Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

Simulación de la adsorción de hidrógeno en catalizadores de vanadio de clúster único soportados en materiales laminares

Autora: Irene Belloso Lorenzo
Tutoras: Estefanía Germán Gorosito y María José López Santodomingo
2024

Índice

Índice de figuras III

Índice de tablas IV

Índice de términos IV

Abstract 1

Resumen 1

1. Introducción 2
1.1. Grafdiino (GDY) . . . 4
1.2. Vanadio . . . 5
1.3. Clústeres de V_6 . . . 5

2. Teoría funcional de la densidad (DFT) 6
2.1. La ecuación de Schrödinger y el problema de muchos cuerpos . . . 6
2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer . . . 7
2.3. Densidad electrónica . . . 8
2.4. Teoremas de Hohenberg y Kohn . . . 8
2.5. Ecuación de Kohn-Sham . . . 9
2.6. Pseudopotenciales . . . 10
2.7. Sistemas periódicos . . . 10

3. Metodología 11
3.1. Quantum ESPRESSO . . . 11
3.2. Clúster de V_6 . . . 13
3.3. Adsorción de V_6 en GDY (V_6@GDY) . . . 14
3.4. Adsorción de H_2 en V_6@GDY (H_2@V_6GDY) . . . 15
3.5. Densidad de carga y de espín . . . 15
3.6. Densidad de estados (DOS) . . . 16

4. Resultados 16
4.1. Aproximación de bajo cubrimiento para GDY dopado con V_6 . . . 17
4.1.1. Adsorción del clúster de V_6 sobre GDY . . . 17
4.1.2. Adsorción de H_2 en V_6@GDY . . . 20
4.2. GDY dopado con un clúster de V_6 por celda: alto cubrimiento . . . 26
4.2.1. Adsorción del clúster de V_6 . . . 26
4.2.2. Adsorción de H_2 en V_6@GDY . . . 29
4.2.3. Adsorción de la segunda molécula de H_2 en V_6@GDY . . . 35

5. Conclusiones 40

Bibliografía 40

A. Anexo 43
A.1. Quantum ESPRESSO . . . 43
A.2. Adsorción del clúster de V_6 sobre GDY en la celda del GDY . . . 46
A.3. Adsorción de H_2 en V_6@GDY en la celda del GDY . . . 48
A.4. Adsorción de H_2 en H_2@V_6GDY en la celda del V_6@GDY . . . 50
A.5. Energías de adsorción y magnetización. . . . 51

Índice de figuras

1. Ciclo del hidrógeno a través de un proceso de electrólisis. 2
2. Densidades de energía por unidad de masa y volumen de diversas sustancias. . . 3
3. Celda unidad y estructura del GDY 4
4. Átomos de carbono con posiciones fijadas y no fijadas. 13
5. V_6 en configuración octaédrica. 14
6. Configuración más estable de la adsorción V_6 sobre GDY en la celda del GDY. . . 18
7. Variación de la densidad de carga para V_6@GDY en la celda del GDY. 18
8. Densidad de espín para V_6@GDY en la celda del GDY. 19
9. Densidad de estados de V_6@GDY en la celda del GDY. 20
10. Configuración más estable para la adsorción molecular de H_2 sobre V_6@GDY en la celda del GDY. 21
11. Configuración más estable para la adsorción disociada de H_2 sobre V_6@GDY en la celda del GDY. 22
12. Variación de la densidad de carga para H_2@V_6GDY molecular en la celda del GDY. 23
13. Variación de la densidad de carga para H_2@V_6GDY disociado en la celda del GDY. 23
14. Densidad de espín para H_2@V_6GDY molecular en la celda del GDY. 24
15. Densidad de espín para H_2@V_6GDY disociado en la celda del GDY. 24
16. Densidad de estados de H_2@V_6GDY molecular en la celda del GDY. 25
17. Densidad de estados de H_2@V_6GDY disociado en la celda del GDY. 26
18. Configuración más estable para la adsorción de V_6 sobre GDY en la celda del V_6@GDY. 27
19. Variación de la densidad de carga para V_6@GDY en la celda del V_6@GDY. 28
20. Densidad de espín para V_6@GDY en la celda del V_6@GDY. 28
21. Densidad de estados de V_6@GDY en la celda del V_6@GDY. 29
22. Configuración más estable de la adsorción molecular de H_2 sobre V_6@GDY en la celda del V_6@GDY. 30
23. Configuración más estable de la adsorción disociada de H_2 sobre V_6@GDY en la celda del V_6@GDY. 31
24. Variación de la densidad de carga para H_2@V_6GDY molecular en la celda del V_6@GDY. 31
25. Variación de la densidad de carga para H_2@V_6GDY disociado en la celda del V_6@GDY. 32
26. Densidad de espín para H_2@V_6GDY molecular en la celda del V_6@GDY. 32
27. Densidad de espín para H_2@V_6GDY disociado en la celda del V_6@GDY. 33
28. Densidad de estados de H_2@V_6GDY molecular en la celda del V_6@GDY. 34
29. Densidad de estados de H_2@V_6GDY disociado en la celda del V_6@GDY. 34
30. Configuración más estable para la adsorción molecular de H_2 sobre H_2@V_6GDY en la celda del V_6@GDY. 36
31. Configuración más estable para la adsorción disociada de H_2 sobre H_2@V_6GDY en la celda del V_6@GDY. 36
32. Variación de la densidad de carga de $2H_2$@V_6GDY molecular en la celda del V_6@GDY. 37
33. Variación de la densidad de carga de $2H_2$@V_6GDY disociado en la celda del V_6@GDY. 37
34. Densidad de espín de $2H_2$@V_6GDY molecular en la celda del V_6@GDY. 38
35. Densidad de espín de $2H_2$@V_6GDY disociado en la celda del V_6@GDY. 38
36. Densidad de estados de $2H_2$@V_6GDY molecular en la celda del V_6@GDY. 39
37. Densidad de estados de $2H_2$@V_6GDY disociado en la celda del V_6@GDY. 40
38. Script utilizado para relajar el sistema $2H_2$@V_6GDY en la celda del V_6@GDY. . . 44

39. Script utilizado para calcular la densidad de carga del sistema $H_2@V_6$GDY en la celda del GDY. 45
40. Script utilizado para calcular la densidad de espín del sistema $H_2@V_6$GDY en la celda del GDY. 45
41. Script utilizado para calcular la densidad de estados del sistema $H_2@V_6$GDY en la celda del GDY. 46
42. Posiciones finales obtenidas para V_6@GDY en la celda del GDY. 47
43. Posiciones finales obtenidas para $H_2@V_6$GDY en la celda del GDY. 49
44. Posiciones finales obtenidas para $2H_2@V_6$GDY en la celda del V_6@GDY. 51

Índice de tablas

1. Vectores(a,b) y ángulo(γ) que definen la celda unidad del GDY y del V_6@GDY. . 27
2. Energía de adsorción y magnetización de los sistemas estudiados. 51

Índice de términos

a Vector de la celda unidad en la red real.

Ar Argón.

ATOMIC_POSITIONS Coordenadas de los átomos del sistema.

ATOMIC_SPECIES Tipos de átomos del sistema a relajar.

Avogadro Programa de visualización y modificación de sistemas atómicos.

b Vector de la celda unidad en la red real.

BGDY Boro-grafdiino.

c Vector de la celda unidad en la red real.

CELL_PARAMETERS Parámetros de la celda unidad a utilizar durante la relajación.

$\boldsymbol{CO_2}$ Dióxido de carbono.

conv_thr Criterio de convergencia de la densidad electrónica.

Core Sistema formado por el núcleo y los electrones más ligados de un átomo.

2D Bidimensional.

DFT Teoría del Funcional de la Densidad.

DOS Densidad de estados.

e Carga del electrón.

E Energía.

$\boldsymbol{E_{ads}}$ Energía de adsorción.

$\boldsymbol{E_{coh}}$ Energía de cohesión del clúster libre.

$\boldsymbol{E_{\text{conocida}}[\varphi_i]}$ Funcional energía de las interacciones conocidas.

$\boldsymbol{E_{corte}}$ Energía de corte de para la base de ondas planas que describe las funciones de onda electrónicas.

ecutrho Energía cinética de corte para la base de ondas planas que describe la densidad electrónica.

ecutwfc Energía cinética de corte para la base de ondas planas que describe las funciones de onda electrónicas.

$\boldsymbol{E_{ion}}$ Interacción Coulombiana entre pares de núcleos.

$\boldsymbol{E_F}$ Energía del nivel de Fermi.

$\boldsymbol{E[n(\vec{r})]}$ Funcional energía de la densidad electrónica.

$\boldsymbol{E_{XC}}$ Funcional de intercambio y correlación.

$\boldsymbol{\vec{G}}$ Vector de la red recíproca.

GGA Generalized Gradient Aproximation. Aproximación del Gradiente Generalizado. Categoría de funcionales utilizados para aproximar los efectos de intercambio y correlación.

GDY Grafdiino.

H Hamiltoniano.

$\boldsymbol{H_2}$ Molécula de hidrógeno.

$\boldsymbol{H_2@V_6GDY}$ Sistema formado tras la adsorción de una molécula de hidrógeno en una lámina de GDY dopada con V_6.

$\boldsymbol{2H_2@V_6GDY}$ Sistema formado tras la adsorción de dos moléculas de hidrógeno en una lámina de GDY dopada con V_6.

He Helio.

k Puntos del espacio recíproco.

K_POINTS Puntos del espacio recíproco.

m Masa de un electrón.

M Número de núcleos de un sistema.

$\boldsymbol{M_i}$ Masa del i-ésimo núcleo.

mixing_beta Factor de mezclado de la densidad electrónica de la iteración previa para formar la nueva densidad electrónica.

MMO Mezcla de Óxidos Metálicos.

MOF Compuestos orgánico-metálicos.

Monkhort-Pack Tipo de muestreo y discretización que se realiza en la primera zona de Brillouin.

MXenos Materiales bidimensionales de espesor nanométrico que están constituidos por capas alternadas (3, 5 o 7) de un metal de transición y átomos de carbono.

N Número de electrones de un sistema.

nat Número de átomos de un sistema a relajar con Quantum ESPRESSO.

$\boldsymbol{n_{KS}(\vec{r})}$ Nueva densidad electrónica.

$\boldsymbol{n(\vec{r})}$ Densidad electrónica.

PAW Projector Augmented Wave. Tipo de pseudopotencial.

PBE Perdew-Burke-Ernzerhof. Tipo de funcional GGA.

Pd Paladio.

Quantum ESPRESSO Programa que permite la relajación y estudio de sistemas atómicos.

Rh Rodio.

$\boldsymbol{\vec{r_i}}$ Vector que describe la posición del i-ésimo electrón.

$\boldsymbol{\vec{R}_i}$ Vector que describe la posición del i-ésimo núcleo.

relax Tipo de cálculo que permite la relajación de las posiciones atómicas pero no de la celda unidad.

Script Conjunto de instrucciones de programación necesario para correr el programa.

sp Hibridación de un orbital s con un orbital p. Ocurre en átomos de carbono con enlaces triples.

$\boldsymbol{sp^2}$ Hibridación de un orbital s con dos orbitales p. Ocurre en átomos de carbono con enlaces dobles.

TFG Trabajo Fin de Grado.

$\boldsymbol{U(\vec{r_i}, \vec{r_j})}$ Potencial repulsivo debido a la interacción Coulombiana entre electrones.

$\boldsymbol{u_k(\vec{r})}$ Base de ondas planas en la que se expanden las funciones de onda electrónicas.

$\boldsymbol{V(\vec{r_i})}$ Potencial atractivo generado por los núcleos en el que se mueven los electrones de un sistema.

V6 Átomo de vanadio número 6.

$\boldsymbol{V_6}$ Clúster (agregado) formado por 6 átomos de vanadio.

$\boldsymbol{V_6@GDY}$ Sistema formado tras la adsorción de un clúster de V_6 sobre una lámina de GDY.

vc-relax Tipo de cálculo que permite la relajación de las posiciones atómicas y de la celda unidad.

Vesta Programa de visualización de sistemas atómicos.

$\boldsymbol{V_H(\vec{r})}$ Potencial de Hartree.

$\boldsymbol{V_{XC}(\vec{r})}$ Potencial de intercambio y correlación.

XCrySDen Programa de visualización de sistemas atómicos.

XMakemol Programa de visualización de sistemas atómicos.

Z Número atómico del i-ésimo núcleo.

$\boldsymbol{\gamma}$ Ángulo entre los vectores a y b en la celda unidad del espacio real.

$\boldsymbol{\mu_B}$ Magnetón de Bohr.

$\boldsymbol{\xi}$ Función de onda de los núcleos.

$\boldsymbol{\varphi}$ Función de onda de los electrones.

$\boldsymbol{\psi}$ Función de onda total.

Abstract

The development of new materials capable of hydrogen storage is an area of science with many uses in the automotive industry. Recently, the sintetization of carbon based laminar materials has been achieved. These laminar materials are expected to show good hydrogen adsorption capabilities when doped with transition metal clusters (atomic aggregates). This End of Degree Project recounts the study performed, with computational simulations, on the adsorption of one and two hydrogen molecules on V_6 doped Graphdyne (GDY), a carbon based bidimensional material derived from graphene, under two different doping levels. The study focuses on how the presence of this metal dopant affects the hydrogen adsoption capabilities, in molecular and dissociated form, of GDY. The simulations were carried out with QUANTUM ESPRESSO, a program that allowed the analysis of the density of states, electronic density and spin density to describe the system's properties, using techniques of the Density Funtional Theory (DFT). This project has necessitated the use of the knowledge imparted in Atomic Physics, Quantum Mechanics, Solid State Physics and Computational Physics.

Resumen

El desarrollo de materiales capaces de almacenar hidrógeno es un área con grandes aplicaciones al mundo de la automoción. Recientemente se ha conseguido la síntesis de materiales laminares basados en el carbono, que se espera que presenten una buena capacidad para el almacenamiento de hidrógeno al doparse con clústeres (agregados atómicos) de metales de transición. A lo largo de este Trabajo de Fin de Grado se recoge el estudio,realizado mediante simulaciones computacionales, de la adsorción de una y dos moléculas de hidrógeno en Grafdiino (GDY), un material bidimensional de carbono derivado del grafeno, dopado con clústeres de V_6. En este estudio se ha investigado cómo se adsorbe el clúster sobre el GDY para dos niveles de dopado. Posteriormente se ha estudiado como afecta la presencia de este metal dopante a la capacidad del GDY para la adsorción de una y dos moléculas de hidrógeno, tanto en forma molecular como disociada. Las simulaciones se han realizado con el programa QUANTUM ESPRESSO, que ha permitido analizar la densidad de estados, electrónica y de espín para describir las propiedades del sistema, utilizando técnicas de la Teoría del Funcional de la densidad (DFT). Para el desarrollo de este trabajo se han utilizado los conocimientos impartidos en Física Atómica, Mecánica Cuántica, Física del Estado Sólido y Física Computacional.

1. Introducción

El cambio climático es una de las grandes crisis mundiales a resolver en los próximos años. La emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera ha provocado un aumento de la temperatura media global que amenaza con tener consecuencias catastróficas [1, 2]. Uno de los principales factores en la emisión de gases de efecto invernadero es la emisión de CO_2 debida al uso de combustibles fósiles. Los combustibles fósiles son la principal fuente de energía, tanto para producción de electricidad como para la industria del transporte [3], lo que hace fundamental su abandono y sustitución por otras energías.

Las energías renovables (solar, eólica, hidroeléctrica...) o verdes (nuclear) son una gran propuesta para sustituir a los combustibles fósiles en la producción eléctrica. Estas energías no producen emisiones de carbono y debido al reciente abaratamiento de costes, sobre todo de placas solares, son competitivas frente a los combustibles tradicionales. No obstante, las energías renovables presentan un gran problema a la hora de sustituir a los combustibles fósiles en la industria del transporte y automotriz.

El uso de energías renovables como principal fuente energética de vehículos necesita de baterías para el almacenamiento de energía eléctrica. Estas baterías son pesadas, caras y voluminosas, lo que dificulta su implementación. Además no ofrecen la misma autonomía que un vehículo tradicional. Es necesario desarrollar una nueva fuente de energía, como el hidrógeno, que pueda utilizarse como combustible de vehículos y que no emita CO_2 en su combustión [4, 5].

Un problema que surge con el uso de combustible de hidrógeno es que, en la actualidad, algunos de los métodos de producción de este combustible sí emiten CO_2. Los mecanismos de producción de hidrógeno más utilizados funcionan a partir de combustibles fósiles o energías verdes. Los métodos que pueden realizarse mediante energías renovables se dividen en eléctricos, térmicos, fotónicos y bioquímicos [8–12]. Sin embargo, estos métodos pueden producir CO_2 u otros tipos de productos derivados contaminantes. El método más famoso y estudiado es la electrólisis, ya que el hidrógeno se produce separando agua en O_2 y H_2 mediante una corriente eléctrica (Figura 1). Este método sólo necesita de un material tan abundante como el agua y su único producto derivado es el oxígeno, por lo que, si la energía utilizada para generar la corriente es renovable, este método produce combustible de hidrógeno libre de emisiones de CO_2.

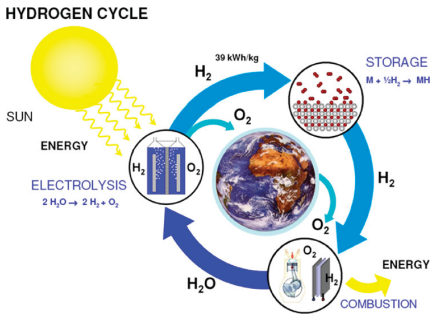


Figura 1: Ciclo del hidrógeno a través de un proceso de electrólisis [13].

El hidrógeno es una de las nuevas fuentes de energía con mayor potencial para reemplazar a los combustibles fósiles, ya que tiene la mayor densidad energética en masa (143,0 MJ/Kg) de los combustibles más comunes, como puede verse en la Figura 2. En comparación las baterías de litio ofrecen una densidad de energía, tanto por litro como por kilogramo, baja en comparación con otros tipos de combustible. En un entorno como un coche, donde el peso total del vehículo es extremadamente importante, esto es una gran ventaja [6].

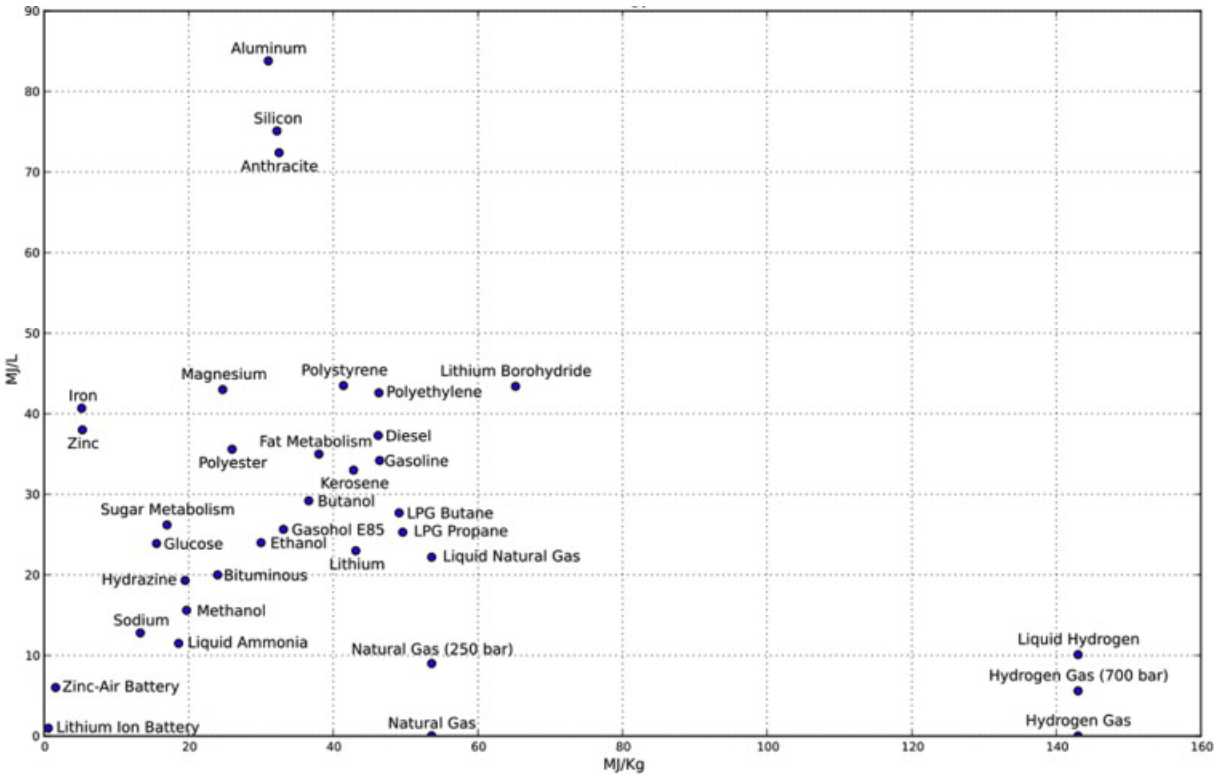


Figura 2: Comparación de las densidades de energía por unidad de masa (MJ/kg) frente a las densidades de energía por unidad de volumen (MJ/L) para los combustibles más comunes y otros materiales útiles.(Publicado en [6] a partir de datos proporcionados por [7])

Una gran desventaja del uso de combustible de hidrógeno es que la densidad de energía por unidad de volumen, 0,0108 MJ/L, del hidrógeno gaseoso es extremadamente baja (3000 veces menor que la de la gasolina) y además el hidrógeno gaseoso puede explotar violentamente al entrar en contacto con el aire. Aunque el hidrógeno no presente un problema para convertirse en combustible para vehículos por su peso, sí que los presenta por su volumen y explosividad. Por lo tanto el gran problema a resolver es el almacenamiento de hidrógeno.

El hidrógeno puede almacenarse en estado sólido, líquido o gaseoso. El almacenamiento de gas de hidrógeno es volúmicamente poco eficiente y requiere de tanques presurizados que presentan un riesgo de explosión. Para licuar el hidrógeno se necesitan temperaturas muy bajas que hacen el proceso caro e ineficiente. De estas dos formas de almacenamiento, la única que se ha conseguido implementar para vehículos es el uso de tanques presurizados. Por estos motivos, el almacenamiento de hidrógeno en sólidos parece ser el más prometedor para una solución generalizada y segura al problema del almacenamiento de hidrógeno en vehículos.

Se han propuesto diferentes alternativas para almacenar el hidrógeno en estado sólido. Aunque el hidrógeno se puede solidificar, es más útil almacenarlo en otros compuestos sólidos que luego puedan liberar el hidrógeno progresivamente. Algunos de estos compuestos son aleaciones [14,15], MMO (mixed metal oxides), (nano)compuestos basados en marcos orgánicos metálicos (MOF), MXenos [4, 6] y materiales basados en el carbono [16–20].

Dentro del uso de materiales basados en el carbono para almacenar hidrógeno, desde la sintetización del grafeno se han propuesto nuevos materiales laminares que presentan potencial para el almacenamiento de hidrógeno, ya que ofrecen grandes superficies para la adsorción de hidrógeno.

Sin embargo, el hidrógeno adsorbido no está fuertemente ligado y serían necesarias temperaturas criogénicas para mantener el hidrógeno ligado a estas superficies. Para mejorar las energías de ligadura y favorecer el almacenamiento estos materiales bidimensionales pueden doparse con nanopartículas de metales de transición [24]. De esta forma los materiales laminares basados en el carbono se convierten en soportes para las nanopartículas metálicas, que pasan a funcionar como catalizadores.

Este trabajo se centra en el estudio de la capacidad para adsorber hidrógeno de un material laminar, el grafdiino (GDY), dopado con clústeres (agregados atómicos) de V_6, con el objetivo de investigar si este material es capaz de almacenar suficiente hidrógeno como para ser útil en aplicaciones industriales y en la industria automotriz. Para el desarrollo de este trabajo han sido necesarios los conocimientos impartidos en Física Atómica, Mecánica Cuántica, Física del Estado Sólido y Física Computacional.

