



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

Trabajo de Fin de Grado

**Plataformas de materiales laminares dopadas con
agregados subnanométricos de vanadio para
almacenamiento de hidrógeno**

Marta Villalvilla García

Grado en Física

Tutores:

María José López Santodomingo

Estefanía German Gorosito

Año : 2024

ÍNDICE GENERAL

Resumen	7
Abstract	7
1. Motivación	1
1.1. Historia	1
1.1.1 Generación del hidrógeno	2
1.1.2 Almacenamiento de hidrógeno	2
1.2. Nanomateriales para el almacenamiento de hidrógeno	3
1.3. BGDY	4
1.4. Vanadio	5
1.5. Objetivos	5
2. Teoría Funcional de la Densidad	6
2.1. Bases de la DFT	6
2.1.1 La ecuación de Schrödinger	6
2.1.2 Aproximación de Born-Oppenheimer	7
2.2. Desarrollo de la DFT	9
2.3. Funcional de Intercambio y Correlación	12
2.4. Pseudopotenciales	12
2.5. Resolución de las ecuaciones de KS para sistemas cristalinos periódicos.	13
2.6. Adaptación para el sistema $V_6@BGDY$	14
2.7. Minimización de Energía	14
3. Metodología	15
3.1. Quantum Espresso	15
3.2. Parámetros utilizados	16
4. Resultados	17
4.1. Adsorción de una molécula de hidrógeno.	19
4.1.1 Propiedades relevantes de la adsorción	20
4.1.2 Densidad electrónica	22
4.1.3 Densidad de estados	24
4.2. Adsorción de dos moléculas de hidrógeno	26
4.2.1 Propiedades relevantes de la adsorción	26
4.2.2 Densidad electrónica	28
4.2.3 Densidad de estados	29
4.3. Adsorción de tres moléculas de hidrógeno	30
4.3.1 Propiedades relevantes de la adsorción	30
4.3.2 Densidad electrónica	31
4.3.3 Densidad de estados	32
4.4. Adsorción de cuatro moléculas de hidrógeno.	34
4.4.1 Propiedades relevantes de la adsorción	34
4.4.2 Densidad electrónica	35
4.4.3 Densidad de estados	36
5. Conclusiones	38
6. Bibliografía.	39
Apéndice: Configuraciones estudiadas en el trabajo	41

Índice de figuras

1	Método iterativo de resolución auto consistente	11
2	Lámina de BDGY	17
3	Celda unidad lámina BGDY	17
4	Configuración del sistema	18
5	Numeración de los vanadios	19
6	Ejemplo de notación para una cara (a) y una arista (b) del V_6	19
7	Adsorción molecular de la primera molécula de hidrógeno	21
8	Adsorción disociada de la primera molécula de hidrógeno vista desde abajo	22
9	Diferencia densidad electrónica primera molécula (adsorción molecular) $[0,007 \text{ eV}/\text{Å}^3]$	23
10	Diferencia densidad electrónica primera molécula (adsorción disociada) $[0,008 \text{ eV}/\text{Å}^3]$ vista desde abajo	24
11	Densidad de estados de $V_6@BGDY \mu=2\mu_B$	24
12	Densidad de estados de la primera molécula (adsorción molecular) $\mu=2\mu_B$	25
13	Densidad de estados de la primera molécula (adsorción disociada) $\mu=2\mu_B$	25
14	Adsorción molecular de la segunda molécula de hidrógeno	26
15	Adsorción disociada de la segunda molécula de hidrógeno	27
16	Diferencia densidad electrónica primera molécula disociada, segunda molecular $[0,007 \text{ eV}/\text{Å}^3]$	28
17	Diferencia densidad electrónica primera y segunda moléculas disociadas (adsorción disociada) $[0,008 \text{ eV}/\text{Å}^3]$	28
18	Densidad de estados primera disociada, segunda molecular $\mu=2\mu_B$	29
19	Densidad de estados primera y segunda disociada $\mu=2\mu_B$	29
20	Adsorción molecular de la tercera molécula de hidrógeno	30
21	Adsorción disociada de la tercera molécula de hidrógeno	31
22	Diferencia densidad electrónica primera y segunda disociadas y tercera molecular (adsorción molecular) $[0,007 \text{ eV}/\text{Å}^3]$	32
23	Diferencia densidad electrónica primera, segunda y tercera moléculas disociadas (adsorción disociada) $[0,008 \text{ eV}/\text{Å}^3]$	32
24	Densidad de estados primera y segunda moléculas disociadas y tercera molecular (adsorción molecular) $\mu=0\mu_B$	33
25	Densidad de estados primera, segunda y tercera moléculas disociadas (adsorción disociada) $\mu=0\mu_B$	33
26	Adsorción molecular de la cuarta molécula de hidrógeno	34
27	Adsorción disociada de la cuarta molécula de hidrógeno	35
28	Diferencia densidad electrónica primera, segunda y tercera moléculas disociadas y cuarta molecular $[0,007 \text{ eV}/\text{Å}^3]$	36
29	Diferencia densidad electrónica primera, segunda, tercera y cuarta moléculas disociadas (adsorción disociada) $[0,008 \text{ eV}/\text{Å}^3]$	36
30	Densidad de estados primera, segunda, tercera moléculas disociadas y cuarta molecular (adsorción molecular) $\mu=0\mu_B$	37
31	Densidad de estados primera, segunda, tercera y cuarta moléculas disociadas (adsorción disociada) $\mu=0\mu_B$	37

