0.8684 eV. Una vez estudiadas ambas barreras de forma individual, se procede a plasmar ambas curvas dentro de la misma gráfica, para así observar de forma más visual el cambio entre ambas barreras.

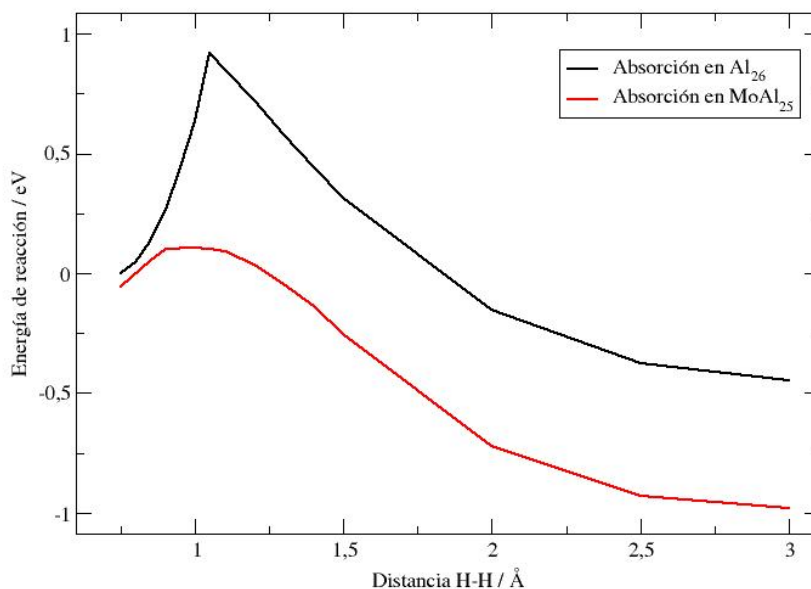


Figura 3.15: Gráfica comparativa con ambas barreras de energía.

Esta diferencia de altura entre ambas barreras se debe, principalmente, a que la impureza de molibdeno situada en el interior propicia que el Aluminio sea más reactivo a la disociación del H_2 . Sin embargo, si la impureza se encontrase en la superficie del cluster y se realizara la absorción sobre ésta, la molécula de H_2 interactuaría directamente con la impureza pudiendo llegar a su disociación sin existencia de una barrera. Esto muestra que impurezas de este tipo de metales de transición, internas en pequeños clusters de Aluminio, hacen que disminuya la energía de disociación, permitiendo mayor facilidad en la rotura del enlace de los átomos de la molécula de H_2 que los clusters pequeños de Aluminio puro.

Capítulo 4

Conclusiones

A lo largo de este trabajo se han buscado impurezas que mejorasen la reactividad de un cluster de Aluminio a la hora de absorber moléculas de H_2 y disociarlas. Este proceso se ha llevado a cabo a través de un estudio mediante simulaciones con el programa GPAW, de forma que inicialmente se ha realizado una relajación estructural de diversas geometrías para un cluster de Al_{26} , buscando cuál de ellas se encuentra a una menor energía. Una vez obtenida esta estructura, se ha procedido a realizar la absorción tanto de H_2 molecular como disociado, mostrando que cuando la molécula se absorbe sin disociar, se mantiene a una distancia de 4Å y no forma ningún enlace con el cluster y cuando la molécula se absorbe con sus átomos disociados es difícil encontrar unas posiciones que favorezcan la disociación.

Para favorecer la absorción de H_2 se ha dopado el cluster de Aluminio con átomos de distintos metales de transición, colocándolos tanto en el interior del cluster como en el exterior. Se ha seguido el mismo procedimiento que para el cluster puro, encontrando la estructura más estable de varias geometrías y también otras con posibilidades interesantes. Se ha estudiado la absorción de H_2 molecular sobre las geometrías con energía más baja y se han seleccionado algunas más sobre las que también se ha realizado el proceso. Se observa que cuando la impureza se encuentra en el interior, la molécula de H_2 no llega a ser absorbida, mientras que cuando se realiza la absorción sobre la impureza puede llegar a absorberse e incluso comenzar a disociarse, como es en los casos de las impurezas de molibdeno y circonio. En los casos de las impurezas de plata y paladio la molécula de H_2 no interacciona y se mantiene a una distancia de 4Å .

Cuando se realiza la absorción de H_2 disociado en los clusters dopados se favorece la disociación de la molécula con una alta energía de disociación, tanto si la impureza se encuentra en el exterior interaccionando en las proximidades como cuando la impureza está en el interior realizando una activación de los átomos de Aluminio, la molécula de H_2 se absorbe mejor.

Visualizando los resultados obtenidos para la absorción de H_2 disociado se ha podido ver que las impurezas de plata y paladio tienen una tendencia a encontrarse en el exterior del cluster, mientras que las impurezas de molibdeno y circonio tienen tendencia a encontrarse en el interior. Esta tendencia puede determinar cuán buena puede ser una impureza a la hora de mejorar la reactividad del cluster de Aluminio, ya que las impurezas tendientes al interior son también las que más mejoran la capacidad de absorción y disociación.

Finalmente se han calculado las barreras de energía para la disociación de la molécula de H_2 sobre el cluster de Al_{26} puro y sobre el cluster dopado de $MoAl_{25}$ con la impureza en el interior. En esta situación se ha comprobado que cuando el cluster se encuentra dopado con una impureza en su interior, hace que el Aluminio sea más reactivo a la absorción de la molécula de H_2 y hace que la altura de la ba-

rrera se vea reducida a una más superable, favoreciendo de esta manera la absorción y disociación de H₂.

Teniendo en cuenta el elevado interés que existe en lograr desarrollar un material que tenga una alta energía de absorción y gran capacidad de almacenamiento del hidrógeno para su posterior uso, los resultados obtenidos en este trabajo puede ser de gran ayuda en la consecución de dicho material. Emplear este tipo de nanoclusters de Aluminio dopados con distintos elementos en el interior de su estructura pueden mejorar las propiedades de absorción del hidrógeno en una amplia variedad de materiales nanoestructurados.

Bibliografía

- [1] Man Mohan, Vinod Kumar Sharma, E. Anil Kumar, and V. Gayathri. Hydrogen storage in carbon materials—a review. *Energy Storage*, 2019.
- [2] Julio A. Alonso and María J. López. Interaction of hydrogen with graphitic surfaces, clean and doped with metal clusters. *Springer Nature*, 2018.
- [3] Julio A. Alonso and María J. López. Palladium clusters, free and supported on surfaces, and their applications in hydrogen storage. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022.
- [4] María Blanco-Rey, J. Iñaki Juaristi, Maite Alducin, María J. López, and Julio A. Alonso. «Is spillover relevant for hydrogen adsorption and storage in porous carbons doped with palladium nanoparticles?». *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016.
- [5] «Aluminium clusters for molecular hydrogen storage and the corresponding alanes as fuel alternatives: A structural and energetic analysis». *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013.