1.1. Grafdiino (GDY)

Los avances realizados recientemente en el estudio de estructuras bidimensionales han llevado a la observación de que las estructuras de carbono con hibridación sp y sp^2 poseen estructuras electrónicas únicas, afinidad electroquímica y excelentes propiedades de transporte. Estas propiedades hacen buenos candidatos de los materiales ricos en carbonos con hibridación sp, como el GDY o el boro-grafdiino (BGDY) [21], para aplicaciones de transferencia de energía y creación de dispositivos de almacenamiento. La eficiencia de almacenamiento de iones y de metales de transición se ha estudiado para el BGDY [20, 22, 23]. También se ha estudiado la eficiencia de almacenamiento de átomos y clústeres de metales de transición, como el Pd, para el GDY [24,25].

El GDY es un semiconductor de gap pequeño, con una estructura laminar bidimensional por capas formada por combinaciones de carbonos hibridados sp y sp^2. Su estructura consiste en anillos benzoicos unidos por cadenas lineales de carbonos. Las cadenas de carbonos forman triángulos cuyos laterales tienen la estructura diacetilénica $-C \equiv C-C \equiv C-$ con los extremos unidos a los anillos benzoicos como se muestra en la Figura 3. Los triángulos son lo suficientemente grandes como para permitir que un clúster se acomode en su interior, lo que permite que al dopar el material los clústeres queden mejor ligados. Esta propiedad, en conjunto con la abundancia de hibridaciones sp, hacen del GDY un buen candidato para dopar con clústeres de metales de transición.

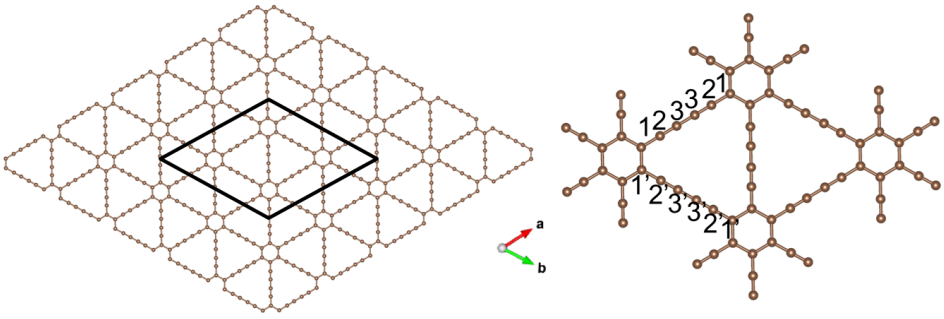


Figura 3: Celda unidad (derecha) y estructura 2D del GDY (izquierda). El diámetro de los hexágonos es 2,86 Å y la longitud de las cadenas que forman los lados de los triángulos es 6,59 Å.

La celda unidad hexagonal que permite teselar este material contiene 72 átomos de carbono con 4 electrones de valencia cada uno, que permiten la formación de los tres enlaces (uno de ellos doble) con otros carbonos que se dan en los anillos benzoicos. Las distancias entre los átomos de la lámina son aproximadamente de 1,43 Å entre los carbonos de los anillos, 1,40 Å entre los

carbonos de los anillos y los de las cadenas, 1,23 Å entre los carbonos de las cadenas lineales unidos por un enlace triple y 1,34 Å entre los carbonos de las cadenas lineales unidos por un enlace simple.

Los parámetros de red de la lámina de GDY son a=b=18,89 Å y $\gamma = 59,99$. En la dirección z se repite la lámina periódicamente y es necesario que los átomos de distintas láminas y los clústeres con los que se dopa la lámina estén lo suficientemente separados entre ellos como para que no interactúen unos con otros. Para evitar esta interacción se define una celda unidad tridimensional con los mismos parámetros de la red en el plano de la lámina y c=14,00 Å.

1.2. Vanadio

Anteriormente se ha mencionado que el uso de metales de transición como dopantes de materiales laminares basados en el carbono mejora la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de estos materiales. En este caso los metales funcionan como catalizadores y los materiales laminares actúan como su soporte.

El vanadio es uno de los metales de transición que pueden usarse como dopantes de materiales laminares. En la naturaleza el vanadio se encuentra en depósitos de combustibles fósiles y en algunos minerales como la carnotita. El vanadio puede formar compuestos químicos macroscópicos que contienen hidrógeno. Esta propiedad indica que este metal puede ser un buen catalizador para el almacenamiento de hidrógeno. De hecho, el vanadio tiene mejores propiedades de cara al almacenamiento de hidrógenos (capacidad de almacenamiento gravimétrico de más del 4 %) que otros metales, que también forman hidruros como el titanio, uranio o el zirconio [26].

1.3. Clústeres de V_6

La dispersión del vanadio en agregados de tamaño nanométrico (clústeres) puede aumentar su capacidad de almacenamiento de hidrógeno, en comparación con el uso de compuestos macroscópicos de vanadio, porque incrementa el número de posibles sitios activos donde se puede adsorber una molécula de hidrógeno. En particular, la capacidad de almacenamiento depende del número de átomos y la geometría del clúster [27].

El estudio de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno para agregados (clústeres) de 6 átomos soportados en GDY se ha llevado a cabo para el Pd, que llega a adsorber 5 moléculas de hidrógeno [24, 25]. En otros materiales como el BGDY se ha estudiado la adsorción de un clúster de V_6 en diferentes configuraciones, encontrándose que la configuración octaédrica (Figura 5) es la que sufre la menor deformación [20] al adsorberse sobre la lámina. También se han realizado estudios de la adsorción de hidrógeno por un clúster de cobalto adsorbido a un fullereno [19]. En estos estudios se ha observado que los clústeres de metales de transición tienden a disociar las moléculas de hidrógeno y almacenar los átomos de hidrógeno por separado.

En esta memoria se presenta el estudio de la adsorción de un clúster de V_6 en GDY, seguido del estudio de la capacidad de adsorción de hidrógeno de la lámina de GDY dopada con V_6 para dos niveles de dopado diferentes. Cuando la lámina de GDY se encuentra dopada con pocos clústeres de V_6, de modo que la celda unidad del GDY no se ve modificada, decimos que la lámina está en bajo cubrimiento. Cuando la lámina está dopada con una gran cantidad clústeres de V_6, de modo que la celda unidad del sistema V_6@GDY se modifica ligeramente respecto a la del GDY por la presencia de los clústeres de vanadio, la lámina se encuentra en alto cubrimiento.

En alto cubrimiento la lámina está dopada con un clúster de vanadio por cada celda unidad. Está situación es la más interesante para el almacenamiento de hidrógeno pues es la que presenta más zonas de adsorción para el hidrógeno. Esta es la situación de alto cubrimiento estudiada en este trabajo. No obstante se podrían dar situaciones de altísimo cubrimiento con hasta cuatro clústeres por celda unidad. Debido a las restricciones temporales de un TFG estas situaciones no se han llegado a estudiar, pero son de gran interés para futuras investigaciones dado su gran potencial para el almacenamiento de hidrógeno.

Para modelar correctamente una situación de bajo cubrimiento, es necesario realizar simulaciones con un único clúster de V_6 en varias celdas unidad del GDY. Dado el gran tamaño de la celda unidad del GDY, estas simulaciones son muy costosas y no se han podido realizar en este trabajo. Para recrear una situación de bajo cubrimiento con una única celda de GDY, se han realizado las simulaciones concernientes al bajo cubrimiento en la celda unidad del GDY. Aunque este método no arroja resultados exactos, sí puede indicar el comportamiento que tendría el sistema en bajo cubrimiento. Por lo tanto, a lo largo de este trabajo se ha estudiado la adsorción de hidrógeno en GDY dopado con V_6 para una recreación de bajo cubrimiento, utilizando la celda unidad del GDY, y para alto cubrimiento, utilizando la celda del sistema conjunto V_6@GDY.

2. Teoría funcional de la densidad (DFT)

Uno de los problemas fundamentales de la física de materia condensada y de la química cuántica es el estudio teórico de las propiedades electrónicas de diversos sistemas físicos. Todos estos sistemas, que abarcan desde átomos y moléculas hasta materiales complejos, quedan sujetos a las leyes de la mecánica cuántica y están completamente descritos por la ecuación de Schrödinger. No obstante, solo es posible obtener soluciones analíticas de la ecuación de Schrödinger para sistemas sencillos.

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [28,29] es una de las teorías que permiten obtener soluciones numéricas de la ecuación de Schrödinger para sistemas complejos de muchos átomos. La ventaja de la teoría DFT sobre otras teorías de resolución numérica de la ecuación de Schrödinger, es que permite reducir el tiempo de cálculo, de modo que es posible estudiar sistemas más grandes y complejos. De este modo la teoría DFT es una herramienta clave en el estudio de propiedades físicas y químicas, el desarrollo de nuevos materiales, el análisis de barreras de energía para diversos procesos o en la predicción de energías de ligadura, tamaño y forma de moléculas y estructura cristalina de sólidos.

2.1. La ecuación de Schrödinger y el problema de muchos cuerpos

Cualquier sistema a estudiar mediante la teoría DFT es un problema de muchos cuerpos, ya que se deben tener en cuenta tanto los núcleos de los átomos que los forman como los electrones de cada átomo. La descripción mecánico cuántica de un sistema viene dada por la ecuación de Schrödinger $H\psi = E\psi$.

Para poder describir un átomo es necesario describir la posición de su núcleo $\vec{R_i}$ y la de sus electrones $\vec{r_j}, ..., \vec{r_k}$. La función de onda que describe el sistema de estudio, $\psi(\vec{R_1}, ..., \vec{R_M}, \vec{r_1}, ..., \vec{r_N})$, es una función de M+N variables, donde M es el número de núcleos del sistema y N es el número total de electrones. La interacción entre los núcleos atómicos y los electrones es la interacción Coulombiana, por lo que el Hamiltoniano que describe las interacciones en un sistema de muchos cuerpos compuesto de núcleos y electrones es:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{j=1}^{M}\frac{\hbar^2}{2M_j}\nabla_j^2 + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j<i}^{N}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{|\vec{r_j}-\vec{r_i}|} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{M}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z_j e^2}{|\vec{R_j}-\vec{r_i}|} + \sum_{i=1}^{M}\sum_{j<i}^{M}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z_j Z_i e^2}{|\vec{R_j}-\vec{R_i}|} \quad (1)$$

En este Hamiltoniano m corresponde a la masa del electrón, M_j corresponde a la masa del núcleo j, el primer término representa la energía cinética de los electrones, el segundo la energía cinética de todos los núcleos, el tercero la interacción Coulombiana electrón-electrón, el cuarto la interacción Coulombiana electrón-núcleo y el último término representa la interacción Coulombiana núcleo-núcleo.

La ecuación de Schrödinger $H\psi = E\psi$, correspondiente a este Hamiltoniano, en la que E es la energía (autovalor) de la función de onda (autoestado) $\psi(\vec{R_1},...,\vec{R_M},\vec{r_1},...,\vec{r_N})$, es demasiado compleja como para poder encontrar una solución numérica en un tiempo de cálculo razonable. Primero es necesario hacer ciertas aproximaciones.

2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en asumir que, como los núcleos poseen masas mucho más grandes que los electrones, los electrones responden mucho más rápidamente que los núcleos a cambios en su entorno y por lo tanto el movimiento de los núcleos y el de los electrones se puede tratar separadamente. De esta manera, el problema se divide en dos partes. Primero se debe resolver el problema electrónico, tomando como fijas las posiciones de los núcleos que generan el potencial externo $V(\vec{r_i}) = -\sum_j^M \frac{Z_j}{|\vec{r_i}-\vec{R_j}|}$ en el que se mueven los electrones. Al resolver las ecuaciones que describen el movimiento de los electrones se obtendrá el estado de mínima energía (estado fundamental) para los electrones $E = E(\vec{R_1},...,\vec{R_M})$, que depende de las posiciones de los núcleos. Esta función se denomina superficie de energía potencial adiabática. Una vez calculada esta energía se puede volver al problema de intentar calcular el cambio de energía del sistema con el movimiento de los átomos.

Como hemos supuesto que se puede estudiar el movimiento de los núcleos y los electrones por separado, la función de onda puede separarse por separación de variables en:

$$\psi = \xi\varphi \quad (2)$$

donde $\xi(\vec{R_1},...,\vec{R_M})$ depende solo de las posiciones de los núcleos y $\varphi(\vec{r_1},...,\vec{r_N})$ de las de los electrones.

A la hora de resolver el problema electrónico en la aproximación de Born-Oppenheimer hemos supuesto que la masa de los núcleos es infinitamente mayor que la de los electrones. Por este motivo, el término de la energía cinética de los núcleos en la ecuación 1 desaparece y el término del potencial repulsivo entre los núcleos permanece constante y es posible obviarlo ya que no va a influir en las diferencias de energía. La ecuación de Schrödinger para el problema electrónico es:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N}V(\vec{r_i}) + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}U(\vec{r_i},\vec{r_j})\right]\varphi = E\varphi \quad (3)$$

donde el primer término corresponde a la energía cinética de los electrones, el segundo al potencial atractivo externo generado por los núcleos y el tercero al potencial repulsivo debido a la

interacción Coulombiana entre electrones.

Al resolver la ecuación 3 se obtendrá la función de onda electrónica $\varphi(\vec{r_1}, ..., \vec{r_N})$ para unas posiciones fijas de los núcleos atómicos. Cada electrón del sistema aportará 3 variables a la función de onda electrónica. Para sistemas con muchos electrones nos encontramos ante un problema de muchos cuerpos, que es extremadamente difícil de resolver de forma numérica en un tiempo razonable.

2.3. Densidad electrónica

La magnitud que permite resolver el problema dimensional que se presenta a la hora de resolver la ecuación de Schrödinger es la densidad electrónica.

$$n(\vec{r}) = \int ... \int \varphi^*(\vec{r}, \vec{r_2}, ..., \vec{r_N})\varphi(\vec{r}, \vec{r_2}, ..., \vec{r_N})d\vec{r_2}...d\vec{r_N} \tag{4}$$

La densidad electrónica es una densidad de probabilidad que describe la probabilidad de encontrar un electrón en una posición $\vec{r}$ del espacio. Por lo tanto, corresponde a la función de onda multiplicada por su conjugado e integrada a N-1 electrones.

La gran importancia de la densidad electrónica es que depende únicamente de las tres componentes del vector $\vec{r}$ que describe la posición del electrón, es decir, depende de solo 3 variables. En comparación con la función de onda electrónica $\varphi(\vec{r_1}, ..., \vec{r_N})$ que depende de 3N variables la densidad electrónica es mucho más fácil de calcular.

2.4. Teoremas de Hohenberg y Kohn

La densidad electrónica y los teoremas de Hohenberg y Kohn [30] forman la base a partir de la cual se desarrolla la DFT.

"*La energía del estado fundamental de la ecuación de Schrödinger es un funcional unívocamente determinado por la densidad electrónica.*"

Este teorema establece que existe una relación uno a uno entre la energía del estado fundamental y la densidad electrónica, es decir, que la energía es un funcional $E[n(\vec{r})]$ de la densidad electrónica. Un funcional es una aplicación que asigna un número a una función.[1]

De este modo para obtener la energía del estado fundamental solo es necesario calcular la densidad electrónica, una función de 3 variables, reduciendo así el coste computacional.

"*La densidad electrónica que minimiza la energía del funcional es la verdadera densidad electrónica que corresponde a la solución completa de la ecuación de Schrödinger.*"

Aunque ninguno de los dos teoremas dice nada sobre la forma del funcional de la densidad, el segundo teorema permitiría calcular la densidad electrónica verdadera, variando la forma de la densidad electrónica hasta minimizar el funcional, si se conociera la forma del funcional $E[n(\vec{r})]$.

Como la forma del funcional no es conocida, hay diversos métodos para encontrar o aproximar la densidad electrónica que minimiza $E[n(\vec{r})]$, en particular el de Kohn-Sham [31] es especialmente útil.

[1] Por ejemplo, la integral definida F(x) de una función f(x) es un funcional de la función f(x).

2.5. Ecuación de Kohn-Sham

Aunque la función de onda electrónica dependa de la posición de los N electrones, es posible aproximarla por el producto de las funciones de onda de cada electrón, $\varphi = \varphi_1(\vec{r})\varphi_2(\vec{r})...\varphi_N(\vec{r})$. Esta función de onda aproximada se conoce como el producto de Hartree. Una forma útil de escribir el funcional descrito por los teoremas de Hohenberg y Kohn es en función de $\varphi_i(\vec{r})$.

$$E[\varphi_i] = E_{conocida}[\varphi_i] + E_{XC}[\varphi_i] \tag{5}$$

Se puede dividir el funcional en dos partes, una que engloba la expresión analítica de las interacciones conocidas $E_{conocida}[\varphi_i]$ y otra, el funcional de intercambio y correlación $E_{XC}[\varphi_i]$, que engloba todo los efectos mecánico cuánticos que no se incluyen en $E_{conocida}[\varphi_i]$.

$$E_{conocida}[\varphi_i] = \frac{h^2}{m}\sum_i \int \varphi_i^* \nabla^2 \varphi_i d^3r + \int V(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + \frac{e^2}{2}\int\int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|}d^3r d^3r' + E_{ion} \tag{6}$$

El primer término de $E_{conocida}[\varphi_i]$ es la energía cinética de los electrones, el segundo representa la interacción Coulombiana entre núcleos y electrones, el tercero la energía Coulombiana entre pares de electrones y el cuarto la interacción Coulombiana entre pares de núcleos.

Nada de lo mencionado hasta ahora garantiza que el problema actual sea más sencillo que resolver la ecuación de Schrödinger para la función de onda. Kohn y Sham demostraron que se puede construir un sistema ficticio con el mismo número de electrones que el sistema real, pero no interactuantes, tales que la densidad electrónica del nuevo sistema es igual a la densidad electrónica del sistema real. Como las densidades electrónicas son iguales se pueden resolver N (una por cada electrón no interactuante) ecuaciones diferenciales, cada una dependiente de 3 variables, correspondientes al sistema ficticio en vez de una ecuación de Schrödinger dependiente de 3N variables que describe el sistema real. La resolución de este sistema de ecuaciones de 3 variables (ecuaciones de Kohn-Sham) es computacionalmente más sencillo que la resolución de una ecuación de 3N variables. Las ecuaciones de Kohn-Sham son de la forma:

$$\left[\frac{h^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})\right]\varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \tag{7}$$

En estas ecuaciones de Kohn-Sham se han eliminado los sumatorios que aparecían en la ecuación 3 porque ahora se resuelve un sistema de N ecuaciones. Las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham son funciones de onda monoelectrónicas $\varphi_i(\vec{r})$ que dependen solo de 3 variables, cuya densidad electrónica es $n(\vec{r})\sum_i \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r})$ que coincide con la densidad electrónica del sistema real.

El término V_{XC} define las contribuciones de intercambio y correlación para el electrón que se considera en la ecuación de Kohn-Sham.

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} \tag{8}$$

Todavía no se ha encontrado la forma real del potencial de intercambio y correlación, pero existe un gran número de aproximaciones al funcional real. Cada una de estas aproximaciones utiliza diferente información física y da distintos resultados, por lo que es necesario especificar cual de ellas se usa. En este trabajo se va a utilizar la aproximación del gradiente generalizado (GGA) que utiliza información de la densidad electrónica y de su gradiente, es decir, de la variación espacial de la densidad electrónica. En este trabajo se van a utilizar potenciales GGA del tipo Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Los potenciales GGA no incluyen de manera adecuada la interacción débil de dispersión, por lo que esta interacción se añade de forma empírica en la forma de

Grimme-D3.

El término $V_H(\vec{r})$ define la interacción entre los electrones del sistema.

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d^3r' \tag{9}$$

Este potencial, potencial de Hartree, describe la repulsión Coulombiana entre el electrón que se considera en una de las ecuaciones de Kohn-Sham y la densidad electrónica total definida por los electrones del problema.

Prestando atención a los términos $V_H(\vec{r})$ y V_{XC} se puede ver que para calcularlos según las ecuaciones 8 y 9 es necesario conocer la densidad electrónica, para resolver la ecuación 7 es necesario conocer $V_H(\vec{r})$ y V_{XC} y para obtener la densidad electrónica es necesario resolver 7. Por lo tanto, para obtener las funciones de onda monoelectrónicas, que necesitamos para calcular la densidad electrónica, es necesario conocer la densidad electrónica. Para romper este ciclo se aplica un algoritmo iterativo:

1. Se define una densidad electrónica de prueba $n(\vec{r})$.
2. Se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham usando la densidad electrónica de prueba para encontrar las funciones de onda monoelectrónicas, $\varphi_i(\vec{r})$.
3. Se calcula una nueva densidad electrónica $n_{KS}(\vec{r}) \sum_i \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r})$ a partir de las funciones monoelectrónicas calculadas.
4. Se compara $n_{KS}(\vec{r})$ con la densidad electrónica inicial $n(\vec{r})$. Si las dos densidades no difieren más de un margen (que es necesario marcar) se ha encontrado la densidad electrónica verdadera, con la que se puede calcular la energía. Si las densidades difieren se genera una nueva densidad electrónica a partir de $n_{KS}(\vec{r})$ y se vuelve a empezar el ciclo en el paso 2.

2.6. Pseudopotenciales

La teoría DFT reduce mucho el tiempo de cálculo, pero tiene en cuenta todos los electrones del sistema, es decir hay que resolver una ecuación de Kohn-Sham por cada electrón del sistema. Una manera de reducir aún más el coste computacional es trabajar únicamente con los electrones de valencia o los más externos de cada átomo. Para ello se utilizan los pseudopotenciales.

En un átomo se puede distinguir entre los electrones de valencia y los electrones internos que forman el core. Los electrones del core son los electrones de capas llenas que están más ligadas al núcleo. Las funciones de onda de estos electrones apenas se verán alteradas por cambios en el sistema. En vez de trabajar con todos los electrones del átomo moviéndose en el potencial generado por el núcleo, se puede trabajar únicamente con los electrones de valencia moviéndose en un nuevo potencial generado por el core (pseudopotencial). De este modo se pueden realizar cálculos sólo con los electrones de valencia a cambio de perder información sobre los electrones del core.

2.7. Sistemas periódicos

Para sistemas periódicos como el GDY, las soluciones de un potencial periódico deben cumplir el teorema de Bloch:

$$\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r}) \tag{10}$$

donde k representa los puntos del espacio recíproco y $u_k(\vec{r})$ es una función periódica con la periodicidad del sistema a estudiar.

Todas las funciones de onda de sistemas periódicos se pueden estudiar en el espacio recíproco mediante la transformada de Fourier y se pueden escribir como combinaciones de ondas planas que dependen de los vectores $\vec{G}$ de la red recíproca. Como la densidad electrónica depende las funciones de onda, la densidad electrónica también puede escribirse como combinaciones de ondas planas.

$$u_k(\vec{r}) = \sum_G C_{k,G} e^{i\vec{G}\vec{r}} \tag{11}$$

Cada sumando de la ecuación 11 representa un estado de distinta energía. De esta forma se ha establecido una base de ondas planas para estudiar el GDY. La base de ondas planas es infinita por lo que es necesario imponer una energía de corte, un k límite, a partir de la cual se considere que las ondas ya no contribuyen significativamente .

$$\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{corte} \tag{12}$$

También es necesario escoger cuantos puntos k de la primera zona de Brillouin se van a utilizar en cada dirección. Esto es necesario para reducir el coste computacional. El número de puntos k en cada dirección debe elegirse cuidadosamente teniendo en cuenta qué número de puntos ofrece el menor coste computacional para un margen de error aceptable, dado que reducir el número de puntos k aumenta el error en la energía calculada.

Se resolverán las ecuaciones de Kohn-Sham en una base de ondas planas, discreta y finita, definida por 11, en un conjunto de k puntos de la primera zona de Brillouin, ya que esta aporta toda la información necesaria del sistema.

3. Metodología

3.1. Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO [32–34] es un paquete de programas para el modelado de materiales y cálculo de estructuras electrónicas usando el método de primeros principios. A lo largo de este trabajo de fin de grado se ha utilizado este programa para calcular las configuraciones de mínima energía del sistema a estudiar utilizando como base la teoría DFT. Un ejemplo del script[2] utilizado puede verse en la Figura 38 en el Anexo.