32	Adsorción molecular de la primera molécula de hidrógeno	41
33	Tabla 1: Adsorción disociada de la primera molécula de hidrógeno	41
34	Tabla 2: Adsorción disociada de la primera molécula de hidrógeno	42
35	Adsorción molecular de la segunda molécula de hidrógeno	42
36	Adsorción disociada de la segunda molécula de hidrógeno	42
37	Adsorción molecular de la tercera molécula de hidrógeno	43
38	Adsorción disociada de la tercera molécula de hidrógeno	43
39	Adsorción molecular de la cuarta molécula de hidrógeno	43
40	Tabla 1: Adsorción disociada de la cuarta molécula de hidrógeno	43
41	Tabla 2: Adsorción disociada de la cuarta molécula de hidrógeno	44

Índice de tablas

1	Energética y parámetros estructurales de la adsorción de una molécula de H_2 (molecular) en $V_6@BGDY$	21
2	Energética y parámetros estructurales de la adsorción de una molécula de H_2 (disociado) en $V_6@BGDY$	22
3	Energética y parámetros estructurales de la adsorción de dos moléculas de H_2 (primera disociada, segunda molecular) en $V_6@BGDY$	27
4	Energética y parámetros estructurales de la adsorción de dos moléculas de H_2 (primera y segunda disociadas) en $V_6@BGDY$	27
5	Energética y parámetros estructurales de la adsorción de tres moléculas de H_2 (primera y segunda disociadas y tercera molecular) en $V_6@BGDY$	30
6	Energética y parámetros estructurales de la adsorción de tres moléculas de H_2 (primera, segunda y tercera disociadas) en $V_6@BGDY$	31
7	Energética y parámetros estructurales de la adsorción de cuatro moléculas de H_2 (primera, segunda y tercera disociadas y cuarta molecular) en $V_6@BGDY$	34
8	Energética y parámetros estructurales de la adsorción de cuatro moléculas de H_2 (primera, segunda tercera y cuarta disociadas) en $V_6@BGDY$	35

Lista de acrónimos

- *BGDY* Boro-graphdiyne (boro-grafdiino)
- *CGH2* Hidrógeno comprimido
- *CNR-IOM* Centro Nacional de Simulación
- *CNTs* Nanotubos de carbono
- *DFPT* Density Functional Perturbation Theory (Teoría perturbativa del funcional de la densidad)
- *DFT* Density Functional Theory (Teoría del Funcional de la densidad)
- *DOS* Density Of States (Densidad de estados)
- *GDY* graphdiyne (grafdiino)
- *GGA* Aproximación de Gradiente Generalizada
- *LH2* Hidrógeno líquido
- *MIT* Instituto de Tecnología de Massachusetts
- *PAW* Projector Augmented Wave (Método de la onda aumentada por proyector)
- *PBE* Perdew-Burk-Ernzerhof
- *PEMFCs* Células de Membrana de Intercambio de Protones
- *Q-ESPRESSO* Quantum opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization
- *V₆@BGDY* Clúster de 6 átomos de vanadio y boro-graphdiyne (boro-grafdiino)

Resumen

La sociedad enfrenta dos problemas principales: el cambio climático y el suministro limitado de combustibles fósiles. Las energías renovables no proporcionan una energía continua debido a su dependencia de factores climáticos. Por lo tanto, es fundamental investigar y desarrollar métodos alternativos para la generación y almacenamiento de energía limpia. Una solución es el hidrógeno, que es abundante, tiene alta densidad de energía y se quema limpiamente, produciendo agua.

Una forma prometedora de almacenar hidrógeno es su adsorción en materiales sólidos, como los basados en carbono. Aunque estos materiales tienen una capacidad de almacenamiento superior a otros sólidos, aún no es suficiente. Una opción es dopar estos materiales con metales de transición lo que podría mejorar su capacidad de adsorción de hidrógeno.

El objetivo del Trabajo de Fin de Grado es estudiar la adsorción de hidrógeno en un material bidimensional basado en el carbono, BGDY, dopado con vanadio. Este trabajo me ha permitido aplicar y ampliar conocimientos del Grado en Física, destacando la relevancia de asignaturas como Física Cuántica, Física del Estado Sólido, Física Computacional y Electromagnetismo. Además, he aprendido sobre la Teoría Funcional de la Densidad y su implementación en el código Quantum ESPRESSO.

Abstract

Society faces two major problems: climate change and the limited supply of fossil fuels. Renewable energies do not provide continuous energy due to their dependence on climatic factors. Therefore, it is crucial to investigate and develop alternative methods for the generation and storage of clean energy. One solution is hydrogen, which is abundant, has high energy density, and burns cleanly, producing water.

A promising way to store hydrogen is its adsorption in solid materials, such as those based on carbon. Although these materials have a higher storage capacity compared to other solids, it is still not sufficient. One option is to dope these materials with transition metals, which could improve hydrogen adsorption.

The aim of this Bachelor's Thesis is to study hydrogen adsorption in a vanadium-doped two-dimensional carbon-based material, BGDY. This work has allowed the application and expansion of knowledge from the Physics degree, highlighting the relevance of courses such as Quantum Physics, Solid State Physics, Computational Physics, and Electromagnetism. Additionally, it has provided insights into Density Functional Theory and its implementation in the Quantum ESPRESSO code.

1. Motivación

1.1. Historia

La nanociencia se basa en el estudio de las propiedades y el comportamiento de diversos sistemas en la escala nanométrica. Por otro lado, la nanotecnología es la capacidad de crear micro y macro materiales, con precisión atómica y molecular.

Para entender qué es la escala nanométrica, si comparásemos el tamaño de una partícula nanométrica con un balón de baloncesto, sería como comparar el balón de baloncesto con el tamaño de la Tierra.

La nanociencia se plantea como uno de los subcampos más novedosos y prósperos de entre todos aquellos pertenecientes a la ciencia de materiales, ya que está demostrado que los materiales a escala nanométrica (que comprende dimensiones entre 1 y 100 nanómetros) poseen distintas propiedades que cuando los mismos materiales tienen tamaños macroscópicos. Por ejemplo, las nanopartículas de oro, que en su estado macroscópico son inertes y tienen un color dorado, presentan propiedades catalíticas únicas a nivel nanométrico y pueden exhibir colores que varían del rojo al violeta, dependiendo de su tamaño y forma. Esto se debe a los efectos de confinamiento cuántico y a la resonancia de plasmones de superficie.

El nacimiento histórico de la nanotecnología se le atribuye a Richard P. Feynman, premio Nobel de Física en 1965, fue el primero en hacer referencia a esta rama de la ciencia, en el discurso que dio en 1959 en la Universidad de Caltech en California. Este discurso titulado con la famosa frase "There's Plenty of Room at the Bottom" (en el fondo hay espacio de sobra), supone el inicio del campo de la investigación de la nanotecnología.

La mayoría de los avances en nanociencia no se produjeron hasta la década de 1980. Fue en 1985 cuando Harry Kroto, Richard Smalley y Robert Curl descubrieron el microscopio de efecto túnel y los fullerenos, una estructura de carbono con propiedades muy interesantes. Este descubrimiento, les valió el Premio Nobel de Química en 1996, impulsó significativamente la relevancia de la nanotecnología en el ámbito científico.

En la década de 1990 se acabó de consolidar con el descubrimiento de los nanotubos de carbono y la creación de nuevas partículas orgánicas e inorgánicas. A principio de la década de los 2000, el interés científico, político y comercial por la tecnología aumentó.

En la actualidad uno de los principales problemas a los que nos enfrentamos son el cambio climático y el suministro limitado de combustibles fósiles como el petróleo y el gas natural. Estos se usan como fuente de energías para automóviles, grandes industrias, etcétera, su uso es perjudicial para el medio ambiente ya que implica un aumento del CO_2 en la atmósfera. Por ello, desde hace unos años existe un especial interés en buscar una energía limpia y sostenible, potenciándose el uso de energías renovables como fuente de energía.

Actualmente, las principales fuentes de energía renovable son la solar y la eólica. Aunque representan una excelente alternativa para reducir el uso de combustibles fósiles, es crucial considerar que estos recursos son intermitentes y no siempre están disponibles cuando se requieren. Por lo tanto, aunque es esencial aprovechar las energías renovables tanto como sea posible, su naturaleza intermitente limita la flexibilidad en la disponibilidad de energía.

En la actualidad se está buscando y estudiando el uso del hidrógeno como vector energético debido a que es capaz de almacenar la energía de las fuentes renovables [1], es el elemento más abundante en el universo, se quema limpiamente produciendo únicamente agua y contiene una gran densidad energética, es decir una gran cantidad de energía por unidad de masa, en concreto, tres veces mayor que la de la gasolina, que tiene 46MJ/kg frente a los 142 MJ/kg del Hidrógeno. Sus materias primas son el agua y energía renovable, convirtiéndose en una alternativa casi infinita [2].

1.1.1. Generación del hidrógeno

Se plantea entonces, el hidrógeno como candidato potencial para sustituir el uso de combustibles fósiles en el futuro.