Vamos a comentar las diferentes opciones del programa que se han ido utilizando y con qué propósito.

- La opción "calculation" permite elegir el tipo de cálculo que se va a realizar: "vc-relax", "relax" o un tercer tipo de cálculo relacionado con el procesado de la información.

  "vc-relax" permite el movimiento de los iones y el cambio del tamaño y forma de la celda unidad. Se utiliza para calcular la configuración más estable y la celda unidad más adecuada de un material. Se ha utilizado esta opción para calcular la configuración más estable del GDY y su celda y la configuración más estable del GDY dopado con un clúster de vanadio (V_6@GDY) y su celda. Estas celdas permiten estudiar el sistema a dos cubrimientos diferentes: una reproducción de bajo cubrimiento (celda GDY) y alto cubrimiento (celda V_6@GDY)

[2]Un script es un conjunto de instrucciones de programación necesario para correr el programa.

En una situación de bajo cubrimiento, es decir, cuando el GDY está poco dopado, la presencia de clústeres de vanadio no es lo suficientemente grande como para alterar la celda unidad del GDY por lo que se estudiará el sistema V_6@GDY en la celda optimizada para el GDY sin dopar. En una situación de alto cubrimiento, en la que el GDY está muy dopado, la presencia de tantos clústeres de vanadio puede afectar a la celda unidad del GDY y es necesario calcular una nueva celda para esta situación. Esta nueva celda se obtiene relajando la celda para el sistema completo V_6@GDY. El estudio del sistema V_6@GDY en la celda del V_6@GDY corresponde a una situación de alto cubrimiento con un clúster de V_6 por cada celda del GDY.

"relax" permite el movimiento de los iones pero no el cambio de tamaño y forma de la celda unidad. Se usa para encontrar las configuraciones más estables y las energías del sistema de átomos en una celda dada.

- La opción "nat" establece el número de átomos en la celda unidad del sistema. Para este trabajo nat=72 para el GDY, nat=78 para el GDY dopado con V_6 y nat=78+2n para el nH_2@V_6GDY.

- Las opciones "ecutwfc=45.0" y "ecutrho=360,0" establecen las energías cinéticas, en Ry, de corte para la base de ondas planas utilizada para expandir las funciones de onda electrónicas y para la densidad electrónica, respectivamente. Consideramos que a partir de estas energías los términos de la expansión de Fourier de la base de ondas planas con la que se describen las funciones de onda no contribuyen significativamente.

- La opción "mixing_beta=0.5" establece el factor de mezclado de la densidad electrónica de la iteración anterior para formar la nueva densidad electrónica.

- La opción "conv_thr=$1.0 \cdot 10^{-6}$ establece el criterio de convergencia en Ry, a partir del cual la densidad electrónica inicial y final son lo suficientemente similares como para considerar convergido el cálculo.

- En el apartado ATOMIC_SPECIES se fijan los tipos de átomos del sistema, su masa atómica y los pseudopotenciales, que describen las interacciones de los electrones de valencia con los electrones internos y el núcleo (core), a utilizar para cada átomo. Para nuestro sistema se han utilizado los pseudopotenciales C.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, V.pbe-spnl-kjpaw_psl.1.0.0.UPF y H.pbe-kjpaw_psl.1.0.0.UPF.
  El código de estos pseudopotenciales se ha descargado de [37]. La configuración electrónica que toma cada uno es:

  - Carbono: [He]$2s^2 2p^2$
  - Vanadio: [Ar]$3s^2 4s^2 3p^6 4p^0 3d^3$
  - Hidrógeno: $1s^1$

  Se tienen en cuenta 4 electrones de valencia para el carbono, 13 para el vanadio y 1 para el hidrógeno. Se toman 13 electrones para el vanadio porque se toman los electrones de valencia y una capa más interna para mejorar la precisión.
  En estos pseudopotenciales de tipo PAW (Projector-Augmented Wave) [38] los efectos de intercambio y correlación electrónica se aproximaron mediante el funcional de gradiente generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [39].

- En el apartado "CELL_PARAMETERS" se especifica la celda unidad a utilizar.

- En el apartado "ATOMIC_POSITIONS" se especifica en la primera columna el tipo de átomo, en las siguientes tres columnas las coordenadas xyz y en las últimas tres se pueden añadir 0 para fijar la posición del átomo. Para reducir el tiempo de cálculo se han fijado los átomos que se muestran en la Figura 4. 'Congelar' estos átomos de modo que no puedan moverse durante la relajación no implica cambios significativos en la zona de estudio de la adsorción del clúster de vanadio.

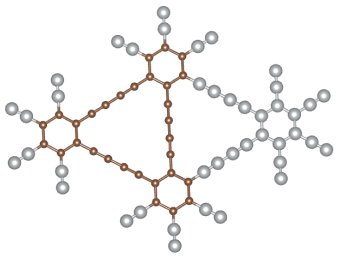


Figura 4: Representación de los átomos de carbono cuyas posiciones se han fijado (gris) y no se han fijado (marrón).

- En el apartado "K_POINTS" se especifica la red de puntos K del tipo Monkhorst-Pack [40] que se utiliza para muestrear la primera zona de Brillouin en el espacio recíproco. Estos puntos especifican la discretización de la celda en el espacio recíproco, cuanto mayor sea la red de puntos K más precisión tendrán los cálculos. Se ha optimizado el número puntos K a utilizar encontrándose que una red $2\times2\times1$ suficiente.

Para generar las configuraciones iniciales del sistema, las coordenadas que conforman la estructura atómica del sistema se han modificado de una configuración a otra utilizando los programas Vesta [41] y Avogadro [42]. Avogadro permite mover o colocar átomos en la celda unidad y Vesta es un programa de visualización que permite medir las distancias interatómicas y representar los enlaces entre átomos. En este trabajo todas las imágenes que muestran un sistema de átomos se han realizado con Vesta. Otros programas de visualización de sistemas atómicos utilizado son XCrySDen [43] y XMakemol [44].

En estudios anteriores se ha visto que los clústeres de metales de transición son capaces de disociar las moléculas de hidrógeno y adsorberlas en forma disociada. En este trabajo no se han llegado a estudiar las barreras energéticas para la disociación de la molécula de hidrógeno debido a limitaciones de tiempo. Se ha estudiado la posibilidad de la adsorción de moléculas de hidrógeno y la posibilidad de adsorción de estas moléculas cuando ya están disociadas. Para comprobar si la adsorción disociada es posible habría que estudiar en detalle las barreras para la disociación de la molécula de hidrógeno al adsorberse sobre el clúster. Un estudio posterior de estas barreras completaría los resultados obtenidos en este trabajo.

Una vez configurada la geometría inicial con los programas mencionados, el sistema se someterá a un cálculo de relajación estructural con Quantum-ESPRESSO. Esta relajación estructural es la que permite obtener la configuración de equilibrio de mínima energía, que proporciona la energía del estado fundamental del sistema.

3.2. Clúster de V_6

Antes de poder empezar a estudiar la interacción del clúster con otras moléculas o superficies debemos analizar el clúster en sí. En estudios anteriores ya se ha investigado el clúster de V_6 libre para poder examinar su adsorción sobre BGDY [20]. El octaedro deformado es la estructura más

estable encontrada para clústeres de V_6.

Las características del clúster octaédrico de V_6 según [20] son: energía de cohesión 2,61 eV, distancias V-V entre los átomos formando el plano ecuatorial[3] de 2,60 Å y distancias V-V entre los átomos en el plano ecuatorial y los átomos del ápice de 2,28 Å.

La energía de cohesión, energía de enlace por átomo, se calcula como en la ecuación 13.

$$E_{coh}(V_6) = E(V_1) - \frac{E(V_6)}{6} \tag{13}$$

En este trabajo se estudia la adsorción sobre GDY de un clúster de V_6 con estructura de octaedro deformado como la de la Figura 5.

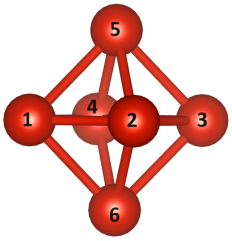


Figura 5: V_6 en configuración octaédrica.

En la Figura 5 se muestran los átomos de vanadio numerados del 1 al 6. Esta numeración se va a utilizar a lo largo de este trabajo para establecer las posiciones en las que se adsorben los átomos de hidrógeno. Para hidrógenos adsorbidos sobre un átomo de vanadio diremos que se encuentran en posición VX, donde X indica el número del vanadio. Para hidrógenos adsorbidos sobre una arista diremos que están en posición XY, donde X e Y son los números de los vanadios unidos por la arista. Para hidrógenos adsorbidos en cara del octaedro diremos que están en posición XYZ, donde X, Y y Z son los números de los vanadios que forman los vértices de la cara. Por ejemplo, si un átomo de hidrógeno se adsorbe sobre la arista entre los vanadios 1 y 5 y otro se adsorbe sobre la cara delimitada por los vanadios 1, 4 y 5 diremos que los hidrógenos están en posición 51-514.

3.3. Adsorción de V_6 en GDY (V_6@GDY)

La primera parte del trabajo consiste en estudiar la adsorción de un clúster de V_6, como el de la Figura 5 en configuración octaédrica sobre una lámina de GDY. Antes de poder realizar este cálculo primero se debe encontrar la celda en la que se va a realizar. Se debe relajar la lámina de GDY con un cálculo "vc-relax" para obtener la celda unidad de equilibrio de la lámina limpia, sin clúster de V_6 adsorbido (celda del GDY). Se utiliza está celda, al estudiar la adsorción de V_6 sobre GDY, para representar bajo cubrimiento de la lámina porque para bajo cubrimiento no hay suficientes clústeres sobre la lámina como para deformar la celda unidad del GDY.

Dentro de la celda unidad obtenida se relajarán varios sistemas de V_6@GDY en los que el clúster toma diferentes posiciones y orientaciones frente a la lámina. El cálculo a realizar permite modificar las posiciones de los átomos pero no la forma ni el tamaño de la celda unidad, con 78 átomos, de los cuales 72 son carbonos y 6 son vanadios. Los átomos de C y V se moverán hasta encontrar la configuración de mínima energía. A partir de las energías mínimas calculadas de los

[3]Plano con las distancias interatómicas más grandes

sistemas GDY, V_6 y V_6@GDY se define la energía de adsorción, E_{ads}.

$$E_{ads}(V_6) = E_{V_6} + E_{GDY} - E_{V_6@GDY} \tag{14}$$

Los términos de la ecuación corresponden a geometrías relajadas en la misma celda unidad para que las energías sean comparables. La ecuación 14 está escrita de modo que cuanto mayor sea la energía de adsorción, más estable es la configuración. Al relajar las distintas configuraciones V_6@GDY la que tenga la energía de adsorción más elevada será la configuración más estable.

Una vez hallada la configuración más estable se realizará un cálculo "vc-relax", que permite modificar tanto las posiciones de los átomos como la forma y tamaño de la celda unidad, de esta configuración. El cálculo "vc-relax" proporcionará la celda de equilibrio para el caso de un clúster de V_6 por celda unidad, lo que corresponde a un alto cubrimiento de la lámina. En este caso hay suficientes clústeres de vanadio como para que su presencia sea capaz de deformar la celda unidad del GDY.

3.4. Adsorción de H_2 en V_6@GDY (H_2@V_6GDY)

El estudio realizado hasta ahora proporciona información sobre el dopado de una lámina de GDY con clústeres de V_6 y las celdas unidad para una reproducción de bajo cubrimiento (bajo dopado) y de alto cubrimiento (alto dopado). Esta información permite estudiar la adsorción de moléculas de hidrógeno sobre el clúster en ambas situaciones. La adsorción de la molécula de hidrógeno se estudia en forma molecular y disociada.

Primero se estudia la adsorción de la primera molécula de hidrógeno. Cuando se ha encontrado la configuración más estable se parte de ella para estudiar la adsorción de la segunda molécula de hidrógeno. Queda abierto el estudio de la adsorción sucesiva de más moléculas de hidrógeno hasta que se llegue a la saturación de clúster. La saturación ocurre cuando el clúster es incapaz de adsorber más moléculas de hidrógeno.

$$E_{ads}(H_2^{\text{n-ésima}}) = E_{(n-1)H_2@V_6GDY} + E_{H_2} - E_{nH_2@V_6GDY} \tag{15}$$

La ecuación 15 indica la energía de adsorción de la n-ésima molécula de hidrógeno.

El estudio de las distintas configuraciones del sistema nH_2@V_6GDY debe hacerse dentro de las dos celdas calculadas para estudiarse en los dos cubrimientos propuestos.

3.5. Densidad de carga y de espín

Una vez obtenidas las estructuras relajadas de los sistemas V_6@GDY y nH_2@V_6GDY y sus respectivas energías de adsorción tenemos una gran cantidad de información sobre nuestro sistema de estudio. Para extraer esta información podemos calcular la densidad de carga y la polarización de espín. Solo analizamos las configuraciones con las energías de adsorción más altas, es decir, las más estables.

Como principalmente nos interesa la información sobre los enlaces V-C o V-H, pero también la información de los enlaces V-V y C-C, se debe calcular la densidad de carga de cada subsistema (GDY, V_6 y nH_2), para luego restarlos según:

$$\Delta\rho = \rho_{V_6@GDY} - \rho_{GDY} - \rho_{V_6} \tag{16}$$

$$\Delta\rho = \rho_{nH_2@V_6GDY} - \rho_{V_6@GDY} - \rho_{nH_2} \tag{17}$$

La densidad de carga se determina mediante un cálculo utilizado para el procesado de la información, en el que para la configuración de equilibrio del sistema se calcula su estructura electrónica, seguido de otro script que calcula la densidad de carga del sistema. Para estudiar el enlace C-V necesitamos calcular las densidades de GDY, V_6 y V_6@GDY. Después estas densidades pueden restarse en Vesta como indica la ecuación 16. De esta forma se obtiene una representación de la diferencia de densidades electrónicas. Para estudiar el enlace V-H el procedimiento es el mismo pero utilizando la ecuación 17.

Como para estudiar los enlaces se necesita restar las densidades electrónicas calculadas es extremadamente importante que el GDY y el clúster de V_6 relajados electrónicamente tengan las mismas coordenadas que toman en el sistema V_6@GDY. Lo mismo aplica para el sistema nH_2@V_6GDY.

La densidad de espín del sistema corresponde a la diferencia entre estados con espín up y down. Mide la polarización de espín que proporciona magnetización al sistema. Para obtener la densidad de espín se requiere un único cálculo de la estructura a estudiar. Este cálculo proporciona la diferencia $\rho(up) - \rho(down)$, es decir, la polarización total de espín del sistema.

3.6. Densidad de estados (DOS)

La densidad de estados describe el número de estados en un intervalo de energía. En nuestros sistemas calculamos la DOS electrónicos, pero diferenciando entre estados con espín up y down.

Para calcular la DOS se realiza un cálculo utilizado para el procesado de la información, que solo permite la relajación electrónica del sistema, seguido de un script de análisis. Este script proyecta las funciones de onda sobre cada uno de los átomos elegidos, diferenciando estados up y down. En el caso de la adsorción del clúster de V_6 se representa la DOS total y la DOS proyectada sobre los átomos de vanadio y se representan ambas utilizando xmgrace [45], un programa de visualización y representación de datos en dos dimensiones. Para el caso del hidrógeno se repite el mismo proceso pero con H_2.

Con esta representación podemos observar la aportación de los átomos de interés a la DOS total para espín up y down. También se puede observar la magnetización del sistema, como la diferencia entre la DOS up y down.

4. Resultados

En esta sección se presentan los resultados más importantes obtenidos siguiendo la metodología detallada en la sección anterior. El resto de resultados obtenidos se presentan en el Anexo.

Primero se expondrán los datos necesarios para empezar el estudio, como la estructura y energía de cohesión del clúster, y después se presentará la adsorción del clúster sobre la lámina y la subsiguiente adsorción de hidrógeno, en las dos celdas calculadas.

4.1. Aproximación de bajo cubrimiento para GDY dopado con V_6

4.1.1. Adsorción del clúster de V_6 sobre GDY

Se denomina bajo cubrimiento a la situación en la que no hay clústeres de V_6 en todas las celdas unidad del GDY y la deformación de la celda unidad del GDY causada por la presencia del clúster es despreciable. En esta sección se presenta el estudio realizado de una aproximación al estado de bajo cubrimiento que consiste en relajar el sistema de estudio dentro de la celda unidad que se ha optimizado para el GDY limpio (sin clúster de V_6 adsorbido). De esta forma se simula la interacción de un clúster V_6 aislado con la lámina sin deformar. Se desprecia la interacción entre los clústeres de V_6 en celdas adyacentes dado que el tamaño de la celda es suficientemente grande.

En esta situación lo primero que se obtuvo es la celda unidad del GDY mediante 'vc-relax'. La celda del GDY obtenida tiene vectores a=18,91 Å y b=18,91 Å y una ángulo γ=59,99 Å. Después se obtuvieron la estructura y características del clúster de V_6 al relajarse dentro de esta celda. Se obtuvo un octaedro deformado que reproduce la configuración obtenida en [20] dentro del margen de error (del orden de las centésimas). En este caso las distancias V-V en el plano ecuatorial oscilan entorno a 2,60 Å y las distancias V-V entre los átomos del plano ecuatorial (V2, V4, V5 y V6) y del ápice (V1 y V3) oscilan entre 2,27 y 2,29 Å. La energía de cohesión del clúster es de 2,63 eV. Las energías absolutas obtenidas en la relajación del GDY y de V_6 son necesarias para el cálculo de la energía de adsorción del clúster (ecuación 14).

Para obtener la configuración más estable de V_6@GDY se propusieron diversas posiciones y orientaciones iniciales del clúster con respecto a la lámina (12 configuraciones diferentes), que incluyen configuraciones con un eje del octaedro perpendicular a la lámina, con una cara triangular paralela a la lámina y posiciones sobre el centro del anillo benzoico, sobre el centro del triángulo y sobre una cadena acetilénica. Estas configuraciones se describen en detalle en el Anexo. Después se relajaron las posiciones de los átomos para cada una de ellas (el conjunto de las configuraciones finales obtenidas se puede ver en la Figura 42 del Anexo).

La configuración final más estable para la adsorción del clúster de V_6 sobre GDY es la que se muestra en la Figura 6 con una energía de adsorción de 9,15 eV[4]. Esta energía de adsorción es mucho más alta que las energías de adsorción de V_6 en BGDY (6,26 eV [20]) y de Pd_6 en GDY (4,421 eV [24]). Una alta energía de adsorción del clúster es conveniente para el almacenamiento de hidrógeno, ya que, como el clúster se encuentra bien anclado a la lámina, el sistema es muy estable para la adsorción de H_2 y no se corre riesgo de que el clúster se desorba de la superficie.

En la Figura 6 se han numerado los átomos de vanadio para facilitar la descripción de los enlaces V-V, V-C y V-H. En esta configuración el clúster se encuentra con una cara triangular del octaedro enfrentada a un hueco triangular del GDY, pero un poco inclinada de tal forma que uno de los átomos de V atraviesa al otro lado de la lámina. Para facilitar la visualización de la posición del clúster, en la vista lateral se han eliminado los átomos de carbono que no corresponden al triángulo en el que se encuentra el clúster. Este procedimiento se va seguir para todas las vistas laterales en adelante.

Como puede verse en la Figura 6 la adsorción del clúster deforma la lámina, en particular deforma los laterales del triángulo en el que se incrusta el clúster para poder acomodarlo. La adsorción del clúster también deforma la lámina en la dirección z, como puede verse en la vista lateral, de manera que se pierde la bidimensionalidad de la lámina.

[4]Una comparación de todas las energías de adsorción y magnetizaciones que aparecen en este trabajo puede verse en la Tabla 2 del Anexo.

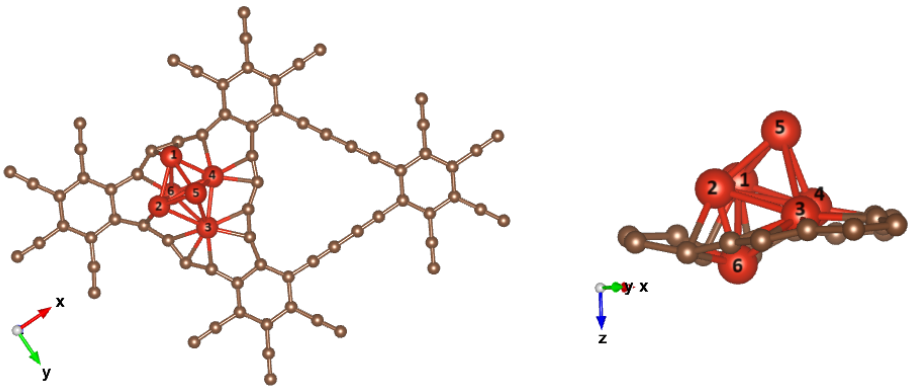


Figura 6: Vistas cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la configuración más estable en la celda del GDY del clúster de vanadio (rojo) adsorbido sobre la lámina de GDY (marrón) tras su relajación con Quantum ESPRESSO. Se han dibujado los enlaces C-C menores o iguales a 1,89 Å, los enlaces V-V menores o iguales a 3,6 Å y los enlaces V-C menores o iguales a 2,2 Å. La energía de adsorción del clúster es de 9,15 eV.

Densidad de carga

La densidad de carga representa la cantidad de carga eléctrica en un volumen. En el caso de la adsorción del clúster de V_6 denominamos diferencia de densidad de carga a la variación de carga tras la adsorción del clúster calculada según la ecuación 16.

En la Figura 7 se representa la variación de la densidad de carga del sistema V_6@GDY. El color azul indica una disminución de la densidad de carga al producirse la adsorción y el color amarillo un aumento de la densidad de carga. Las superficies del clúster de V_6 sobre GDY que se representan corresponden a una isosuperficie de 0,05 e/Å^3. Este valor se mantendrá constante para el resto de representaciones de la densidad de carga para que las representaciones de los diversos resultados puedan compararse.

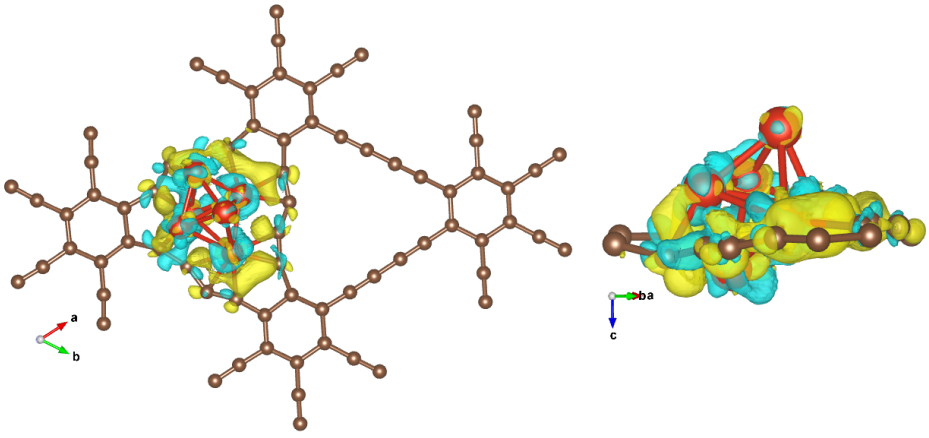


Figura 7: Vistas cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la variación de la densidad de carga para el sistema V_6@GDY en la celda del GDY. Las superficies representadas corresponden a una isosuperficie de 0,05 e/Å^3 en las que el color amarillo indica un aumento y el azul un descenso de la densidad tras la adsorción del clúster.

La densidad de carga disminuye (lóbulos azules) en los átomos de vanadio y en los enlaces C-C cercanos a carbonos con enlaces C-V. La densidad de carga aumenta (lóbulos amarillos) en los

enlaces C-V. En la Figura 7 se han dibujado los enlaces V-C para los que hay un aumento de la densidad de carga. Estos enlaces corresponden a distancias menores o iguales a 2,2 Å entre carbonos y vanadios. Los lóbulos amarillos son más grandes para los enlaces C-V de los vanadios V3 y V4, lo que indica que estos enlaces son más fuertes y que estos vanadios tendrán una menor capacidad para ligar hidrógenos.