El potencial de este elemento como alternativa ha causado la aparición de un gran campo de investigación y desarrollo tecnológico a su alrededor, el cual ha dado lugar a diversos métodos de obtención y utilización de este, por ejemplo se han investigado formas de extraer energía del hidrógeno sin recurrir a su combustión, como son las células de Membrana de Intercambio de Protones (PEMFCs), las cuales no producen ningún tipo de residuo perjudicial.

Uno de las principales ventajas que presenta el hidrógeno es su obtención de forma eficiente, segura y respetuosa con el medio ambiente. Existen diferentes métodos de obtención que no implican el uso de combustibles fósiles:

- A partir de moléculas de agua, mediante hidrólisis, fotólisis o fisión termoquímica.
- Extracción de la biomasa mediante pirólisis o gasificación.
- Mediante el aprovechamiento de la energía nuclear.
- Como producto de procesos biológicos realizados por algas, cianobacterias y levaduras

1.1.2. Almacenamiento de hidrógeno

El almacenamiento de hidrógeno de forma eficiente y segura es un factor clave para establecer con éxito una economía basada en el hidrógeno.

El hidrógeno, como se comenta en puntos anteriores, tiene mayor potencial energético por unidad de masa que cualquier otro tipo de combustible, pero al ser un gas con una densidad muy baja, la cantidad de energía almacenada por unidad de volumen es muy pequeña.

Los sistemas de almacenamiento de hidrógeno no están lo suficientemente desarrollados desde el punto de vista tecnológico, como para cumplir los criterios de bajo coste, tamaño mínimo, alta densidad energética y seguridad; por ello, hoy en día el mayor reto se basa en conseguir una tecnología que cumpla estas características [3]. Actualmente la investigación está principalmente enfocada al uso del hidrógeno como vector energético no estacionario en transporte y producción de electricidad.

Según sus propiedades físicas y el tipo de tecnología de almacenado, el hidrógeno puede ser almacenado de varias formas:

1. **Como gas comprimido (CGH₂):** Es la forma de almacenamiento más común y con mayor nivel de madurez tecnológica, el gas está recluso a alta presión en botellas de diferentes materiales como polímeros, fibras o resinas con el objetivo de incrementar la presión y reducir el tamaño del contenedor. Una de las principales desventajas es el elevado coste de energía necesario para comprimir el gas dentro del recipiente.
2. **Como hidrógeno líquido (LH₂):** El hidrogeno puede enfriarse a temperaturas criogénicas (-253 °C) mediante métodos como el sistema de Linde-Hampon [4], consiguiendo así que su densidad energética por unidad de volumen sea mucho mayor que las soluciones basadas en gas incluso a bajas presiones. La mayor desventaja de este método es el coste energético asociado al proceso de licuefacción y mantenimiento de una temperatura criogénica. En la actualidad, la aplicación de este tipo de almacenamiento se basa en el uso como combustible para la industria del espacio y la aviación y para el transporte intercontinental de hidrógeno por el mar.
3. **En materiales sólidos:** Los hidruros metálicos o materiales de carbono son compuestos químicos con gran potencial para almacenar y disponer de hidrógeno, es más segura y práctica que las anteriores y la que tiene mayor capacidad de almacenamiento por volumen [5]. El método de almacenado consiste en inyectar hidrógeno a un compuesto químico que lo adsorba, posteriormente se puede revertir el proceso, liberando el hidrógeno. Estos procesos se llaman adsorción/desorción. Las propiedades de adsorción y desorción de hidrógeno se pueden incrementar mediante la adición de catalizadores a los hidruros mediante la aleación de estos o el desarrollo de nanoestructuras, Por su parte, los materiales laminares y porosos de carbono, pueden aumentar su capacidad de almacenamiento de hidrógeno mediante el dopado con metales de transición. En este marco se encuadra el objetivo de nuestra investigación.

1.2. Nanomateriales para el almacenamiento de hidrógeno

Nuestro estudio sobre el almacenamiento de hidrógeno se va a centrar en el uso de materiales nanoestructurados para almacenar el hidrógeno. Este tipo de materiales presentan, estructuras con tamaños del orden de los nanómetros, además de un nivel de coordinación atómica reducido respecto a materiales macroscópicos. Esto les confiere unas propiedades distintas a las que encontraríamos trabajando con composiciones similares, pero a niveles macroscópicos, haciéndolos más favorables para nuestro interés [6].

El hidrógeno puede adsorberse en los materiales principalmente de tres maneras:

- **Físicamente** esto ocurre cuando la energía de adsorción es menor de 0,2 eV, por ello hay un enlace físico débil, además requiere enfriamiento a temperaturas criogénicas para obtener una densidad y energía volumétrica útil.
- **Químicamente en forma disociativa** en este caso la energía de adsorción debe ser mayor de 1 eV, la unión entre el material y el hidrógeno es muy fuerte, por ello para desorberlo

serán necesarias temperaturas muy altas.

- **Químicamente en forma molecular** la energía de adsorción para este último caso sería de entre 0,2 eV y 1 eV, la fuerza de enlace entre el hidrógeno y el material va a ser un término medio entre los anteriores casos.

Uno de los tipos de nanoestructuras más trabajados en la actualidad son los materiales nanoporosos basados en el carbono, entre los cuales encontramos estructuras laminares como el grafeno o el grafdiino, los nanotubos son monodimensionales y los fullerenos se consideran 0-dimensionales.

La capacidad de estos nanomateriales en el almacenamiento de hidrógeno puede aumentar de manera considerable si se añaden nanocatalizadores metálicos en su estructura.

Estos nanocatalizadores se acoplan sobre la superficie de la estructura principal, el hidrógeno se puede adsorber de dos maneras, como H_2 molecular sobre el metal o de manera disociada, donde el metal adsorbe químicamente cada uno de los átomos. Posteriormente, el hidrógeno puede migrar a la nanoestructura principal en la cual se produce la difusión para su almacenamiento.

Los metales utilizados como nanocatalizadores incluyen nanopartículas de metales alcalinos y varios metales de transición, como vanadio, paladio y platino. Los metales de transición, a pesar de enfrentar desafíos como la oxidación, disociaciones y agrupaciones en experimentos y simulaciones en superficies de carbono, presentan un enorme potencial. Estas características permiten explorar nuevas formas de optimizar su desempeño y mejorar la adsorción máxima de hidrógeno, abriendo oportunidades emocionantes en el campo de la nanocatálisis y la innovación tecnológica.

1.3. BGDY

Las nanoestructuras de carbono, como el grafeno, han revolucionado la ciencia de los materiales gracias a sus excepcionales propiedades, como su alta estabilidad. Esto ha llevado al descubrimiento y diseño de otros materiales laminares basados en el carbono, como el grafdiino (GDY), un alótropo de carbono sintético. [7].

El GDY es un material bidimensional que presenta una disposición ordenada de agujeros triangulares en las capas planas. Esta disposición única confiere al GDY propiedades electrónicas y ópticas distintivas en comparación con el grafeno, incluyendo una apertura de banda prohibida, una alta susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden y una alta eficiencia de fluorescencia. Estas características peculiares hacen del GDY un material prometedor para numerosas aplicaciones [8].

Un nuevo miembro de la familia GDY es el boro-grafdiino (BGDY) [9], consiste en una estructura 2D, los átomos de boro individuales reemplazan los anillos de carbono hexagonales en la red GDY. Debido a que el boro tiene tres electrones de valencia, el átomo B forma enlaces con tres cadenas de carbono butadiino, lo que lleva a la formación de una red en forma de panal 2D, con grandes agujeros hexagonales.

Se han estudiado las propiedades del BGDY, demostrando que es un semiconductor con alta movilidad de electrones y huecos. Basándonos en experimentos previos, [10] sabemos que la energía de adsorción del hidrógeno sobre la lámina pura es pequeña; por eso, en este trabajo se va a

estudiar la lámina dopada con un metal, el vanadio, esperando que al agregarlo al sistema aumente su capacidad de adsorción de hidrógeno.

1.4. Vanadio

El vanadio es un metal perteneciente a la primera serie de transición, ubicado en el grupo 5 de la tabla periódica. Su número atómico es $Z = 23$ y su estructura electrónica es $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$. Posee dos isótopos naturales estables ^{50}V (con una abundancia de 0,25 %) y ^{51}V (con una abundancia del 99,75 %). Su peso atómico es de 50,9414 u. Su radio metálico es de 1,34 Å y su densidad es de $6,11 \text{ g/cm}^3$, su punto de fusión es de 1919 °C y el de ebullición 3400 °C [11], [12].

Es el quinto elemento más abundante en la corteza terrestre, aunque raramente se encuentra en cantidades aprovechables y, con frecuencia, está asociado a otros elementos.

El vanadio se utiliza ampliamente en diversas aplicaciones industriales y comerciales, especialmente en la industria aeroespacial y de refinación. Actúa como catalizador en la industria química y se emplea como aditivo en aceros para mejorar su resistencia y dureza. En su estado natural es tóxico y no debe inhalarse ni ingerirse [13]. Este elemento es crucial en la fabricación y uso de baterías de combustible, en la producción de aleaciones para herramientas y armas de fuego, y en la fabricación de tintes.

En este proyecto, se utilizará el vanadio como nanocatalizador con el objetivo de aumentar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en comparación con la cantidad de hidrógeno adsorbida en el sistema BGDY sin dopar.