Densidad de espín

La densidad de espín del sistema corresponde a la diferencia entre estados con espín up y down. En la Figura 8 se representan las densidades de espín de los estados del sistema V_6@GDY en la celda del GDY. Las superficies representadas corresponden a una isosuperficie de 0,07 e/Å^3. Este valor se mantendrá constante para todas las representaciones de la densidad de espín con el objetivo de favorecer la comparabilidad de los resultados representados. Los lóbulos de color amarillo indican una zona con estados mayoritariamente up y los lóbulos azules una zona con estados mayoritariamente down.

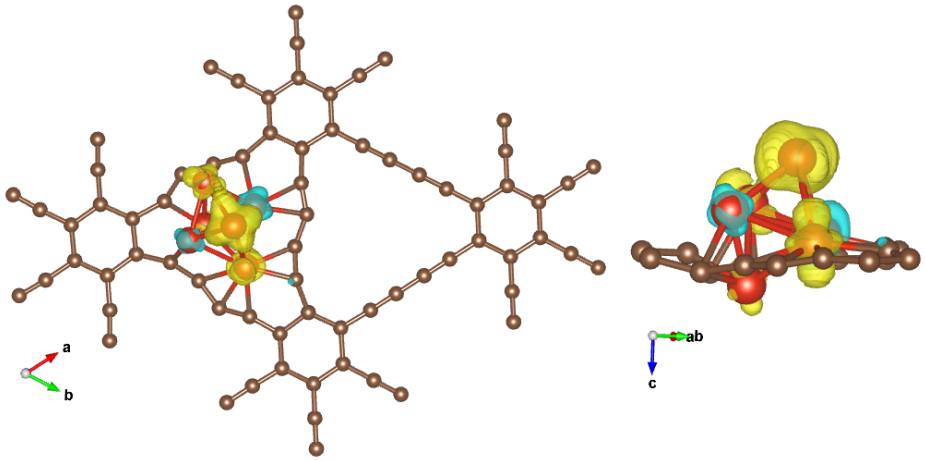


Figura 8: Vistas cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la densidad de espín para el sistema V_6@GDY en la celda del GDY. Las superficies corresponden a una isosuperficie de 0,07 e/Å^3 en las que el color amarillo indica que los estados con espín up son mayoritarios en esa zona tras la adsorción del clúster.

El sistema V_6@GDY presenta una magnetización de 2,10μ_B/celda unidad y teniendo en cuenta que el GDY presenta una magnetización de 0,00 μ_B/celda unidad y el clúster de V_6 presenta una magnetización de 2,00 μ_B/celda unidad de pude concluir que al adsorber el clúster de vanadio el sistema V_6@GDY prácticamente mantiene la magnetización de V_6 libre.

En la Figura 8 los lóbulos amarillos indican la presencia de estados mayoritariamente up entorno a los átomos de vanadio V1, V3 y V5. En cambio los lóbulos azules de los átomos V2 y V4 representan la presencia de estados mayoritariamente down en esa zona. La diferencia entre el tamaño de los lóbulos amarillos y azules justifica la existencia de una magnetización positiva en el material porque los lóbulos amarillos son de mayor tamaño que los azules y por lo tanto predominan los estados de espín up.

Densidad de estados

La densidad de estados representa el número de estados del sistema disponibles para cada energía. En la Figura 9 se representa la DOS para el sistema V_6@GDY. Para esta representación se ha tomado la energía de Fermi ($E_F = -2,53$ eV) como origen de energías. Para valores positivos del eje y se representan los estados con espín up y para valores negativos del eje y se

representan los estados con espín down.

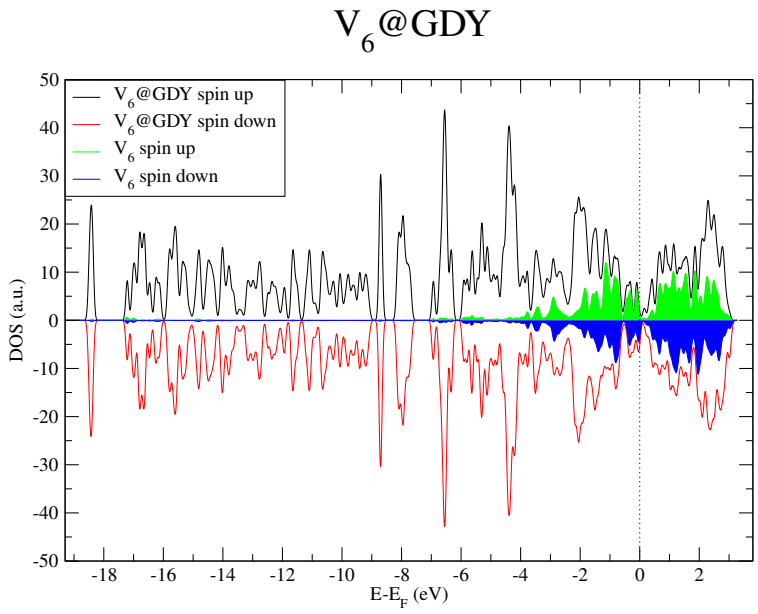


Figura 9: Densidad de estados del sistema V_6@GDY en la celda del GDY con origen de energías en $E_F = -2,53$ eV.

Las líneas roja y negra representan la DOS total del sistema. Las áreas verde y azul representan la contribución del clúster a la DOS total. Observando la zona alrededor de E-E_F=0 se puede ver que hay una mayor DOS up que down que se manifiesta en la magnetización 2,10μ_B del sistema.

4.1.2. Adsorción de H_2 en V_6@GDY

Una vez estudiada la adsorción del clúster sobre la lámina de GDY, se puede estudiar la adsorción de la primera molécula de hidrógeno sobre el clúster. El clúster de V_6 actúa como catalizador en la adsorción de hidrógeno y la lámina actúa como soporte del catalizador.

Para estudiar la adsorción de la primera molécula de hidrógeno se repite un procedimiento análogo al utilizado para estudiar la adsorción del clúster. Se han relajado 50 configuraciones iniciales, probando todos los posibles sitios de adsorción del hidrógeno tanto en forma molecular como disociada. Estas configuraciones iniciales consisten en configuraciones con la molécula de hidrógeno encima de cada átomo de Vanadio, encima de cada arista, encima de cada cara y configuraciones con los átomos de hidrógeno sobre combinaciones de aristas y caras. Las configuraciones más estables serán las que tengan la energía de adsorción más alta.

La energía de adsorción se ha calculado utilizando la ecuación 15 con n=1. Analizando las configuraciones finales obtenidas, que se detallan en el Anexo, se comprueba que al igual que otros clústeres compuestos por metales de transición, como el Pd_6 o el Rh_6, los clústeres de V_6 también son capaces de disociar la molécula de hidrógeno al absorberla. La adsorción de una molécula de hidrógeno no causa deformaciones apreciables ni en la lámina ni en el clúster de V_6. Las deformaciones existentes se deben a la adsorción del clúster.

A lo largo de este estudio se ha observado que la molécula de hidrógeno solo puede adsorberse

de forma molecular en los átomos V2 y V6. Al colocar la molécula de hidrógeno sobre el resto de átomos esta se mueve hacia una cara o arista cercana donde se disocia. En particular, el átomo V5 es el menos ligado a la lámina de carbono y por tanto el que más capacidad de enlace con el hidrógeno tiene. Este átomo es tan reactivo que la molécula se desplaza hacia la arista 51 donde se disocia en vez de adsorberse en forma molecular. Uno de los átomos de hidrógeno sí que se adsorbe sobre V5, pero disociado (Figura 43c). Los átomos V3 y V4 están muy ligados a la lámina y no tienen capacidad para ligar el hidrógeno; no se adsorbe sobre ellos ningún hidrógeno disociado. Tampoco se liga ningún hidrógeno disociado sobre el átomo V1 porque la configuración más estable se da en 512-51 de forma que la adsorción sobre la cara 512 o la arista 51 es preferencial a la adsorción molecular sobre V1.

Al situar la molécula de hidrógeno sobre una cara o una arista esta siempre se disocia y las energías de adsorción son mucho mayores que para la adsorción molecular. Se concluye que el clúster de V_6 tiene una gran tendencia a almacenar la molécula de hidrógeno disociada. La adsorción en la parte superior del clúster (la que se encuentra por encima de la lámina) es preferencial sobre la parte inferior ya que las cara y aristas de la parte inferior se encuentran parcialmente cubiertas por la lámina. También es preferencial la adsorción en combinaciones cara-cara y cara-arista que arista-arista ya que las energías de adsorción son menores en el último caso.

La configuración más estable para la molécula de hidrógeno en estado molecular se muestra en la Figura 10. En esta configuración el hidrógeno se encuentra en estado molecular y ligado al V6 con una energía de adsorción de 0,75 eV. La molécula de hidrógeno se encuentra a una distancia de 2,1 Å de V6. La distancia entre los dos hidrógenos es de 0,846 Å. Al ser mayor que 0,749 Å, la distancia de enlace de la molécula de hidrógeno libre, la molécula de hidrógeno ligada al clúster de V_6 se encuentra activada. La activación de la molécula de hidrógeno implica que la interacción entre los átomos de hidrógeno se debilita, elongando el enlace, pero la molécula no llega a disociarse.

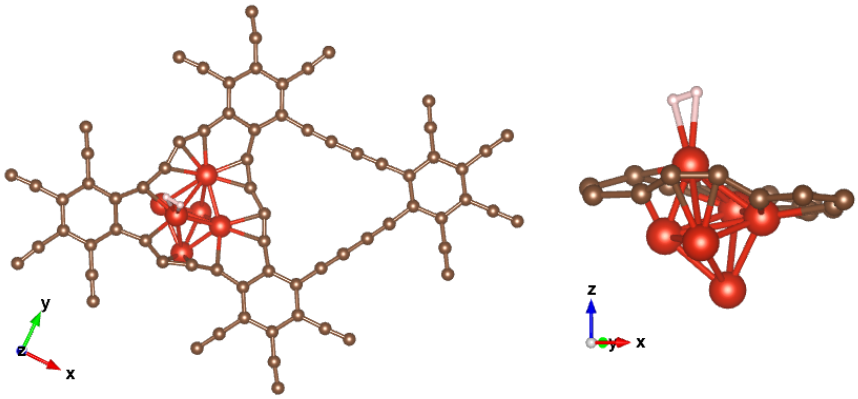


Figura 10: Planos nadir (izquierda) y lateral (derecha) de la configuración $H_2@V_6$GDY molecular con la molécula de hidrógeno (blanco) de máxima energía de adsorción (0,75 eV) en la celda del GDY. Se han dibujado los enlaces C-C menores o iguales a 1,89 Å, los enlaces V-V menores o iguales a 3,6 Å, los enlaces V-C menores o iguales a 2,2 Å, los enlaces V-H menores o iguales a 2,1 Å y los enlaces H-H menores o iguales a 1 Å.

La configuración más estable para la molécula de hidrógeno disociada se muestra en la Figura 11. En esta configuración los átomos de hidrógeno se encuentran disociados, uno en la posición 512 y otro en la 51. Por lo tanto, uno de los hidrógenos se encuentra sobre una cara y el otro sobre una arista, ambas de la parte superior del clúster, que es la menos ligada a la lámina. La energía de adsorción de la primera molécula de hidrógeno en esta configuración es de 2,18 eV. El hidrógeno en posición 512 se encuentra a una distancia 1,91 Å de V1, 1,89 Å de V2 y 1,86 Å de

V5. El hidrógeno en posición 51 se encuentra a una distancia 1,82 Å de V5 y 1,78 Å de V1.

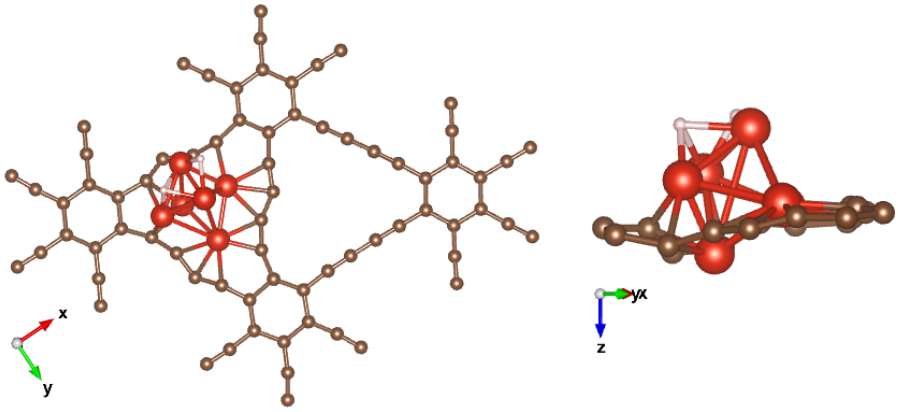


Figura 11: Vistas cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la configuración $H_2@V_6$GDY con la molécula de hidrógeno (blanco) disociada de máxima energía de adsorción (2,18 eV) en la celda del GDY. Se han dibujado los enlaces C-C menores o iguales a 1,89 Å, los enlaces V-V menores o iguales a 3,6 Å, los enlaces V-C menores o iguales a 2,2 Å, los enlaces V-H menores o iguales a 2,1 Å y los enlaces H-H menores o iguales a 1 Å.

Densidad de carga

La densidad de carga permite estudiar los enlaces entre átomos de un sistema. Para la adsorción de la primera molécula de hidrógeno se ha calculado la diferencia de la densidad de carga según la ecuación 17. Esta densidad de carga permite observar la polarización que se produce entre la molécula de hidrógeno y el átomo de vanadio sobre el que se adsorbe. Los lóbulos amarillos representan un aumento de la densidad de carga y los azules un descenso de esta.

En la Figura 12 se puede observar la variación de la densidad de carga para la adsorción de la molécula de hidrógeno en forma molecular. La densidad de carga aumenta sobre los enlaces entre V6 y los hidrógenos de la molécula. Se pierde densidad de carga en el enlace entre los hidrógenos, de modo que este enlace es más débil que para la molécula libre, elongando la distancia entre los átomos de hidrógeno.

En la Figura 13 se puede observar la variación de la densidad de carga para la adsorción de la molécula de hidrógeno disociada. Hay un aumento de la densidad de carga alrededor de los átomos de hidrógeno dando lugar a enlaces tipo hidruro. La densidad de carga disminuye en V1, V2 y el enlace entre ellos.

Densidad de espín

La densidad de espín del sistema corresponde a la diferencia entre la densidad de los estados con espín up y down. La densidad de espín permite estudiar la magnetización del sistema tras la adsorción de la primera molécula de hidrógeno. Los lóbulos amarillos representan estados mayoritariamente up y los lóbulos azules estados mayoritariamente down.

La magnetización del sistema $H_2@V_6$GDY, cuando la adsorción es molecular, es de $1{,}95\mu_B$/celda unidad. Esta magnetización indica que debe haber una diferencia apreciable entre los estados up y down que explique esta magnetización. En la Figura 14 se puede apreciar que los estados son mayoritariamente up (lóbulos amarillos) en V1, V3 y V5. Se observa que la adsorción molecular

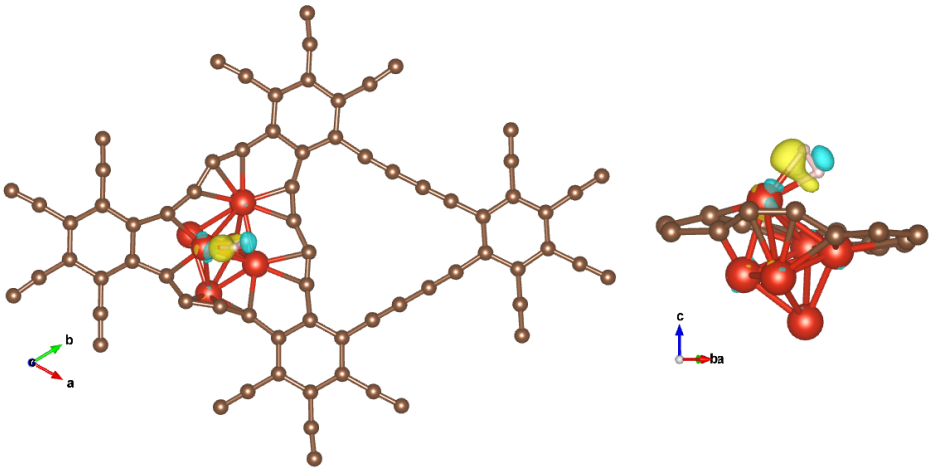


Figura 12: Planos nadir (izquierda) y lateral (derecha) de la variación de la densidad de carga del sistema $H_2@V_6$GDY molecular en la celda del GDY. Las superficies representadas corresponden a una isosuperficie de 0,05 e/Å^3.

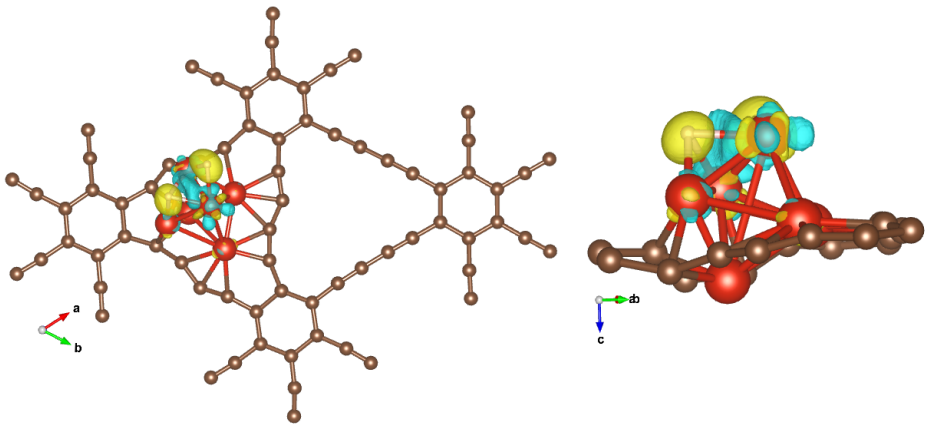


Figura 13: Vistas cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la variación de la densidad de carga del sistema $H_2@V_6$GDY disociado en la celda del GDY. Las superficies representadas corresponden a una isosuperficie de 0,05 e/Å^3.

prácticamente no modifica el momento magnético del sistema V_6@GDY (Figura 8).

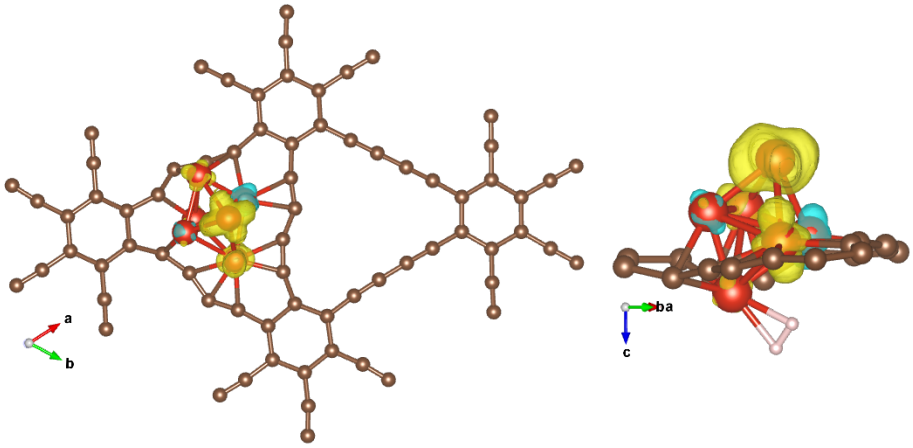


Figura 14: Vistas cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la densidad de espín del sistema H_2@V_6GDY molecular en la celda del GDY. Las superficies representadas corresponden a una isosuperficie de 0,07 e/Å^3.

Cuando la molécula de hidrógeno se adsorbe disociada, la magnetización del sistema es de 0,23μ_B/celda unidad. Esta es una magnetización mucho menor que en el caso de la adsorción molecular. La densidad de espín representada en la Figura 15 muestra que los estados son mayoritariamente up en V3 y V5 igual que en la adsorción molecular. Sin embargo, no hay diferencia entre los estados up y down para V1 tras la adsorción disociada, a diferencia de para la adsorción molecular.

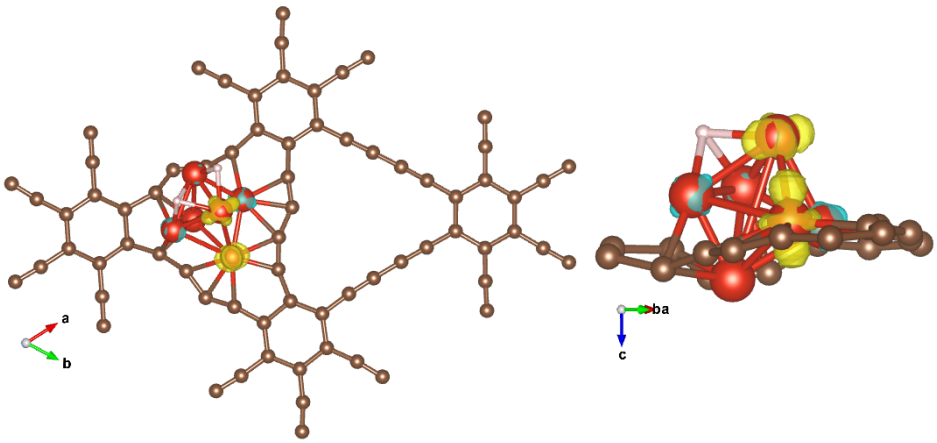


Figura 15: Vistas cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la densidad de espín del sistema H_2@V_6GDY disociado en la celda del GDY. Las superficies representadas corresponden a una isosuperficie de 0,07 e/Å^3.

En conclusión, ni en la adsorción disociada ni en la molecular hay estados preferentemente up o down sobre los átomos de hidrógeno.

Densidad de estados

La densidad de estados representa el número de estados disponibles para cada energía. Al haber obtenido sistemas magnetizados para la adsorción molecular y disociada, se espera obtener

una diferencia entre los estados up y down de la DOS. Esta diferencia deberá ser mayor para la adsorción molecular que para la adsorción disociada por ser la magnetización del primero mayor que la del segundo. Las líneas roja y negra representan la DOS total del sistema. Las áreas verde y azul representan la contribución del clúster a la DOS total.

En la Figura 16 se muestra la DOS obtenida para la adsorción molecular. Para esta representación se ha utilizado $E_F = -2,44$ eV como origen de energías. Observando la Figura 16 alrededor de E_F se puede observar la diferencia entre los estados up y down que justifica la magnetización de 1,95μ_B/celda unidad del sistema. En la Figura 16 se ha introducido la aportación a la DOS de la molécula de hidrógeno, representada por las áreas amarilla y violeta. Para la adsorción molecular la aportación del hidrógeno se concentra a -8 eV del nivel de Fermi y representa los estados del hidrógeno molecular que están poco hibridados con el clúster de V_6.

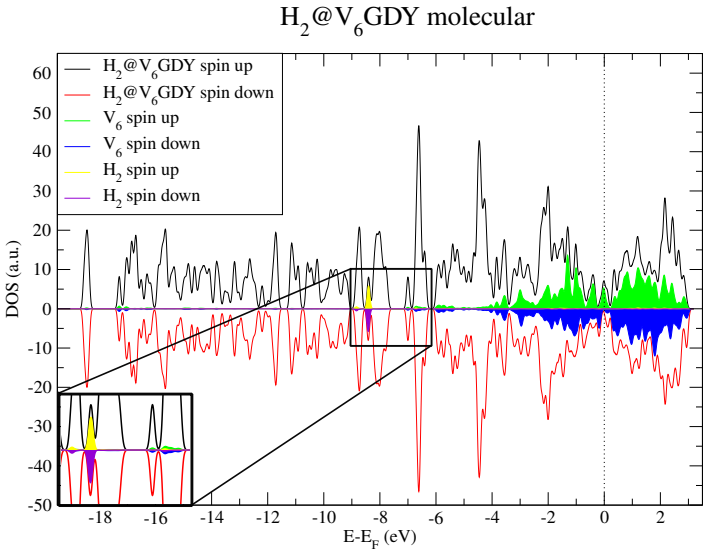


Figura 16: Densidad de estados total del sistema H_2@V_6GDY molecular en la celda del GDY con origen de energías en $E_F = -2,44$ eV.