La elección del vanadio se basa en estudios previos realizados con paladio (Pd) como nanocatalizador, los cuales han demostrado capacidades prometedoras en el almacenamiento de hidrógeno [14]. En este estudio, nos centraremos en el vanadio, ya que, al ser un metal de transición del principio de la serie, podría presentar propiedades diferentes e interesantes [15]

1.5. Objetivos

En este trabajo se estudiará el sistema $V_6@BGDY$, un material nanoestructurado basado en borografdiyino (BGDY) dopado con seis átomos de vanadio por celda. El vanadio, un metal de transición, se integrará en la estructura manteniendo su configuración octaédrica.

El dopado de carbonos porosos y laminares con metales de transición es una técnica prometedor para mejorar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Este proceso implica la incorporación de átomos de metales de transición en una matriz de carbono, lo cual puede alterar y potencialmente mejorar las propiedades del material base.[16]

El objetivo de este estudio es comprender el comportamiento del sistema $V_6@BGDY$ para la adsorción de hidrógeno a nivel fundamental. Para lograrlo, se llevarán a cabo simulaciones mecánico-cuánticas de primeros principios, también conocidas como simulaciones *ab initio*. Estos métodos computacionales se utilizan para estudiar las propiedades físicas y químicas de sistemas a nivel atómico y molecular, y se basan en técnicas de minimización iterativas desde primeros principios.

Las simulaciones *ab initio* proporcionan información sobre la materia sin recurrir a ajustes

experimentales o parámetros empíricos para describir las interacciones entre las partículas. Esto permite una comprensión detallada y precisa del comportamiento del sistema estudiado, basado en principios fundamentales de la mecánica cuántica. Estas simulaciones complementan los experimentos y, en algunos casos, pueden guiar la búsqueda de nuevos materiales. Este enfoque permitirá obtener una visión detallada del sistema $V_6@BGDY$ y sus propiedades, contribuyendo al desarrollo de materiales avanzados para el almacenamiento de hidrógeno y otras aplicaciones tecnológicas.

Para el desarrollo de este estudio, es fundamental aplicar diversos aspectos adquiridos a lo largo de la carrera. Los conocimientos clave fueron obtenidos en asignaturas como Física Computacional, donde aprendí a resolver problemas físicos utilizando varios lenguajes de programación y a utilizar software como `xmgrace`. Los conocimientos de la asignatura de Física del Estado Sólido proporcionaron una base en conceptos esenciales como el espacio recíproco y el teorema de Bloch, necesarios para la correcta descripción de las propiedades electrónicas y la convergencia en sistemas periódicos. Además, las asignaturas de Física Cuántica y Mecánica Cuántica fueron cruciales para comprender el fundamento teórico del trabajo y aplicar aproximaciones como la de Born-Oppenheimer y la aproximación del potencial efectivo autoconsistente, permitiendo un enfoque integral y riguroso del sistema.

2. Teoría Funcional de la Densidad

2.1. Bases de la DFT

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es una teoría utilizada en física y química cuántica para investigar las propiedades electrónicas de sistemas complejos, [17], como átomos, moléculas y sólidos. La DFT se basa en la idea de que la densidad electrónica de un sistema puede determinar todas sus propiedades fundamentales, incluyendo la energía total.

Empieza a coger forma en los años 60 cuando Pierre Hohenberg y Walter Kohn introducen en 1964 dos teoremas clave para el desarrollo de la teoría.

Con la ayuda de esta teoría vamos a llegar a nuestro objetivo final que es encontrar la estructura electrónica y geométrica del nanomaterial que estamos estudiando y a partir de estas obtener sus propiedades características, en este caso por ejemplo nos va a interesar la capacidad que tiene el material para absorber hidrógeno.

2.1.1. La ecuación de Schrödinger

Toda la información de un sistema cuántico está contenida en su función de onda $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$. Por ello para resolver un problema en mecánica cuántica es necesario obtener la función de onda del sistema a partir de su Hamiltoniano, usando la ecuación de Schrödinger [18], pudiendo así, determinar la evolución temporal de cualquier partícula no relativista con propiedades ondulatorias.

La ecuación de Schrödinger va a permitir calcular los estados y las energías de las partículas en cualquier instante de tiempo, siempre que el Hamiltoniano del sistema sea conocido.

El sistema que nos interesa es uno de muchos cuerpos. Queremos determinar tanto las energías

de sistemas atómicos como las variaciones energéticas al mover los átomos. Para definir la posición de un átomo, es necesario especificar tanto la ubicación de su núcleo como la distribución de sus electrones. Vamos a suponer que nuestro sistema está formado por M núcleos y N electrones, siendo N considerablemente mayor que M , y denotaremos por (R_1, R_2, \dots, R_M) las posiciones de los núcleos y por (r_1, r_2, \dots, r_N) las de los electrones. El Hamiltoniano total del sistema se puede escribir como:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{j=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_j}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i=1}^M \sum_{j<i}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_j Z_i}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|} \quad (1)$$

Donde m representa la masa del electrón y M_j corresponde a la masa del núcleo j . El primer término describe la energía cinética de los electrones del sistema, el segundo, a la energía cinética de todos los núcleos del sistema, el tercer término representa la energía potencial repulsiva resultante de la interacción entre electrones, el cuarto término es la energía potencial atractiva debido a la interacción entre electrones y núcleos, y el quinto término es la energía potencial repulsiva causada por la interacción entre núcleos.

Si denotamos ϕ a la función de onda del sistema completo, esta va a depender de las coordenadas tanto de los núcleos como de los electrones. La ecuación de Schrödinger independientemente del tiempo será:

$$\mathcal{H}\phi = E\phi \quad (2)$$

donde E será la energía correspondiente al estado ϕ .

2.1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

Una observación fundamental en la física atómica es la disparidad de masas entre los núcleos y los electrones. La masa de cada protón o neutrón es más de 1800 veces mayor que la del electrón. Esta diferencia de masas implica que los electrones son significativamente más ágiles en su respuesta a los cambios en su entorno en comparación con los núcleos.

En particular, debido a su mayor inercia, los núcleos experimentan desplazamientos a velocidades considerablemente más lentas en comparación con la rápida oscilación de los electrones a su alrededor.

Por lo tanto, la aproximación de Born-Oppenheimer consiste en tratar los movimientos nucleares y electrónicos de forma separada, lo que permite simplificar la ecuación de Schrödinger total del sistema [19].

La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en asumir que el movimiento de los núcleos y de los electrones en la molécula puede ser tratado por separado. Esto permite dividir el problema en dos partes: primero, se resuelven las ecuaciones que describen el movimiento de los electrones para posiciones fijas de los núcleos, determinando así el estado de mínima energía para los electrones, es decir, su estado fundamental. Si los núcleos estaban en posiciones (R_1, R_2, \dots, R_M) , entonces podemos expresar la energía del estado fundamental para esas posiciones fijas de los núcleos, es decir, $E = E(R_1, R_2, \dots, R_M)$. Esta función se conoce como "superficie de energía potencial adiabática" para el sistema. Una vez que se han determinado los estados electrónicos, se

pueden calcular las energías potenciales asociadas a las configuraciones de los núcleos.

Gracias a esta aproximación se puede separar en dos partes la ecuación de onda del sistema, utilizando el método de separación de variables, podemos escribir:

$$\phi = \mathcal{X}\varphi \quad (3)$$

donde \mathcal{X} dependerá únicamente de las posiciones de los núcleos y φ de las de los electrones, es decir, $\mathcal{X} = \mathcal{X}(R_1, R_2, \dots, R_M)$ y $\varphi = \varphi(r_1, r_2, \dots, r_N)$.

Como hemos supuesto que en comparación con los electrones los núcleos, se consideran elementos "fijos" del sistema, basándonos en la comparativa entre las masas, podemos eliminar el término del Hamiltoniano que hace referencia a la energía cinética de los núcleos, suponiendo su masa de valor infinito respecto a la de los electrones y por tanto, tendiendo dicha energía a cero.

Por otro lado, el término que hace referencia al potencial repulsivo entre los núcleos se mantendrá constante, y como en el objeto de estudio son las diferencias de energía este valor no va a influir.

Por tanto, la ecuación de Schrödinger para el estado de los electrones es:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \varphi = E\varphi \quad (4)$$

donde el primer término corresponde a la energía cinética de los electrones del sistema, el segundo término es la energía potencial atractiva que aparece por la interacción de los electrones y los núcleos y el tercer término hace referencia a la energía potencial repulsiva que aparece por la interacción entre los electrones.

La función de onda de todos los electrones depende de las coordenadas de los N electrones. Una primera aproximación a la función de onda multielectrónica consiste en factorizar $\varphi = \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ como producto de funciones de onda monoparticulares $\varphi = \varphi_1(\mathbf{r}), \varphi_2(\mathbf{r}), \dots, \varphi_N(\mathbf{r})$. Esto es lo que se conoce como producto de Hartree. Ahora bien, mirando el término del Hamiltoniano que da cuenta de las interacciones entre electrones, vemos que los $\varphi_i(\mathbf{r})$ no pueden encontrarse sin haber considerado simultáneamente las funciones de onda individuales asociados a los otros electrones, debido a que la ecuación de Schrödinger corresponde al problema de muchos cuerpos.

La cantidad que, en principio, puede ser medida es la probabilidad de que N electrones estén en las posiciones $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ y esta probabilidad coincide con $\varphi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$.

Sin embargo, en los experimentos no podremos distinguir qué electrón se encuentra en cada posición, es decir, la cantidad que podremos medir será la probabilidad de que un conjunto de N electrones en cualquier orden tenga coordenadas $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$.

Una cantidad íntimamente relacionada con lo anterior es la densidad de electrones en un punto específico del espacio, $n(\mathbf{r})$, que se puede escribir de la siguiente manera:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (5)$$

donde cada componente del sumatorio se refiere a la probabilidad de que un electrón específico con función de onda φ_i esté en la posición \mathbf{r} . El factor 2 aparece para dar cuenta del Principio de

exclusión de Pauli, por el cual cada estado de un electrón individual puede estar ocupado por dos electrones distintos si estos tienen diferente espín.