En la Figura 17 se muestra la DOS obtenida para la adsorción disociada. Para esta representación se ha utilizado $E_F = -2,57$ eV como origen de energías. Observando la Figura 17 alrededor de E_F se puede observar un pequeña diferencia entre los estados up y down que justifica la magnetización de 0,23μ_B/celda unidad del sistema. Esta diferencia es mucho menor, prácticamente inapreciable, que para la adsorción molecular porque la magnetización del sistema también es mucho menor. Para la adsorción disociada la aportación del hidrógeno se concentra entre -5.5 y-3.5 eV del nivel de Fermi. La aportación del hidrógeno representa los estados de los átomos de hidrógeno hibridados con el clúster de V_6.

Aunque los estados de los átomos de hidrógeno coincidan con los estados de la lámina de GDY en la representación de la DOS, no hay hibridación entre ellos. Para saber si hay hibridación o no, hay que estudiar la densidad de carga y tal y como se ha visto en la Figura 13 y la Figura 12, no hay enlaces entre los átomos de hidrógeno y la lámina de GDY.

En la DOS obtenida para la adsorción de una molécula de hidrógeno sobre el sistema V_6@GDY, la contribución de los estados de los átomos de hidrógeno a la DOS es mucho menor que la obtenida en [20] para otro sistema dopado con V_6. Esto se debe a que la celda unidad de GDY

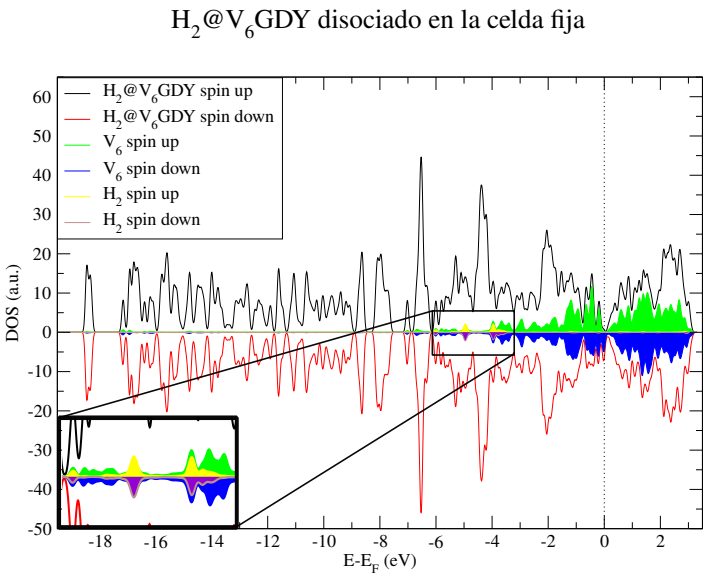


Figura 17: Densidad de estados total del sistema $H_2@V_6$GDY disociado en la celda del GDY con origen de energías en $E_F = -2,57$ eV .

(72 átomos) contiene 58 átomos más que la celda unidad del BGDY (14 átomos), por lo que los átomos hidrógeno son un porcentaje menor del sistema V_6@GDY que del sistema V_6@BGDY.

4.2. GDY dopado con un clúster de V_6 por celda: alto cubrimiento

4.2.1. Adsorción del clúster de V_6

El objetivo de este trabajo es estudiar si el GDY dopado con clústeres de V_6 es un posible material para el almacenamiento de hidrógeno. Hasta ahora se ha estudiado la capacidad de adsorción de hidrógeno simulando bajo cubrimiento de la lámina. Sin embargo, de cara al almacenamiento de hidrógeno es preferible el alto cubrimiento, ya que en alto cubrimiento la lámina está dopada con un mayor número de clústeres de V_6, que son los que adsorben el hidrógeno. En esta sección se presenta el estudio realizado de la situación de alto cubrimiento con un clúster de V_6 por cada celda.

Para estudiar la adsorción del clúster de V_6 en alto cubrimiento es necesario encontrar cuál es la variación en la celda unidad del GDY debida al alto dopado de la lámina. Para ello se ha relajado el sistema V_6@GDY permitiendo la variación del tamaño y forma de la celda mediante 'vc-relax'. Si la celda relajada (celda del V_6@GDY) es muy similar a la que se obtuvo anteriormente para el GDY, la presencia de un clúster por celda unidad no causa cambios apreciables en la celda unidad y no sería necesario repetir el estudio realizado en la sección anterior, en el que se usó la celda del GDY. Solo habría que relajar en la nueva celda las configuraciones más estables obtenidas anteriormente.

Para saber si el cambio en la celda unidad es lo suficientemente pequeño se comparan los vectores y ángulos que determinan las celdas optimizadas del GDY y del V_6@GDY.

Las diferencias entre los vectores y ángulos de las celdas son mínimas. Los vectores varían un 0,63 % y los ángulos un 0,28 %, por lo que, se concluye que la presencia de los clústeres de V_6 en una situación de alto cubrimiento no altera significativamente la celda unidad del sistema.

	Celda del GDY	Celda del V_6@GDY
a	18,91 Å	18,78 Å
b	18,91 Å	18,84 Å
γ	59,99º	60,15º

Tabla 1: Vectores(a,b) y ángulo(γ) que definen la celda unidad del GDY y del V_6@GDY.

En este caso los resultados obtenidos usando la celda del GDY, se verán poco modificados al usar la celda completamente relajada para el sistema V_6@GDY. Este resultado es opuesto a lo encontrado para otros sistemas estudiados en la bibliografía, donde hay un gran cambio en la celda al depositar una alta densidad de clústeres. No es necesario repetir todo el estudio realizado para la adsorción del clúster y de la primera molécula de hidrógeno. Se pueden tomar las configuraciones más estables obtenidas y relajarlas en la celda del V_6@GDY para obtener las configuraciones más estables a alto cubrimiento y sus correspondientes energías de adsorción. La variación de la celda unidad, aunque pequeña, sí que puede alterar las energías de adsorción, la densidad de estados, densidad de espín o densidad de carga.

En la Figura 18 se puede observar la configuración final para V_6@GDY en la celda del V_6@GDY. Los átomos permanecen en la misma posición o se desplazan una distancia insignificante en comparación con la configuración en la celda del GDY de la Figura 6. La energía de adsorción del clúster sí que ha cambiado, siendo de 10,46 eV en la celda del V_6@GDY y de 9,15 eV en la celda del GDY.

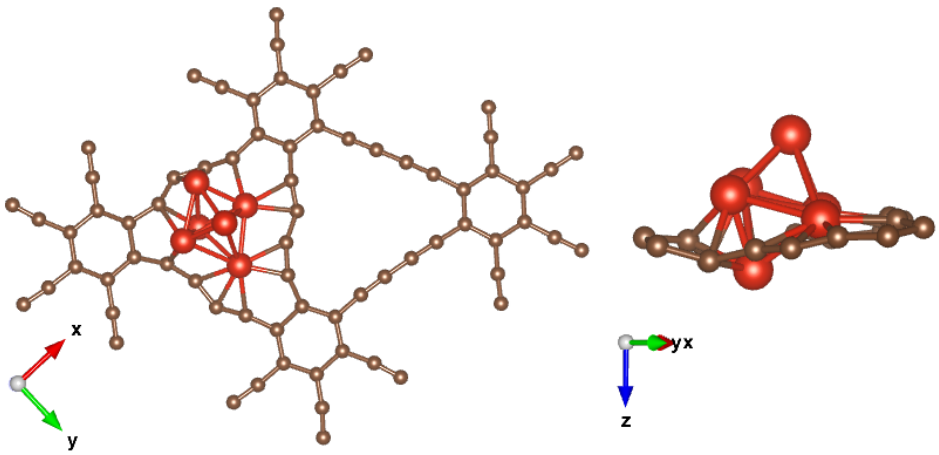


Figura 18: Vistas cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la configuración más estable en la celda del V_6@GDY del clúster de vanadio (rojo) adsorbido sobre la lámina de GDY (marrón) tras su relajación con Quantum ESPRESSO. Se han dibujado los enlaces C-C menores o iguales a 1,89 Å, los enlaces V-V menores o iguales a 3,6 Å y los enlaces V-C menores o iguales a 2,2 Å. La energía de adsorción del clúster es de 10,46 eV.

Densidad de carga

En la Figura 19 se representa la densidad de carga del sistema V_6@GDY para la celda del V_6@GDY. El color azul indica una disminución de la densidad de carga al producirse la adsorción y el color amarillo un aumento de la densidad de carga. Las superficies que se representan corresponden a una densidad de carga de 0,05 e/Å^3.

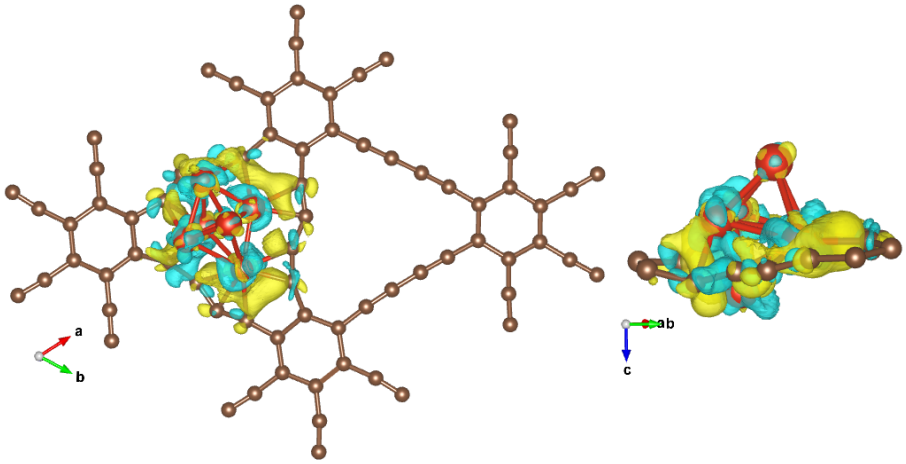


Figura 19: Plano cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la variación de la densidad de carga para el sistema V_6@GDY en la celda del V_6@GDY. Las superficies representadas corresponden a una isosuperficie de 0,05 e/Å^3.

Al comparar la Figura 19 y la Figura 7 puede verse que la densidad de carga en la celda del GDY y en la celda del V_6@GDY es prácticamente idéntica. La presencia de una gran cantidad de clústeres de V_6 no afecta al número, la longitud o la fuerza de los enlaces que se forman con la lámina. Este hecho refuerza las conclusiones obtenidas al comparar las dos celdas.

Densidad de espín

En la Figura 20 se representa la densidad de espín del sistema V_6@GDY. Las superficies representadas corresponden a una densidad de espín de 0,07 e/Å^3.

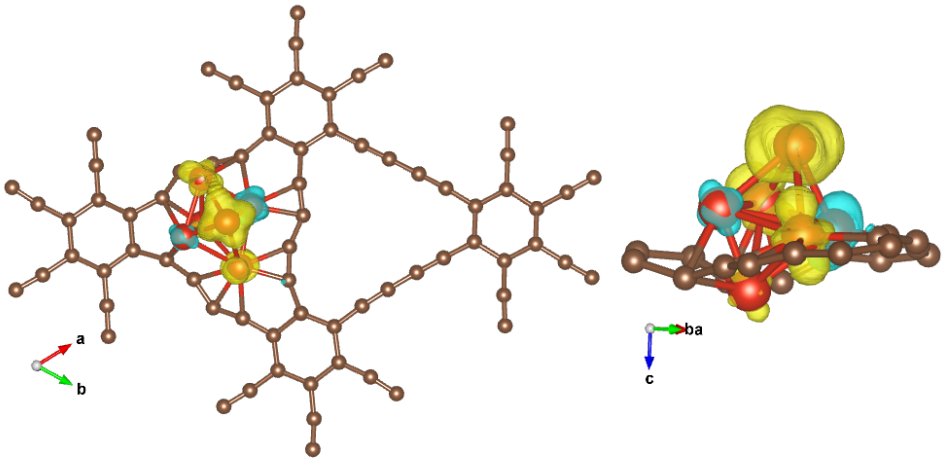


Figura 20: Plano cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la densidad de espín para el sistema V_6@GDY en la celda del V_6@GDY. Las superficies representadas corresponden a una isosuperficie de 0,07 e/Å^3.

En este caso al comparar la Figura 20 y la Figura 8 se puede ver que aunque los lóbulos amarillos y azules se encuentren situados sobre los mismos átomos, los lóbulos amarillos son más grandes para la celda del V_6@GDY. Esto indica que existe un mayor número de estados up alrededor de V1, V3 y V5. Es esperable que la magnetización sea mayor para la celda del V_6@GDY que para la celda del GDY. Este es el caso, ya que la magnetización del sistema en la celda del V_6@GDY

es de 2,50μ_B/celda unidad mientras que en la celda del GDY es de 2,10μ_B/celda unidad.

Se puede concluir que el cambio de la celda del GDY a la celda relajada del sistema completo V_6@GDY produce un aumento de la magnetización del sistema.

Densidad de estados

En la Figura 21 se representa la densidad de estados para el sistema V_6@GDY. Para esta representación se ha tomado la energía del nivel de Fermi ($E_F = -2,51$ eV) como origen de energías. La energía del nivel de Fermi es ligeramente menor para la celda del V_6@GDY que para la celda del GDY(E_F=-2,53 eV).

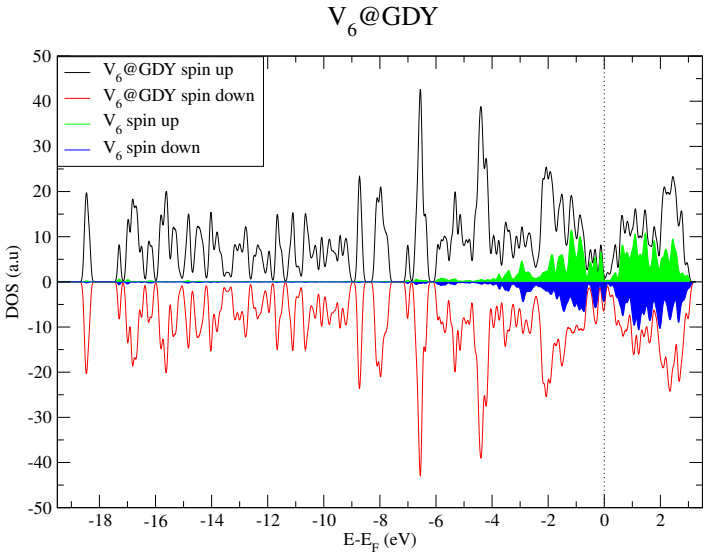


Figura 21: Densidad de estados del sistema V_6@GDY en la celda del V_6@GDY con origen de energías en $E_F = -2,51$ eV.

Las líneas roja y negra representan la DOS total del sistema. Las áreas verde y azul representan la contribución del clúster a la DOS total. Observando la zona E-E_F>0 se puede ver que hay una mayor DOS up que down, que se manifiesta en la magnetización 2,50μ_B/celda unidad del sistema. La diferencia entre los valores de la magnetización en la celda del GDY y relajada no es lo suficientemente grande como para que pueda apreciarse una diferencia clara entre la Figura 9 y la Figura 21.

4.2.2. Adsorción de H_2 en V_6@GDY

Dado que el clúster de V_6 se encuentra más ligado a la lámina en la celda del V_6@GDY, se espera que los enlaces con los hidrógenos sean más débiles. Para estudiar el efecto de un alto dopado de la lámina para el sistema V_6@GDY, se han relajado las configuraciones más estables para la adsorción de hidrógeno obtenidas para la celda del GDY (Figura 10 y Figura 11) en la celda del V_6@GDY.

En la Figura 22 se muestra la configuración más estable para la adsorción molecular. Al comparar la Figura 22 con la Figura 10 puede observarse que en este caso sí se produce un ligero cambio en

la configuración del sistema. La molécula de hidrógeno se encuentra ligada a V6 igual que en la celda del GDY, pero en una posición menos vertical. Consecuentemente la energía de adsorción también ha variado. Para la adsorción molecular el clúster tiene una energía de adsorción de 0,45 eV, que es inferior a la obtenida para la adsorción molecular en la celda del GDY (0,75 eV). Esta variación se debe a que el clúster se encuentra más ligado a la lámina en alto cubrimiento (celda V_6@GDY).

La molécula de hidrógeno se encuentran a una distancia 1,87 Å de V6. La distancia entre los dos hidrógenos es de 0,842 Å, que es mayor que la distancia entre los hidrógenos en la molécula libre por lo que la molécula de hidrógeno en la celda del V_6@GDY está activada. Cuando la molécula de hidrógeno se encuentra activada el enlace entre los átomos de hidrógeno se debilita, elongándose, pero la molécula no llega a disociarse. La molécula de hidrógeno se encuentra más cerca de V6 en la celda del V_6@GDY que en la celda del GDY, pero la distancia entre los hidrógenos prácticamente no varía.

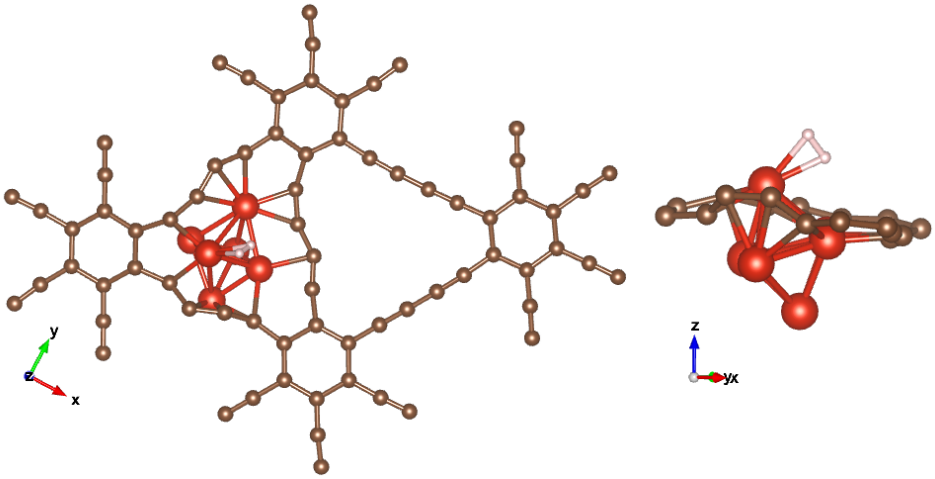


Figura 22: Planos nadir (izquierda) y lateral (derecha) de la configuración H_2@V_6GDY molecular con la molécula de hidrógeno de máxima energía de adsorción (0,45 eV) en la celda del V_6@GDY. Se han dibujado los enlaces C-C menores o iguales a 1,89 Å, los enlaces V-V menores o iguales a 3,6 Å, los enlaces V-C menores o iguales a 2,2 Å, los enlaces V-H menores o iguales a 2,1 Å y los enlaces H-H menores o iguales a 1 Å.

En la Figura 23 se representa la configuración más estable para la adsorción disociada. En este caso la configuración no varía de manera apreciable, pero sí que cambia la energía de adsorción de la molécula de hidrógeno. La energía de la adsorción disociada de la primera molécula de hidrógeno es de 1,86 eV, frente al valor de 2.18 eV que se obtuvo en la celda del GDY.

El hidrógeno en posición 512 se encuentra a una distancia 1,91 Å de V1, 1,90 Å de V2 y 1,87 Å de V5. El hidrógeno en posición 51 se encuentra a una distancia 1,79 Å de V1 y 1,82 Å de V5. Así pues, las distancias entre los átomos de hidrógeno y de vanadio no cambian apreciablemente con el paso de la celda del GDY a la celda del V_6@GDY para la adsorción disociada.

Tanto para la adsorción molecular como disociada las energías de adsorción disminuyen en ≈0,30 eV al pasar de la celda del GDY a la celda del V_6@GDY. Como el cambio es el mismo para la adsorción molecular y disociada, se puede concluir que el descenso de la energía de adsorción de la primera molécula de hidrógeno se debe a la mayor estabilidad del sistema V_6@GDY en la celda del V_6@GDY que hace aumentar la energía de adsorción del clúster.

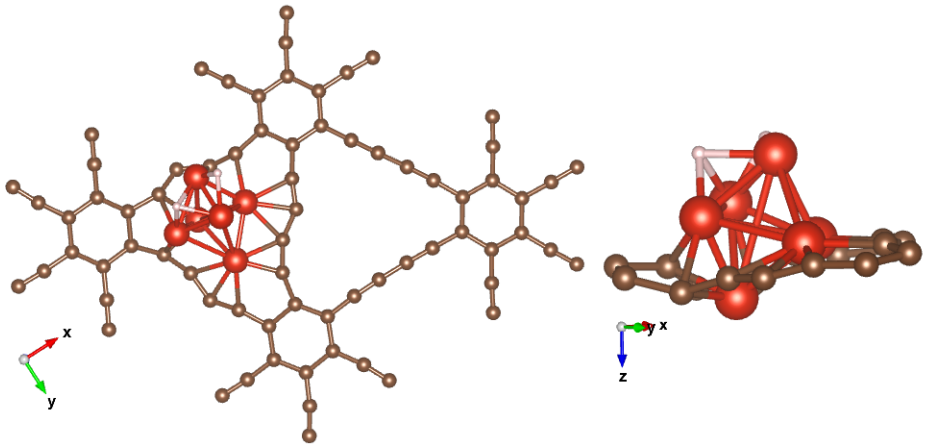


Figura 23: Vistas cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la configuración H_2@V_6GDY con la molécula de hidrógeno disociada de máxima energía de adsorción (1,86 eV) en la celda del V_6@GDY. Se han dibujado los enlaces C-C menores o iguales a 1,89 Å, los enlaces V-V menores o iguales a 3,6 Å, los enlaces V-C menores o iguales a 2,2 Å, los enlaces V-H menores o iguales a 2,1 Å y los enlaces H-H menores o iguales a 1 Å.

Densidad de carga

En este apartado se estudian los cambios en los enlaces con los átomos de hidrógeno provocados por el cambio de la celda del GDY a la celda del V_6@GDY.

En la Figura 24 se puede observar la variación de la densidad de carga para la adsorción de la molécula de hidrógeno en forma molecular. De igual modo que en la Figura 12, la densidad de carga aumenta sobre los enlaces entre V6 y los hidrógenos y disminuye sobre el enlace entre los dos hidrógenos. No obstante, el cambio en la densidad de carga es menor para la celda del V_6@GDY porque los lóbulos son más pequeños que en la Figura 12.

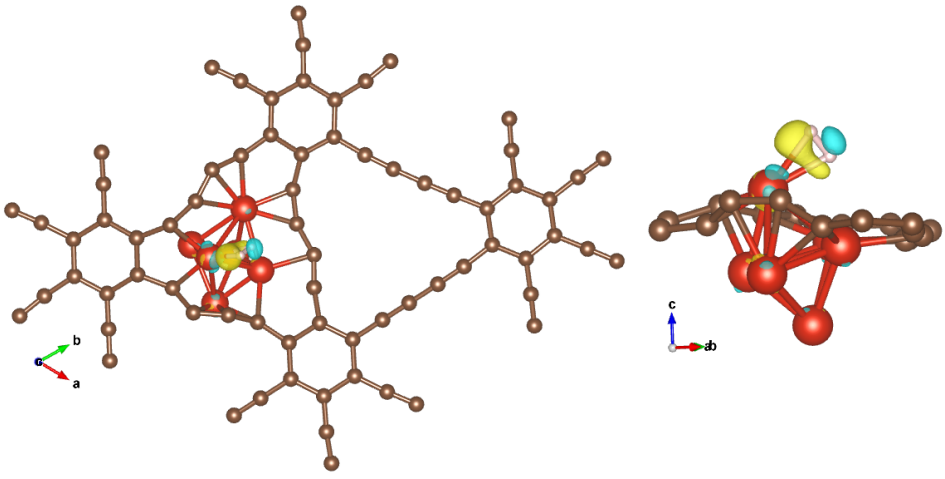


Figura 24: Planos nadir (izquierda) y lateral (derecha) de la variación de la densidad de carga del sistema H_2@V_6GDY molecular en la celda del V_6@GDY. Las superficies representadas corresponden a una isosuperficie de 0,05 e/Å^3.

En la Figura 25 se puede observar la variación de la densidad de carga para la adsorción de la molécula de hidrógeno disociada. La densidad de carga en la celda del V_6@GDY es muy similar a la de la celda del GDY (Figura 13). La densidad de carga se acumula en los átomos de hidrógeno

formando enlaces tipo hidruro.

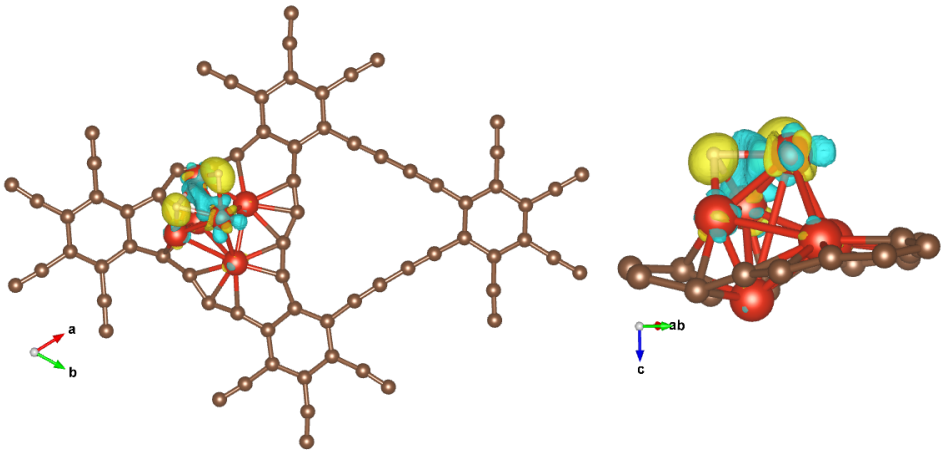


Figura 25: Vistas cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la variación de la densidad de carga del sistema H_2@V_6GDY disociado en la celda del V_6@GDY. Las superficies representadas corresponden a una isosuperficie de 0,05 e/Å^3.

Densidad de espín

La densidad de espín del sistema corresponde a la diferencia entre los estados con espín up y down. La densidad de espín permite estudiar la magnetización del sistema tras la adsorción de la primera molécula de hidrógeno. Los lóbulos amarillos representan una mayoría de estados con espín up y los lóbulos azules una mayoría de estados con espín down.

En la Figura 26 se muestra la densidad de espín obtenida para la adsorción molecular. Los estados con espín up son mayoritarios alrededor de V1, V3 y V5 para la adsorción molecular en la celda del V_6@GDY y en la celda del GDY (Figura 14). Prácticamente no hay diferencia entre la magnetización en la celda del V_6@GDY, 2,00μ_B/celda unidad (Figura 26), y la magnetización en la celda del GDY, 1,95μ_B/celda unidad (Figura 14).

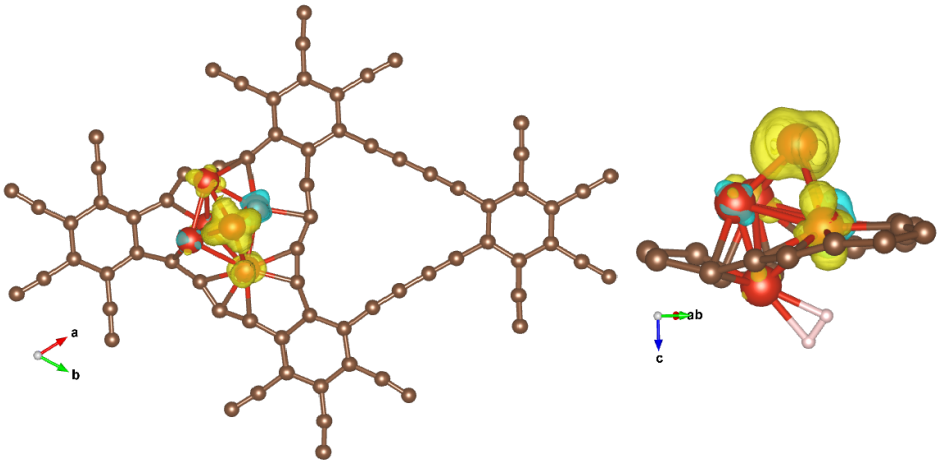


Figura 26: Vistas cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la densidad de espín del sistema H_2@V_6GDY molecular en la celda del V_6@GDY. Las superficies representadas corresponden a una isosuperficie de 0,07 e/Å^3.

En la Figura 27 se muestra la densidad de espín obtenida para la adsorción disociada. Los estados

con espín up son mayoritarios alrededor de V3 y V5 tanto para la adsorción disociada en la celda del V_6@GDY (Figura 27) como en la celda del GDY (Figura 15). Tanto en la celda del V_6@GDY como en la celda del GDY no hay mayoría de estados up o down sobre V1 para la adsorción disociada. Cuando sí hay mayoría de estados up es para la adsorción molecular. Los lóbulos son ligeramente más grandes en la celda del V_6@GDY porque la magnetización del sistema es de $0{,}50\mu_B$/celda unidad en esta celda, que es superior que la magnetización en la celda del GDY ($0{,}23\mu_B$/celda unidad). No obstante, la diferencia entre las magnetizaciones en la celda del GDY y del V_6@GDY es pequeña.

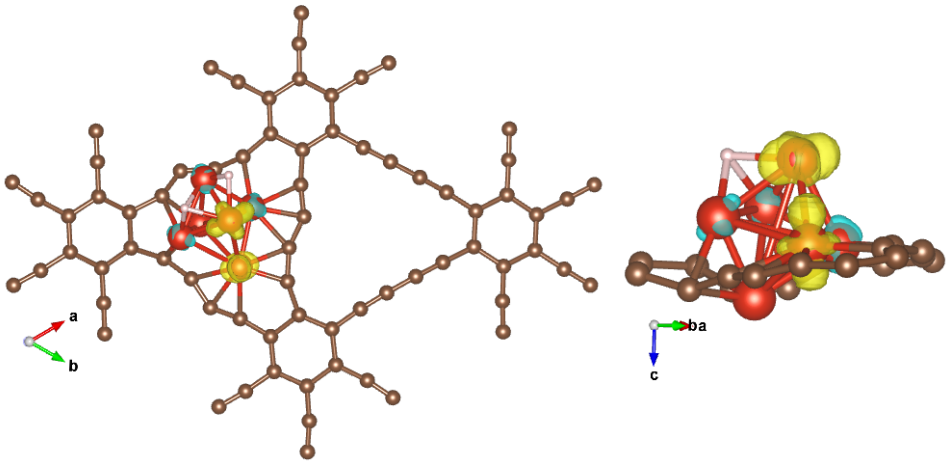


Figura 27: Vistas cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la densidad de espín del sistema H_2@V_6GDY disociado en la celda del V_6@GDY. Las superficies representadas corresponden a una isosuperficie de 0,07 e/Å^3.

Densidad de estados

La densidad de estados representa el número de estados disponibles para cada energía. Al haber obtenido sistemas magnetizados para la adsorción molecular y disociada, se espera obtener una diferencia entre los estados up y down de la DOS. Esta diferencia deberá ser mayor para la adsorción molecular que para la adsorción disociada por ser la magnetización del primero mayor que la del segundo. Las líneas roja y negra representan la DOS total del sistema. Las áreas verde y azul representan la contribución del clúster a la DOS total.

En la Figura 28 se muestra la DOS obtenida para la adsorción molecular. En esta representación se ha tomado el origen de energías como $E_F = -2,48$ eV. Para la adsorción molecular la magnetización es de $2{,}00\mu_B$/celda unidad, muy similar a la magnetización en la celda del GDY ($1{,}95\mu_B$/celda unidad). En la Figura 28 puede verse que igual que en la celda del GDY esta diferencia entre estados up y down que justifica la magnetización del sistema se da cuando $E - E_f > 0$. No obstante, la diferencia en la magnetización en la celda del V_6@GDY y en la celda del GDY es tan pequeña que no se puede apreciar la diferencia entre la Figura 28 y la Figura 16. La contribución de la molécula de hidrógeno a la DOS se concentra a -8 eV del nivel de Fermi para la adsorción molecular en ambas celdas y representa los estados de la molécula de hidrógeno que están poco hibridados con el clúster de V_6.

En la Figura 29 se muestra la DOS obtenida para la adsorción disociada. En esta representación se ha tomado el origen de energías como $E_F = -2,52$ eV. Para la adsorción disociada la magnetización es de $0{,}50\mu_B$/celda unidad, mayor que para la celda del GDY ($0{,}23\mu_B$/celda unidad). En la Figura 29 puede verse que, igual que en la celda del GDY, está diferencia entre estados up y down que justifica la magnetización del sistema se da cuando $E - E_f > 0$. No obstante,

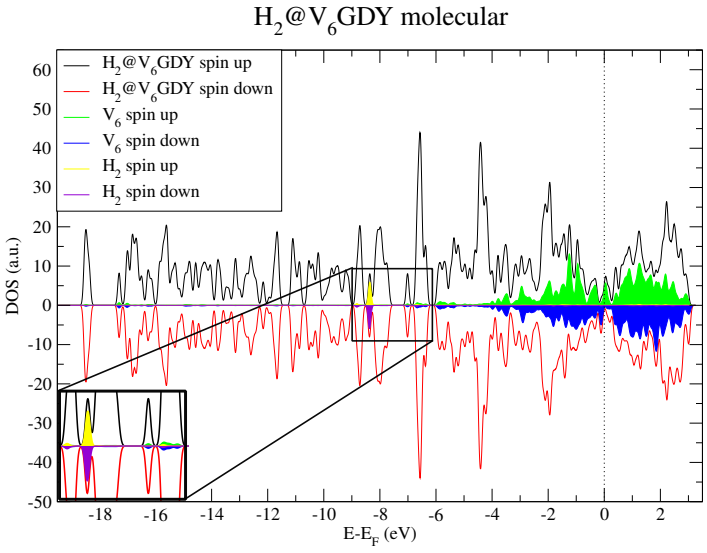


Figura 28: Densidad de estados total del sistema H_2@V_6GDY molecular con origen de energías en $E_F = -2,48$ eV en la celda del V_6@GDY.

la diferencia en la magnetización en las celdas del GDY y del V_6@GDY no es lo suficientemente grande como para que se pueda apreciar la diferencia entre la Figura 29 y la Figura 17. La contribución de la molécula de hidrógeno a la DOS se concentra entre -5.5 y-3.5 eV del nivel de Fermi para la adsorción disociada en ambas celdas y representa los estados de los átomos de hidrógeno hibridados con el clúster de V_6.

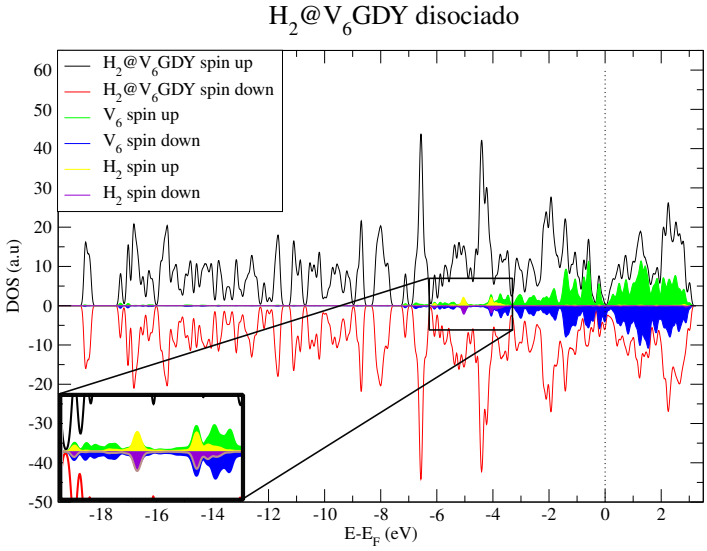


Figura 29: Densidad de estados total del sistema H_2@V_6GDY disociado con origen de energías en $E_F = -2,52$ eV en la celda del V_6@GDY.

4.2.3. Adsorción de la segunda molécula de H_2 en V_6@GDY

Hasta ahora se han estudiado las adsorciones del clúster de V_6 y de una molécula de hidrógeno tanto en la celda del GDY como en la celda del V_6@GDY y se han comparado los resultados obtenidos en ambos casos. No obstante, para la adsorción de hidrógeno es más interesante el estudio a alto cubrimiento. Por este motivo la adsorción de una segunda molécula de hidrógeno solo se ha estudiado en la celda del V_6@GDY.

Para el estudio de la segunda molécula de hidrógeno se parte de la configuración más estable para la adsorción de la primera. Para el sistema H_2@V_6GDY esta configuración se da con los hidrógenos disociados en 512-51(Figura 23). Partiendo de esta configuración se han relajado configuraciones con la segunda molécula molecular y disociada situada sobre átomos, aristas y caras. En total se han relajado 32 configuraciones distintas. Las configuraciones finales obtenidas se detallan en el Anexo.

Al igual que para la primera molécula, la adsorción es preferentemente disociada con los hidrógenos situados sobre dos aristas o sobre una cara y una arista. La adsorción molecular solo es posible sobre V1, V2, V5 y V6. Es destacable que la adsorción molecular sobre V5 no se da para la primera molécula pero sí para la segunda. Esto se debe a que tras la adsorción de una molécula de hidrógeno V5 es menos reactivo, existen barreras para la disociación[5], y la molécula no se disocia directamente y se puede dar la adsorción molecular. También es destacable que es posible que uno de los átomos de hidrógeno pase del clúster a la lámina(Figura 44k).

La configuración más estable para la adsorción molecular de la segunda molécula de hidrógeno se muestra en la Figura 30. En esta configuración los átomos de la primera molécula se mantienen en las posiciones 512-51 y los átomos de la segunda se adsorben sobre V1. Los átomos de la segunda molécula se encuentran a 0,789 Å uno del otro, por lo que la molécula está muy ligeramente activada, y a 1,99 Å de V1. La energía de adsorción de la segunda molécula en esta configuración es de 0,46 eV.

La configuración más estable para la adsorción disociada de la segunda molécula de hidrógeno se muestra en la Figura 31. En esta configuración los átomos de la primera molécula se mantienen en las posiciones 512-51 y los átomos de la segunda se adsorben en 523-54. El átomo sobre la arista 54 se encuentra a 1,77 Å de V4 y V5. El átomo sobre la cara 523 se encuentra a 1,99 Å de V2, 1,85 Å de V3 y 1,92 Å de V5. La energía de adsorción de la segunda molécula en esta configuración es de 1,53 eV.

Densidad de carga

El análisis de la densidad de carga permite conocer información sobre los enlaces entre el clúster y los átomos de hidrógeno. La variación de la densidad de carga se ha calculado según la ecuación 15 con n=2. Los lóbulos amarillos indican un aumento de la densidad de carga y los lóbulos azules un descenso.

En la Figura 32 se puede observar la variación de la densidad de carga para la adsorción de una molécula disociada (primera molécula) y otra molecular (segunda molécula). La densidad de carga aumenta en torno a los átomos de hidrógeno de la primera molécula (posiciones 512 y 51) tal y como se observa en la Figura 25. Para la segunda molécula de hidrógeno la densidad de carga aumenta sobre los enlaces H-V1.

[5]Las barreras para la disociación de la molécula de hidrógeno determinan las condiciones bajo las que se pueden alcanzar las estructura más estables obtenidas. Es decir, conocer en qué condiciones la molécula se disocia. Estas barreras no se han estudiado en este trabajo.

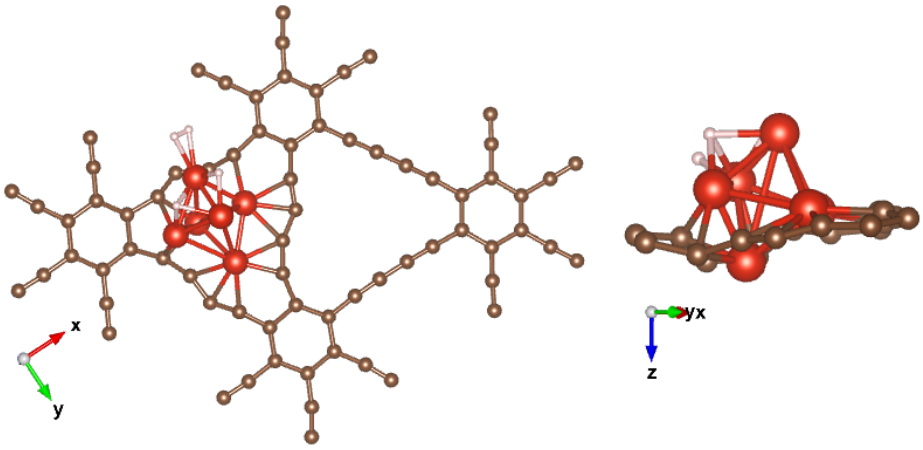


Figura 30: Vistas cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la configuración $2H_2@V_6$GDY con la segunda molécula de hidrógeno de máxima energía de adsorción (0,46 eV) en forma molecular en la celda del V_6@GDY. Se han dibujado los enlaces C-C menores o iguales a 1,89 Å, los enlaces V-V menores o iguales a 3,6 Å, los enlaces V-C menores o iguales a 2,2 Å, los enlaces V-H menores o iguales a 2,1 Å y los enlaces H-H menores o iguales a 1 Å.

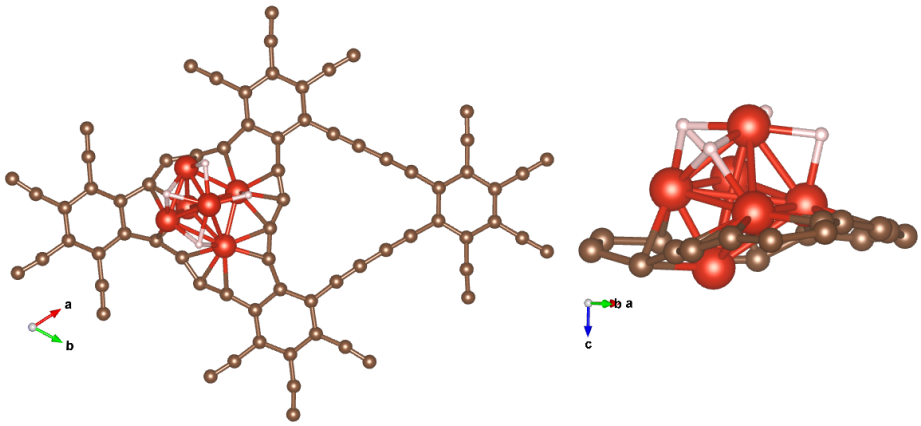


Figura 31: Vistas cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la configuración $2H_2@V_6$GDY con la segunda molécula de hidrógeno disociada de máxima energía de adsorción (1,53 eV) en la celda del V_6@GDY. Se han dibujado los enlaces C-C menores o iguales a 1,89 Å, los enlaces V-V menores o iguales a 3,6 Å, los enlaces V-C menores o iguales a 2,2 Å, los enlaces V-H menores o iguales a 2,1 Å y los enlaces H-H menores o iguales a 1 Å.

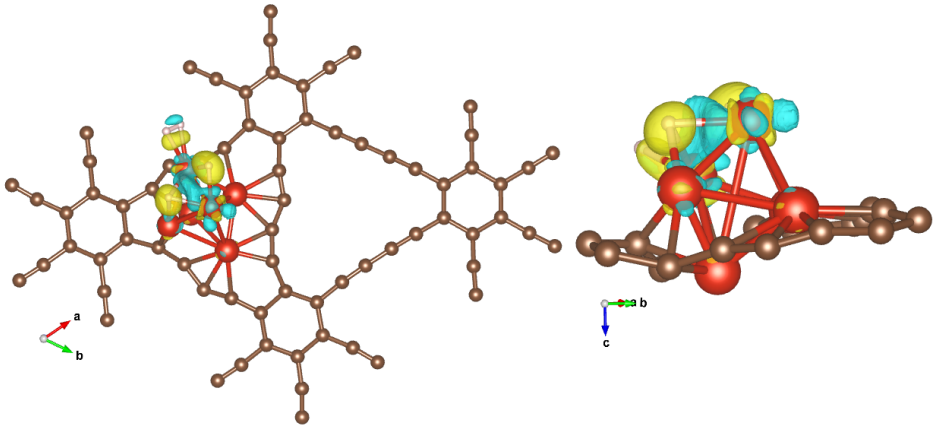


Figura 32: Vistas cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la variación de la densidad de carga del sistema $2H_2$@V_6GDY molecular en la celda del V_6@GDY. Las superficies representadas corresponden a una isosuperficie de 0,05 e/Å^3.

En la Figura 33 se puede observar la variación de la densidad de carga para la adsorción de dos moléculas disociadas. Para la adsorción disociada la densidad de carga vuelve a acumularse sobre los átomos de hidrógeno formando enlaces tipo hidruro.

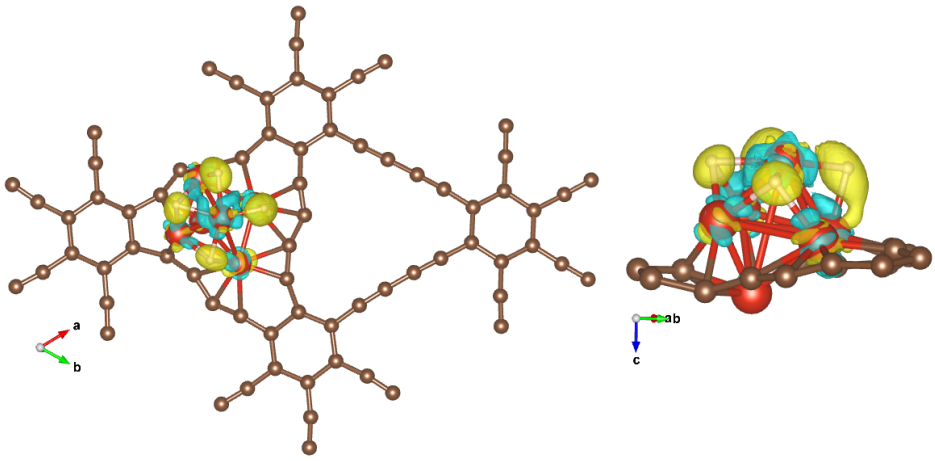


Figura 33: Vistas cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la variación de la densidad de carga del sistema $2H_2$@V_6GDY disociado en la celda del V_6@GDY. Las superficies representadas corresponden a una isosuperficie de 0,05 e/Å^3.

Densidad de espín

La densidad de espín de un sistema permite visualizar la diferencia entre los estados con espín up y down. Los lóbulos amarillos indican una mayoría de estados up y los azules una mayoría de estados down.

En la Figura 34 se representa la densidad de espín para la adsorción molecular de la segunda molécula de hidrógeno. Hay una mayoría de estados con espín up en torno a V5 y V3 que explica la magnetización de 0,50 μ_B/celda unidad del sistema. Esta magnetización es la misma que para la adsorción disociada de la primera molécula de hidrógeno. La adsorción de la segunda molécula de hidrógeno no ha variado la magnetización del material. Eso puede comprobarse al comparar

la Figura 27 y la Figura 34.

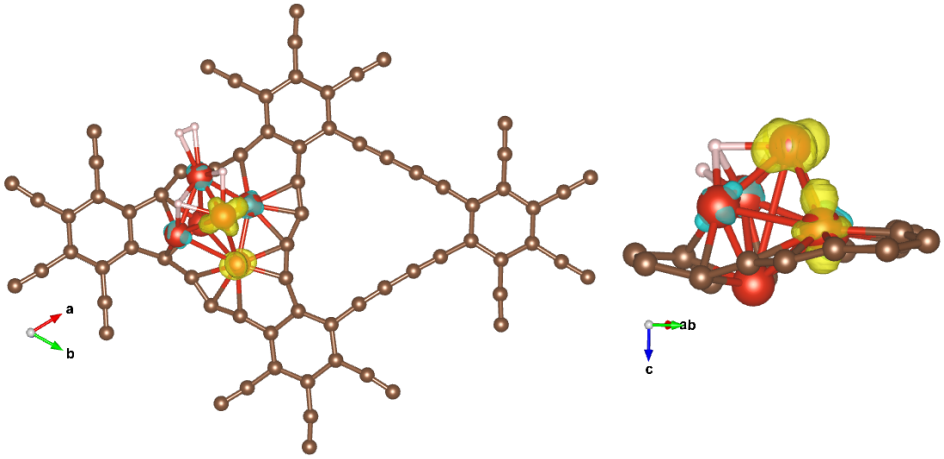


Figura 34: Vistas cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la densidad de espín del sistema $2H_2$@V_6GDY molecular en la celda del V_6@GDY. Las superficies representadas corresponden a una isosuperficie de 0,07 e/Å^3.

En la Figura 35 se representa la densidad de espín para la adsorción disociada de la segunda molécula de hidrógeno. En este caso la adsorción de la segunda molécula de hidrógeno ha contrarrestado la magnetización presente en el material tras la adsorción disociada de la primera molécula de hidrógeno. El sistema no tiene magnetización y por tanto en la Figura 35 no aparece ningún lóbulo.

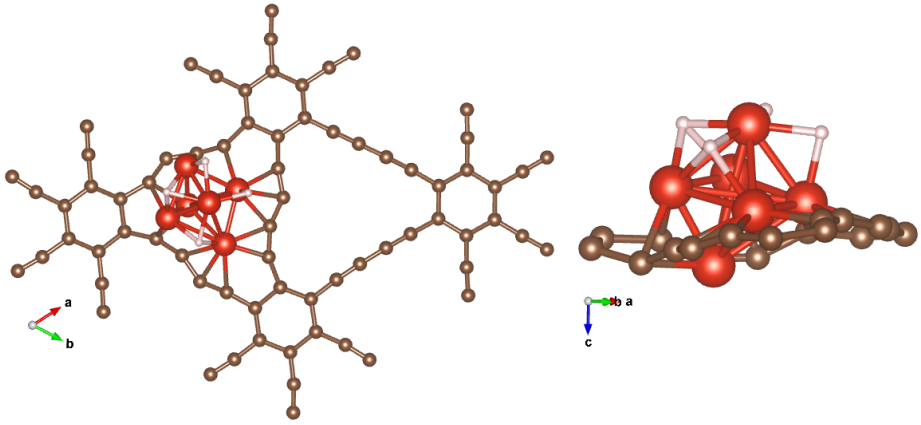


Figura 35: Vistas cenital (izquierda) y lateral (derecha) de la densidad de espín del sistema $2H_2$@V_6GDY disociado en la celda del V_6@GDY. Las superficies representadas corresponden a una isosuperficie de 0,07 e/Å^3.

Teniendo en cuenta que la magnetización del sistema V_6@GDY es de 2,50 μ_B/celda unidad, la adsorción de moléculas de hidrógeno desmagnetiza el clúster y la lámina. Tras la adsorción de la primera molécula de hidrógeno la magnetización del sistema desciende hasta 0,50 μ_B/celda unidad en el caso de la adsorción disociada de la primera molécula de hidrógeno (Figura 11), la configuración más estable. Al adsorber la segunda molécula el sistema queda completamente desmagnetizado para la configuración más estable; la adsorción disociada de la segunda molécula de hidrógeno (Figura 31). Si se comparan la Figura 20, la Figura 27 y la Figura 35 se puede observar como va disminuyendo el tamaño de los lóbulos amarillos sobre V5 y V3 al adsorber más moléculas de hidrógeno.

Densidad de estados

La densidad de estados representa el número de estados disponibles para cada energía. Una diferencia entre los estados up y down disponibles indica la existencia de una magnetización en el material.

En la Figura 36 se muestra la DOS obtenida para la adsorción disociada de la primera molécula de hidrógeno y molecular de la segunda. En esta representación se ha tomado el origen de energías como $E_F = -2,48$ eV. Alrededor de E_F puede observarse un ligera diferencia entre los estados con espín up y down que justifica que el material tenga una magnetización de 0,50 μ_B/celda unidad. A -8 eV y entre -5.5 y -3.5 eV se puede observar la contribución de las dos moléculas de hidrógeno a la DOS.

En la Figura 36 puede apreciarse con claridad la diferencia entre la contribución a la DOS de la adsorción molecular y disociada. Los estados de la molécula de hidrógeno contribuyen a la DOS a -8 eV y, como la interacción entre la molécula y el clúster es débil, prácticamente no hay hibridación. Los estados de los hidrógenos disociados contribuyen a la DOS entre -5.5 y -3.5 eV, mostrando el efecto de una hibridación de sus estados con el clúster.

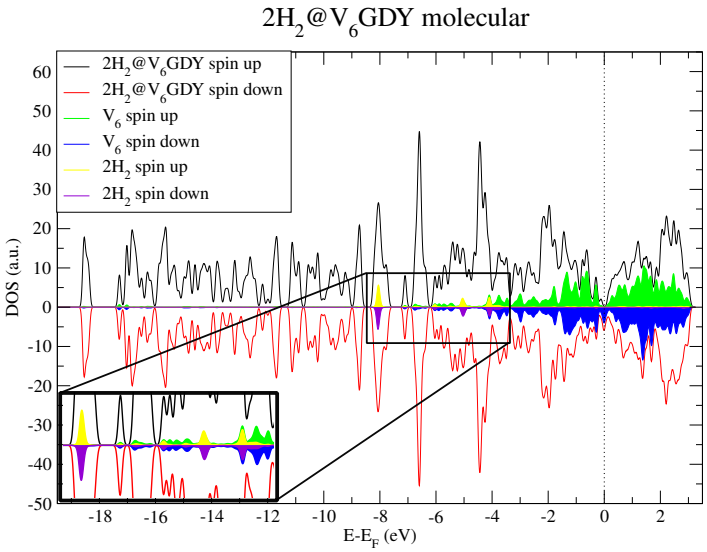


Figura 36: Densidad de estados total del sistema $2H_2$@V_6GDY molecular con origen de energías en $E_F = -2,48$ eV en la celda del V_6@GDY.

En la Figura 37 se muestra la DOS obtenida para la adsorción disociada de la primera y la segunda molécula de hidrógeno. En esta representación se ha tomado el origen de energías como $E_F = -2,49$ eV. Como el material no tiene magnetización no hay diferencia entre los estados con spin up y down. Entre -5.5 y -3.5 eV se puede observar la contribución de las dos moléculas de hidrógeno disociadas a la DOS, mostrando la hibridación de los estados de los hidrógeno con los del clúster. Para la adsorción disociada (Figura 37), a diferencia de la adsorción molecular (Figura 36), ya no hay contribución de los hidrógenos a -8 eV porque las dos moléculas de hidrógeno se han adsorbido disociadas.

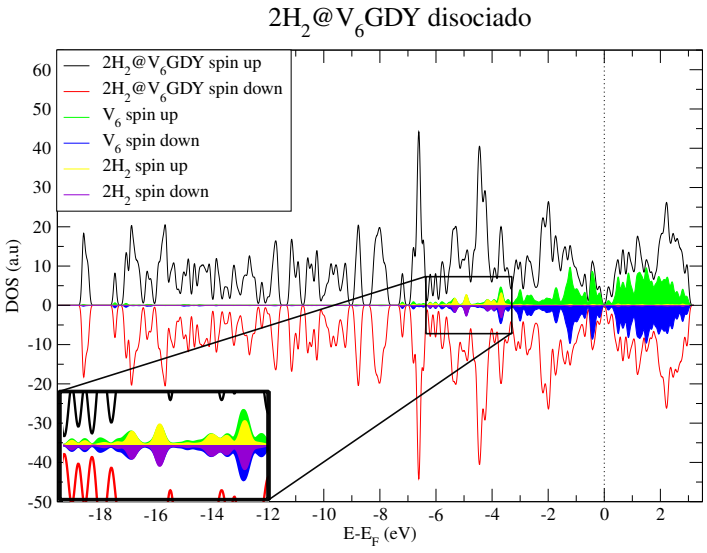


Figura 37: Densidad de estados total del sistema $2H_2$@V_6GDY disociado con origen de energías en $E_F = -2,49$ eV en la celda del V_6@GDY.

5. Conclusiones

En este trabajo de fin de grado se ha estudiado el comportamiento del GDY dopado con clústeres de V_6 ante la adsorción de H_2 para comprobar su potencial como material para el almacenamiento de hidrógeno. Para ello ha sido necesario estudiar el dopado del GDY con V_6 y posteriormente estudiar la adsorción de H_2 sobre la lámina dopada V_6@GDY. Este estudio se ha realizado para alto cubrimiento (celda del V_6@GDY) y para una recreación de bajo cubrimiento (celda del GDY) con el objetivo de analizar el efecto que la cantidad de dopado del GDY tiene sobre la capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

Se han obtenido unas energías de adsorción del clúster de 9,15 eV y 10,46 eV celda del GDY y del V_6@GDY respectivamente y se ha observado como se favorecen los enlaces C-V especialmente en la celda relajada del sistema completo V_6@GDY, por lo que el sistema V_6@GDY es muy estable. También se ha observado que la adsorción de V_6 sobre GDY con un clúster por celda modifica muy poco la celda del GDY. Además, se han obtenido resultados favorables para la adsorción de hidrógeno en ambos casos. Sobre el sistema V_6@GDY se han obtenido energías de adsorción de 2,18 eV y 1,86 eV para la adsorción de la primera molécula de hidrógeno en la celda del GDY y del V_6@GDY y una energía de adsorción de 1,53 eV para la adsorción de la segunda molécula de hidrógeno en la celda del V_6@GDY. Además, se ha observado que los enlaces V-H son de tipo hidruro para la adsorción disociada.

Este trabajo confirma la capacidad de los sistemas de GDY dopado con V_6 para la adsorción de hidrógeno, pero deja para futuras investigaciones el estudio de los límites de adsorción de hidrógeno del sistema (saturación del clúster), las temperaturas y presiones necesarias para deshidrogenar el material o viabilidad de la fabricación industrial del material. Este trabajo también abre la posibilidad a estudios análogos con otros metales de transición más abundantes y de obtención más sencilla que el vanadio. Para la realización de este trabajo el alumno ha adquirido conocimientos en los usos y aplicaciones de simulaciones computacionales basadas en la teoría DFT y han sido necesarias las asignaturas: Física del Estado Sólido, Física Atómica, Mecánica Cuántica y Física Computacional.

Bibliografía

[1] Ciscar, J.-C.; Iglesias, A.; Feyen, L.; et al. Physical and economic consequences of climate change in Europe. *Proceed. Nat. Acad. Sci. USA* 2011, 108, No.7, 2678–2683.

[2] Hürliman, A. C.; Nielsen J.; Moosavi S.; Bush J.; Warren-Myers G.; March A. Climate change preparedness across sectors of the built environment-A review of the literature. *Env. Sci. & Pol.*

[3] Martins, F.; Felgueiras, C.; Smitkova, M.; Caetano, N. Analysis of Fossil Fuel Energy Consumption and Environmental Impacts in European Countries. *Energies* 2019, 12, 964.

[4] Salehabadi, A.; Dawi, E.; Ali Sabur, D.; Al-Azzawi, W.; Salavati-Niasari, M. Progres son nano-scaled alloys and mixed metal oxides in solid-state hydrogen storage; an overwiev. *J. Ener. Stor.* 2023, 61, 106722.

[5] Dulău L-I. CO2 Emissions of Battery Electric Vehicles and Hydrogen Fuel Cell Vehicles. *Clean Tech.*. 2023; 5, No 2, 696-712.

[6] Durbin, D.J; Malardier-Jugroot, C. Rewiev of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. *Int. J. Hydr. Ener.* 2013, 38, 14595-14617.

[7] Eberhardt, James J., Energy Efficiency, and Renewable Energy. "Fuels of the Future for Cars and Trucks.ïn 2002 Diesel Engine Emissions Reduction (DEER) Workshop.

[8] Çelik D.; Yildiz M. Investigation of hydrogen production methods in accordance with green chemistry principles. *Int. J. Hydr. Ener.* 2017, 42, No 36, 23395-23401.

[9] Hosseini S. E.; Wahid M. A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. *Renew. & Sust. Ener. Rev.* 2016, 57, 850-866.

[10] Dincer I. Green methods for hydrogen production. *Int. J. Hydr. Ener.* 2012, 37, 1954-1971.

[11] Lu, Q.; Abdelgawad, A.; Li, J.; Eid, K. Non-metal-doped porous carbon nitride nanoestructures for photocatalytic green hydrogen production. *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 15129.

[12] Li, M.; Yang, T.; Bakker, J.; Janssens, E.; Hou, G. Unveiling the role of C60-supported vanadium single atoms for catalytic overall water splitting. *Cell. Rep. Phys. Sci.* 2022, 3, 100910.

[13] Jena P.; Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future.*J. of Phys. Chem. Lett.* 2011, 2, No 3, 206-211.

[14] Gómez, A.; Germán, E.; Alonso, J.; López, M. Interaction of hydrogen with Palladium-copper nanoalloys. *Theor. Chem. Acc.* 2021, 140:35.

[15] Ortega, G.; Germán, E.; López, M.; Alonso, J. Catalytic activity of Co-Ag nanoalloys to dissociate molecular hydrogen. New insights on the chemical environment. *Int. J. Hydr. Ener.* 2022, 47, 19038-19050.

[16] Germán, E.; Hou, G.; Vanbuel, J.; Bakker, J.; Alonso, J.; Janssens, E.; López, M. Infrared spectra and structures of C60Rhn+ complexes. *Carbon.* 2022, 197, 535-543.

[17] Juneja, P.; Ghosh, S. Hydrogen storage using novel Graphene-carbon nanotube hybrid. *Mat. Tod. Proceed.* 2023, 76, 406-411.

[18] Vergara-Rubio, A.; Ribba, L.; Picón, E.; Sapag, K.; Candal, R.; Goyanes, R. Ultramicroporous carbon nanofibrous mats for hydrogen storage. *ACS Appl. Nano. Mater.* 2022, 5, 15353-15361.

[19] Germán, E.; Alonso, J.; Janssens, E.; López, M. C60Con complexes as hydrogen adsorbing materials. *Int. J. Hydr. Ener.* 2021, 46, 20594-20606.

[20] Germán, E.; Alvarez-Yenes, A.; Alonso, J.; López, M. Adsorption of transition metal clústers on Boron-graphdiyne. *App. Surf. Sci.* 2021, 548, 14270.

[21] Wang, N.; Li, X.; Tu, Z.; Zhao, F.; He, J.; Guan, Z.; Huang, C.;Yi, Y.; Li, Y. Synthesis, electronic structure of boron-graphdiyne with an sp-hybridized carbon skeleton and its application in sodium storage. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, 57, 3968-3973.

[22] Muhammad, I.; Wang, S.; Liu, J.; Xie, H.; Sun, Q. Boron-graphdiyne as an anode material for Li, Na, and K ion batteries with high capacities and low diffusion barriers. *J. Renew. Sust. Ener.* 2019, 11, 014106.

[23] Mortazavi, B.; Shahrokhi, M.; Zhuang, X.; Rabczuk, T. Boron-graphdiyne: superestrechable semiconductor with low termal conductivity and ultrahigh capacity for Li, Na and Ca ions storage. *J. Mater. Chem. A*. 2018, 6, 11022-11036.

[24] Germán, E.; Sandoval, J.; Recio, A.; Seif, A.; Alonso, J.; López, M. Supported metal nanohydrides for hydrogen storage. *Chem. Mater.* 2023, 35, 1134-1147.

[25] Seif, A.; López, M. J.; Granja-DelRío, A.; Azizi, K.; Alonso, J. A. Adsorption and growth of palladium clusters on graphdiyne. *Phys. Chem. Chem. Phys.*2017, 19, No 29, 19094- 19102.

[26] Kumar S.; Jain A.; Ichikawa I.; Kojima Y.; Dey G.K.; Development of vanadium based hydrogen storage material: A review. *Renew. Sust. Ener. Rev.* 2017, 72, 791-800.

[27] Dietrich G.; Dasgupta K.; Kuznetsov S.; Lützenkirchen K.; Schweikhard L.; Ziegler J. Chemisorption of hydrogen on charged vanadium clusters. *Int. J. Mass Spect. Ion Proc.*1996, 157–158, 319-32.

[28] Fiolhais, C.; Nogueira, F.; Marques, M. A. A primer in density functional theory. *Springer Science & Business Media* 2003, Vol 620.

[29] Sholl, D. S.; Steckel, J. A. Density functional theory: a practical introduction. *John Wiley & Sons* 2009.

[30] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 1964, 136, B864-B871.

[31] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 1965, 140, A1133-A1138.

[32] Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; et al. M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J.Phys.: Condens. Matter.* 2009, 21, 395502.

[33] Giannozzi, P.; Andreussi, O.; Brumme, T.; et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J.Phys. Condens. Matter.* 2017, 29, 465901.

[34] Giannozzi, P.; Baseggio, O.; Bonfà, P.; et al. Quantum ESPRESSO toward the exascale. *J. Chem. Phys.* 2020, 152, 154105.

[35] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* 2010, 132, No. 154104.

[36] *QUANTUM ESPRESSO-Documentation.* url: https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_PW.html. (accessed: 04.05.2024).

[37] *QUANTUM ESPRESSO-Pseudopotentials.* url: https : / / www . quantum espresso . org /pseudopotentials/. (accessed: 07.07.2023).

[38] Blochl, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 1994, 50, 17953-17979.

[39] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865-3868.

[40] Monkhorst, H.J.; Pack, J.D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* 1976, 13, 5188-5192.

[41] *VESTA-Visualization for Electronic and STructural Analysis.* Version 3.5.8. url: https://jpminerals. org/vesta/en/. (accessed: 07.07.2023).

[42] *Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool.* Version 1.2.0. url: http://avogadro.cc/.(accessed: 07.07.2023).

[43] *XCrySDen: a crystalline and molecular structure visualisation program.* url: http://www.xcrysden.org/ (accessed 02/05/2024).

[44] *XMakemol: an open-source application for the visualization and manipulation of chemical systems.* url: https://www.nongnu.org/xmakemol/XmakemolDocumentation.html (accessed 02.05.2024).

[45] *xmgrace: 2D plotting tool for X Windows system.* url: https://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/ (accessed 07/05/2024).

A. Anexo

A.1. Quantum ESPRESSO

En la Figura 38 se muestra el script utilizado para calcular la configuración más estable, en la celda del V_6@GDY, y la energía de adsorción de la segunda molécula de hidrógeno del sistema $2H_2@V_6$GDY cuando la segunda molécula de hidrógeno se coloca disociada en la posición 53-54.

En la Figura 39 se muestra el script utilizado para calcular la densidad de carga, en la celda del GDY, del sistema $H_2@V_6$GDY cuando la primera molécula de hidrógeno se coloca en la posición 512-51.

En la Figura 40 se muestra el script utilizado para calcular la densidad de espín, en la celda del GDY, del sistema $H_2@V_6$GDY cuando la primera molécula de hidrógeno se coloca en la posición 512-51.

En la Figura 41 se muestra el script utilizado para calcular la densidad de estados, en la celda del GDY, del sistema $H_2@V_6$GDY cuando la primera molécula de hidrógeno se coloca en la posición 512-51.

```
#!/bin/bash
ulimit unlimited

cat > input.pw <<EOF
&control
calculation = 'relax'
restart_mode='from_scratch',
prefix='GDY-V6-vc',
pseudo_dir = '/home/irene/PP',
outdir='./tmp'
nstep=500
/
&system
ibrav=0,
a=18.8986,
nat=82,
ntyp=3,
ecutwfc=45.0, ecutrho=360.0
nspin=2
starting_magnetization(1)=0.1d0
starting_magnetization(2)=0.5d0
starting_magnetization(3)=0.1d0
vdw_corr="Grimme-D3"
occupations= 'smearing',
smearing='mv'
degauss=0.0015
/
&ions
/
&electrons
electron_maxstep=350
mixing_mode = 'plain'
mixing_beta = 0.5
conv_thr = 1.0d-6
/
ATOMIC_SPECIES
C 12.011 C.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
V 50.9415 V.pbe-spnl-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
H 1.00784 H.pbe-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
CELL_PARAMETERS alat
 0.993952795  -0.000920358   0.000000000
   0.496974616   0.864185441   0.000000000
   0.000000000   0.000000000   0.740913228
ATOMIC_POSITIONS angstrom
C       -1.392289010   0.071862518   6.945946560
C       -2.792453500   0.116586842   6.934989925
C       -4.025553156   0.068492793   6.941884107
C        1.455920204  -0.107139749   7.052634610
C        2.904821257  -0.011107600   7.118910727
C        4.069390090  -0.525842347   7.664909652
C       -0.613668876   1.269344826   7.121768002
C       -1.246990515   2.509465186   7.206030194
C       -1.840066296   3.590847579   7.234897964
C        0.815260011   1.168841343   7.269929295
C        1.762576771   2.190100241   7.650595446
C        2.282932547   3.445219005   7.345306624
C       -0.745266227  -1.207916115   6.820287003
C       -1.475089677  -2.401655811   6.756737264
C       -2.007622684  -3.516530048   6.743928845
C        0.687811442  -1.277381272   6.806062745
C        1.331875548  -2.503856030   6.678726156
C        1.907137565  -3.591421490   6.648177197
C        7.915284946   0.039729520   7.015519235
C        6.478207650   0.240632361   6.948084003
C        5.344661770  -0.120205595   7.643628106
C       10.783548482  -0.041916666   6.994820794
C       12.184382838  -0.057335314   6.978034017  0   0   0
C       13.416797712  -0.003497930   6.957368354  0   0   0
C        8.671242666   1.234847313   6.857801974
C        7.882334904   2.394849125   6.676369723
C        7.348770998   3.549801712   6.570841792
C       10.096717945   1.211521083   6.883557959
C       10.822796250   2.393294408   6.820880676 0   0   0
C       11.479435713   3.432560708   6.819872871 0   0   0
C        8.586344543  -1.206630885   7.154218347
C        7.844975914  -2.387849970   7.217526666 0   0   0
C        7.194968116  -3.433973319   7.207608165 0   0   0
C       10.027843740  -1.255356571   7.115643262
C       10.717676369  -2.468566693   7.158108844 0   0   0
C       11.417498425  -3.485682772   7.158440891 0   0   0
C        3.239005410   8.311197091   7.107851489
C        1.861754091   8.416345583   7.277091618 0   0   0
C        0.635884768   8.410312149   7.360081742 0   0   0
C        6.075174503   8.005144289   6.725059384
C        7.461612315   7.887005227   6.631459181 0   0   0
C        8.694077334   7.866420186   6.624188879 0   0   0
C        4.071990017   9.472011950   7.016147955
C        3.455896450  10.723886494   7.088782517 0   0   0
C        2.772125596  11.750783951   7.135110761 0   0   0
C        5.491946083   9.322310471   6.837386858
C        6.262894037  10.491143579   6.778023678 0   0   0
C        6.798171185  11.604755135   6.752073016 0   0   0
C        3.819355351   7.029577969   6.956970976
C        3.129171642   5.797744817   6.986095279
C        2.345471979   4.820565085   7.298795696
C        5.221530050   6.853974870   6.725421124
C        5.498313756   5.464235217   6.532311307
C        6.222599097   4.339813372   6.475615012
C       12.646462161   8.049371046   6.858297542 0   0   0
C       11.259785985   7.957100267   6.733343515 0   0   0
C       10.031554441   7.892773960   6.662773289 0   0   0
C       15.476460780   8.224838138   7.190935273 0   0   0
C       16.859097392   8.309906591   7.325837822 0   0   0
C       18.085317175   8.365875303   7.377956469 0   0   0
C       13.280570601   9.325681932   6.899513862 0   0   0
C       12.537584547  10.495491641   6.773005728 0   0   0
C       11.935169216  11.564790425   6.686046695 0   0   0
C       14.697890425   9.412862707   7.078853942 0   0   0
C       15.326772503  10.657757911   7.132157216 0   0   0
C       15.915926544  11.737620057   7.177182194 0   0   0
C       13.436669895   6.860083253   6.961307751 0   0   0
C       12.800808177   5.625727223   6.900947174 0   0   0
C       12.177148835   4.568051584   6.850483319 0   0   0
C       14.851272552   6.940386050   7.123482699 0   0   0
C       15.617540653   5.775004341   7.196917879 0   0   0
C       16.266010535   4.727265416   7.230462767 0   0   0
V          2.81323        1.78458        5.89987
V          4.11452        3.97917        6.52798
V          4.66691        0.16691        5.70728
V          4.59381        2.18924        4.29574
V          3.70456        1.72110        7.88759
V          5.74197        2.12473        6.33846
H          5.44740        0.51720        4.08877
H          3.29298        0.80841        4.39167
H          6.25893        2.06263        4.82125
H          4.17143        3.69825        4.82149
K_POINTS automatic
2 2 1 0 0 0
EOF
stdbuf -oL nohup mpirun -np 16 pw.x -inp input.pw > out.pw
```

Figura 38: Script utilizado para relajar en la celda del V_6@GDY (alto cubrimiento) el sistema $2H_2$@V_6GDY consistente en GDY dopado con un clúster de V_6 con átomos de hidrógeno en las posiciones 512, 51, 53 y 54.

```
#!/bin/bash
ulimit unlimited
cat > input.pp <<EOF
&inputpp
prefix='GDY-V6-H2-V1l'
filplot='gdyv6h2-v1lejos-cargado.charge'
plot_num=0
outdir='./tmp'
/
&plot
nfile=1
filepp(1)='gdyv6h2-v1lejos-cargado.charge'
weight(1)=1.0
iflag=3
output_format=6
fileout='gdyv6h2-v1lejos-densitycharge.cube'
/

EOF

stdbuf -oL nohup mpirun -np 16 pp.x -inp input.pp > out.pp
```

Figura 39: Script utilizado para calcular la densidad de carga, en la fija, del sistema $H_2@V_6$GDY con átomos de hidrógeno en las posiciones 512-51.

```
#!/bin/bash
ulimit unlimited
cat > input.pp <<EOF
&inputpp
prefix='GDY-V6-H2-V1l'
filplot='gdyv6h2-v1lejos-spin.charge'
plot_num=6
outdir='./tmp'
/
&plot
nfile=1
filepp(1)='gdyv6h2-v1lejos-spin.charge'
weight(1)=1.0
iflag=3
output_format=6
fileout='gdyv6h2-v1lejos-densityspin.cube'
/

EOF

stdbuf -oL nohup mpirun -np 16 pp.x -inp input.pp > out.pp
```

Figura 40: Script utilizado para calcular la densidad de espín, en la celda del GDY, del sistema $H_2@V_6$GDY con átomos de hidrógeno en las posiciones 512-51.

```
#!/bin/bash
ulimit unlimited

cat > projwfc.in <<EOF
&projwfc
  prefix='GDY-V6-H2-V1l',
  outdir='./tmp',
  ngauss=0,
  degauss=0.005,
  DeltaE=0.005
  filpdos='V1lejos.pdos'
/

EOF

stdbuf -oL nohup mpirun -np 16 projwfc.x -inp projwfc.in > projwfc.out
```

Figura 41: Script utilizado para calcular la densidad de estados, en la fija, del sistema $H_2@V_6$GDY con átomos de hidrógeno en las posiciones 512-51.

A.2. Adsorción del clúster de V_6 sobre GDY en la celda del GDY

Para encontrar la configuración de mínima energía de un clúster octaédrico de V_6 en la lámina de GDY se propusieron las 12 configuraciones iniciales

a) Clúster en el interior del triángulo con una de sus caras enfrentada a una de las cadenas de carbonos que lo forman.

b) Clúster en el interior del triángulo, en posición vertical (con uno de los ejes de simetría del octaedro perpendicular a la lámina), cerca de una de las cadenas de carbonos.

c) Clúster en una esquina del triángulo con una de sus caras enfrentada al anillo benzoico.

d) Clúster en posición vertical en una de las esquinas del triángulo.

e) Clúster en el centro del triángulo con una de sus caras paralela al plano de la lámina.

f) Clúster en el centro del triángulo en posición vertical.

g) Clúster sobre una de las cadenas de carbonos con una de sus caras enfrentada a esta.

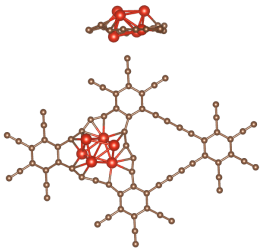
h) Clúster sobre una de las esquinas del triángulo con una de sus caras paralela al plano de la lámina.

i) Clúster sobre uno de los anillos benzoicos con una de sus caras paralela al plano de la lámina.

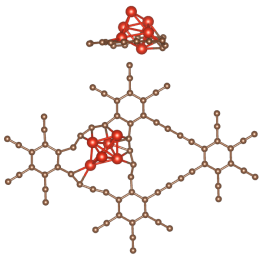
j) Clúster en posición vertical sobre uno de los anillos benzoicos.

Para estas configuraciones iniciales se obtuvieron las configuraciones finales de la Figura 42, en la que se muestran las vistas cenital (abajo) y lateral (arriba) de estas configuraciones. La configuración más estable, con una energía de adsorción de 9,15 eV, es la de la Figura 42c, en la que el clúster se encuentra en el interior del triángulo atravesando la lámina de GDY en la dirección perpendicular a esta[6].

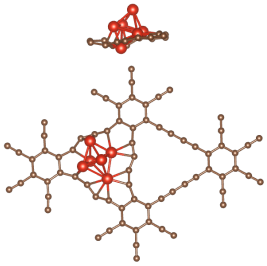
[6]Estos resultados se obtuvieron en las Prácticas de empresa.



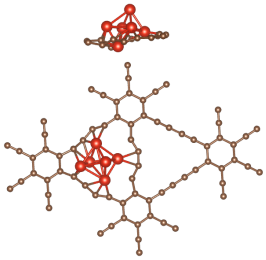
(a) Configuración obtenida al relajar la configuración inicial a). $E_{ads}(V_6) = 8,65$ eV



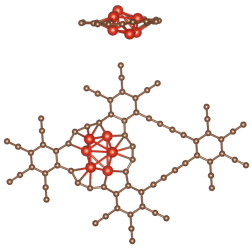
(b) Configuración obtenida al relajar la configuración inicial b). $E_{ads}(V_6) = 7,37$ eV



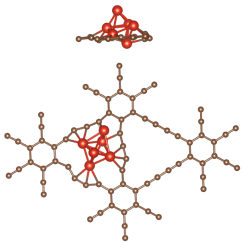
(c) Configuración obtenida al relajar la configuración inicial c). $E_{ads}(V_6) = 9,15$ eV



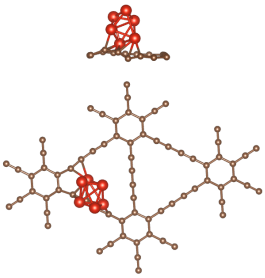
(d) Configuración obtenida al relajar la configuración inicial d). $E_{ads}(V_6) = 7,68$ eV



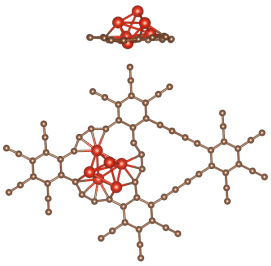
(e) Configuración obtenida al relajar la configuración inicial e). $E_{ads}(V_6) = 8,84$eV



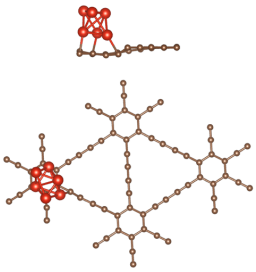
(f) Configuración obtenida al relajar la configuración inicial f). $E_{ads}(V_6) = 7,78$ eV



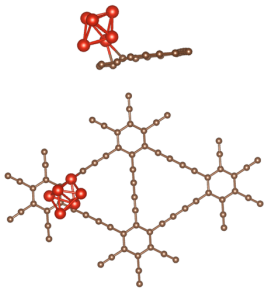
(g) Configuración obtenida al relajar la configuración inicial g). $E_{ads}(V_6) = 5,27$ eV



(h) Configuración obtenida al relajar la configuración inicial h). $E_{ads}(V_6) = 7,97$ eV



(i) Configuración obtenida al relajar la configuración inicial i). $E_{ads}(V_6) = 3,74$ eV



(j) Configuración obtenida al relajar la configuración inicial j). $E_{ads}(V_6) = 3,77$ eV

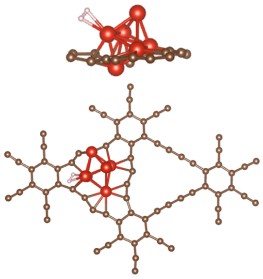
Figura 42: Planos lateral y cenital de las posiciones finales del clúster de vanadio (rojo) sobre la lámina de GDY (marrón) con enlaces V-C menores o iguales a 2.2 Å y enlaces C-C menores o iguales a 1,89 Å, tras su relajación con Quantum ESPRESSO en la celda del GDY.

A.3. Adsorción de H_2 en V_6@GDY en la celda del GDY

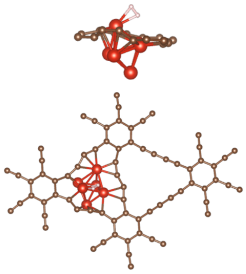
En la adsorción de la primera molécula de hidrógeno en la celda del GDY se obtuvieron las configuraciones finales que se presentan en la Figura 43, en la que se muestran las vistas (abajo) y lateral (arriba) de estas configuraciones. La configuración más estable, con una energía de adsorción de 2,18 eV, corresponde a la Figura 43j, en la que la molécula de hidrógeno se encuentra disociada con un átomo sobre la cara 512 y el otro sobre la arista 51.

La configuración de la Figura 43d también tiene la misma energía que la de la Figura 43j, no obstante, si comparamos las energías hasta el tercer decimal se puede observar que la configuración de la Figura 43j es más estable.

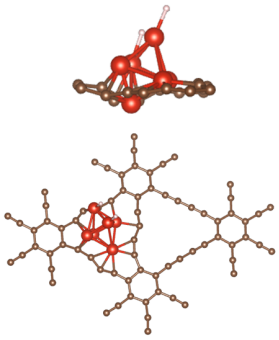
La configuración más estable para la que la primera molécula de hidrógeno se adsorbe de forma molecular tiene una energía de adsorción de 0,75 eV y se muestra en la Figura 43b.



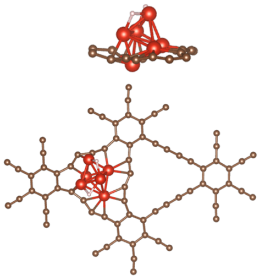
(a) Configuración final con hidrógeno molecular en 2. $E_{ads}(H_2) = 0,59$ eV



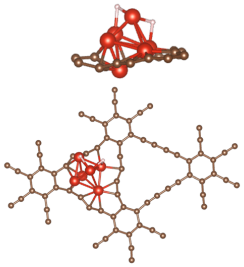
(b) Configuración final con hidrógeno molecular en 6. $E_{ads}(H_2) = 0,75$ eV



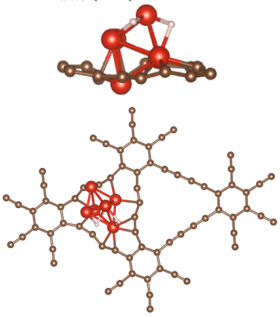
(c) Configuración final con hidrógeno disociado en 5-2. $E_{ads}(H_2) = 1,09$ eV



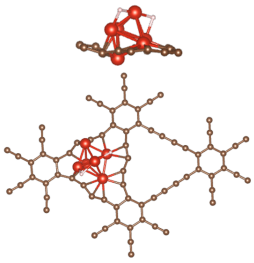
(d) Configuración final con hidrógeno disociado en 51-52. $E_{ads}(H_2) = 2,18$ eV



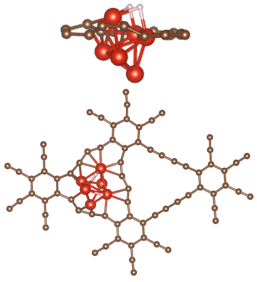
(e) Configuración final con hidrógeno disociado en 51-54. $E_{ads}(H_2) = 1,70$ eV



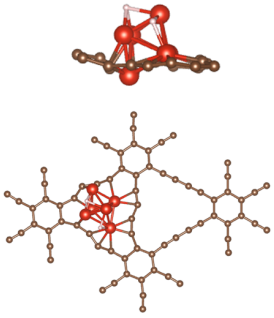
(f) Configuración final con hidrógeno disociado en 52-53. $E_{ads}(H_2) = 1,32$ eV



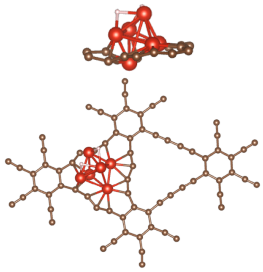
(g) Configuración final con hidrógeno disociado en 52-54. $E_{ads}(H_2) = 1,70$ eV



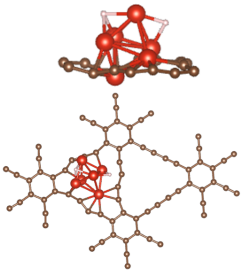
(h) Configuración final con hidrógeno disociado en 63-64. $E_{ads}(H_2) = 0,85$ eV



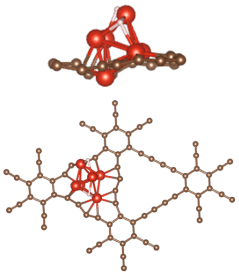
(i) Configuración final con hidrógeno disociado en 512-53. $E_{ads}(H_2) = 2,00$ eV



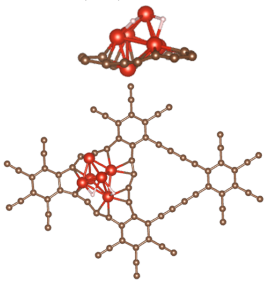
(j) Configuración final con hidrógeno disociado en 512-51. $E_{ads}(H_2) = 2,18$ eV



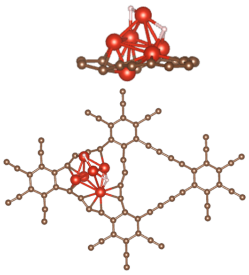
(k) Configuración final con hidrógeno disociado en 512-54. $E_{ads}(H_2) = 0,79$ eV



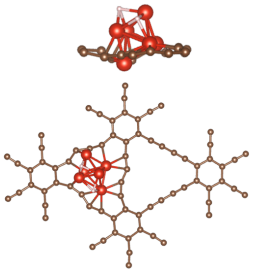
(l) Configuración final con hidrógeno disociado en 523-51. $E_{ads}(H_2) = 1,72$ eV



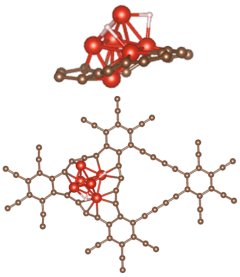
(m) Configuración final con hidrógeno disociado en 523-53. $E_{ads}(H_2) = 1,09$ eV



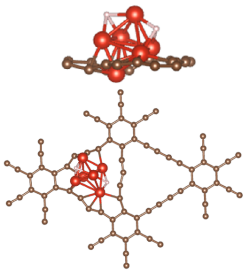
(n) Configuración final con hidrógeno disociado en 534-51. $E_{ads}(H_2) = 0,83$ eV



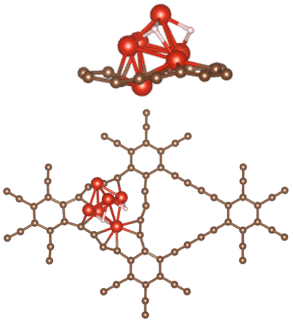
(ñ) Configuración final con hidrógeno disociado en 512-523. $E_{ads}(H_2) = 2,00$ eV



(o) Configuración final con hidrógeno disociado en 523-514. $E_{ads}(H_2) = 1,37$ eV



(p) Configuración final con hidrógeno disociado en 512-534. $E_{ads}(H_2) = 1,46$ eV



(q) Configuración final con hidrógeno disociado en 523-534. $E_{ads}(H_2) = 1,00$ eV

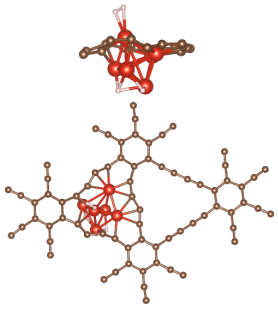
Figura 43: Planos lateral y cenital de las posiciones finales de la primera molécula de H_2 (blanco) sobre el clúster de vanadio (rojo) anclado a la lámina de GDY (marrón) tras su relajación con Quantum ESPRESSO en la celda del GDY. Los enlaces dibujados son: enlaces V-C menores o iguales a 2.2 Å, enlaces V-V menores o iguales a 3.6 Å, enlaces V-H menores o iguales a 2,1 Å, enlaces C-C menores o iguales a 1,89 Å, y enlaces H-H menores o iguales a 1 Å.

A.4. Adsorción de H_2 en H_2@V_6GDY en la celda del V_6@GDY

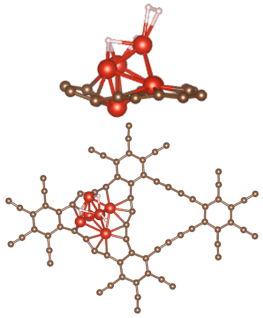
En la adsorción de la segunda molécula de hidrógeno en la celda del V_6@GDY se obtuvieron las configuraciones finales que se presentan en la Figura 44, en la que se muestran las vistas cenital (abajo) y lateral (arriba) de estas configuraciones. La configuración más estable, con una energía de adsorción de 1,53 eV, corresponde a la Figura 44g, en la que la segunda molécula de hidrógeno se encuentra disociada con un átomo sobre la cara 523 y otro sobre la arista 54.

La configuración de la Figura 44i también tiene la misma energía que la de la Figura 44g, no obstante, si comparamos las energía hasta el tercer decimal se puede observar que la configuración de la Figura 44g es más estable.

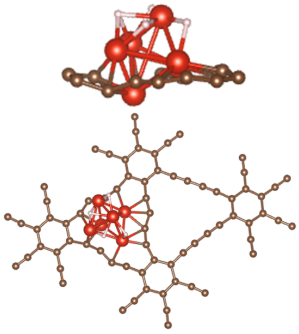
La configuración más estable para la que la segunda molécula de hidrógeno se adsorbe de forma molecular tiene una energía de adsorción de 0,46 eV y se muestra en la Figura 44e.



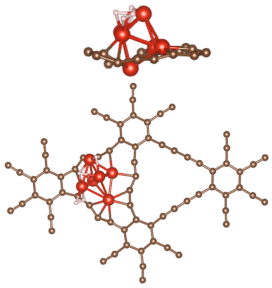
(a) Configuración final con hidrógeno disociado en 512-51 y molecular en 6.
$E_{ads}(H_2) = 0,30$ eV



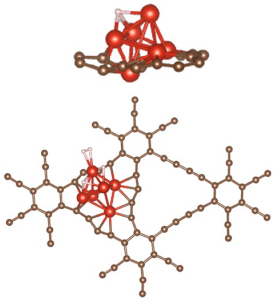
(b) Configuración final con hidrógeno disociado en 512-51 molecular en 5.
$E_{ads}(H_2) = 0,33$ eV



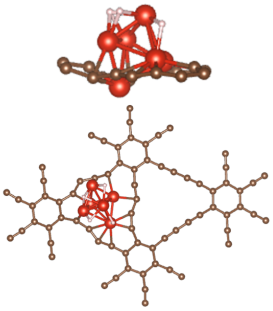
(c) Configuración final con hidrógeno disociado en 512-51-523-53.
$E_{ads}(H_2) = 1,20$ eV



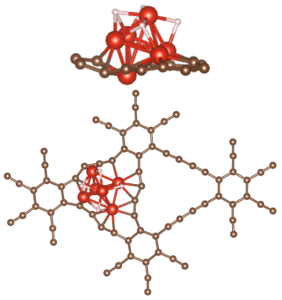
(d) Configuración final con hidrógeno disociado en 512-51 y molecular en 2.
$E_{ads}(H_2) = 0,45$ eV



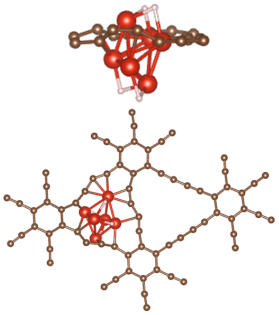
(e) Configuración final con hidrógeno disociado en 512-51 y molecular en 1.
$E_{ads}(H_2) = 0,46$ eV



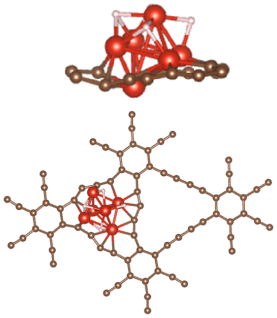
(f) Configuración final con hidrógeno disociado en 512-51-52-53.
$E_{ads}(H_2) = 1,37$ eV



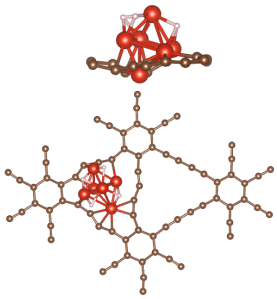
(g) Configuración final con hidrógeno disociado en 512-51-523-54.
$E_{ads}(H_2) = 1,53$ eV



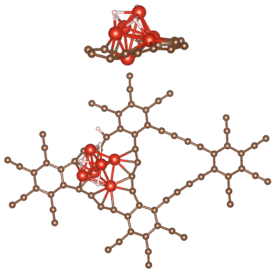
(h) Configuración final con hidrógeno disociado en 512-51-63-64.
$E_{ads}(H_2) = 0,55$ eV



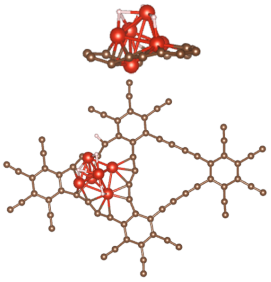
(i) Configuración final con hidrógeno disociado en 512-51-534-54.
$E_{ads}(H_2) = 1,53$ eV



(j) Configuración final con hidrógeno disociado en 512-51-534-52. $E_{ads}(H_2) = 1,13$ eV



(k) Configuración final con hidrógeno disociado en 512-51-523-C2. $E_{ads}(H_2) = 1,30$ eV



(l) Configuración final con hidrógeno disociado en 512-51-53-C2. $E_{ads}(H_2) = 1,31$ eV

Figura 44: Planos lateral y cenital de las posiciones finales de la segunda molécula de H_2 (blanco) sobre el clúster de vanadio (rojo) anclado a la lámina de GDY (marrón) tras su relajación con Quantum ESPRESSO en la celda del V_6@GDY. Los enlaces dibujados son: enlaces V-C menores o iguales a 2.2 Å, enlaces V-V menores o iguales a 3.6 Å, enlaces V-H menores o iguales a 2,1 Å, enlaces C-C menores o iguales a 1,89 Å, y enlaces H-H menores o iguales a 1 Å.

A.5. Energías de adsorción y magnetización.

En la Tabla 2 se presentan las energías de adsorción y las magnetizaciones obtenidas para los sistemas estudiado en ente trabajo.

		Celda del GDY		Celda del V_6@GDY	
		$E_{ads}(eV)$	Magnetización (μ_B/celda unidad)	$E_{ads}(eV)$	Magnetización (μ_B/celda unidad)
V_6@GDY		9,15	2,00	10,46	2,50
H_2@V_6GDY	Molecular	0,75	1,95	0,45	2,00
	Disociado	2,18	0,23	1,86	0,50
$2H_2$@V_6GDY	Molecular	-	-	0,46	0,50
	Disociado	-	-	1,53	0,00

Tabla 2: Energía de adsorción y magnetización de los sistemas estudiados.