2.2. Desarrollo de la DFT

Las bases de la DFT se basan en los teoremas introducidos por Hohenberg y Kohn que se enuncian a continuación:

Teorema 2.1: (Primer Teorema de Hohenberg y Kohn). La energía del estado fundamental de un sistema, dada por la ecuación de Schrödinger, es un funcional de la densidad electrónica únicamente.

Por tanto, la energía fundamental se puede expresar como $E_0 = E[n(\mathbf{r})]$. De aquí surge el nombre de la teoría objeto de estudio. Como resultado, si conocemos la densidad electrónica del sistema, podemos conocer de manera unívoca, todas las propiedades del estado fundamental, incluyendo la energía y la función de onda. En otras palabras, ahora es posible calcular el estado fundamental del sistema determinando únicamente la densidad electrónica, que es una función de tres variables espaciales, en lugar de calcular la función de onda, la cual depende de $3N$ variables espaciales. Este enfoque representa un avance significativo, ya que simplifica notablemente el problema.

No obstante, el teorema no proporciona información acerca de la forma específica del funcional en cuestión.

Teorema 2.2 (Segundo Teorema de Hohenberg y Kohn) La densidad electrónica que minimiza el funcional de la energía es la densidad electrónica correspondiente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger.

Por tanto, si encontráramos el funcional correcto, podríamos variar la densidad electrónica hasta minimizar el funcional de la energía, obteniendo así la densidad electrónica de nuestro sistema de electrones. La energía es un funcional de la densidad electrónica, a diferencia de los casos anteriores ahora la ecuación no tiene operadores que aplican sobre una función de onda, ahora con la densidad electrónica podemos trabajar en términos de onda individuales para cada electrón ϕ_i , ya que el conjunto de estas funciones define la densidad electrónica.

El funcional de energía, que es un funcional de la densidad, se puede escribir como un funcional de las funciones de onda monoparticulares como:

$$E[(\varphi_i)] = E_{know}[(\varphi_i)] + E_{XC}[(\varphi_i)] \quad (6)$$

donde hemos dividido el funcional en dos partes: la parte conocida sobre la cual sabemos su forma analítica, $E_{know}[(\varphi_i)]$ y el funcional de intercambio y correlación, $E_{XC}[(\varphi_i)]$.

La parte conocida se define como:

$$E_{know}[(\varphi_i)] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^* \nabla^2 \varphi_i d^3r + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{ion} \quad (7)$$

Estos términos corresponden, de izquierda a derecha, a la energía cinética de los electrones, las interacciones Coulombinas entre los electrones y los núcleos, las interacciones Coulombianas

entre pares de electrones (que incluye la autointeracción de cada electrón consigo mismo) y las interacciones Coulombianas entre pares de núcleos.

El término $E_{XC}[\varphi_i]$, engloba todos los efectos cuánticos que no están incluidos en la parte conocida $E_{know}[\varphi_i]$. Hasta ahora no tenemos todavía una expresión concreta que nos sirva para calcular la expresión de la densidad electrónica del sistema que nos permita simplificar el sistema.

Para ello, hay que hacer uso de las ecuaciones de Kohn-Sham, [20] las cuales introducen un sistema de partículas ficticias no interactuantes que tienen la misma densidad electrónica que el sistema real de electrones interactuantes. Se propone la resolución de un conjunto de ecuaciones de un solo electrón, las cuales sí son manejables computacionalmente y se pueden resolver de manera iterativa, como veremos más adelante.

Estas ecuaciones son de la forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r})\right]\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (8)$$

En la parte izquierda de la ecuación aparecen tres potenciales V , V_H , V_{XC} . El primero de ellos ya había aparecido en la ecuación de Schrödinger, y en la parte conocida del funcional de energía y define la interacción entre el electrón y los núcleos del sistema.

El segundo potencial, V_H , que recibe el nombre de potencial de Hartree, se define como:

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

Describe la repulsión Coulombiana entre el electrón considerado en la ecuación y todos los electrones del sistema. Por tanto, este término incluye la contribución de auto interacción, un potencial entre el electrón consigo mismo, pues el electrón que estamos describiendo está a su vez incluido en la densidad electrónica total. Como físicamente no es posible que un electrón interactúe consigo mismo, se introduce el potencial, V_{XC} , conocido como potencial de intercambio y correlación que incluye, entre otros términos, la corrección a este problema.

Este potencial se define como la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación, introducida en la ecuación 6

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (10)$$

Es importante destacar que en cada una de las ecuaciones a un electrón 8, ya no tenemos sumatorios, las soluciones que obtenemos son N funciones de onda mono particulares; por ello, el problema pasa de depender de 3N incógnitas a depender sólo de tres coordenadas espaciales.

Por lo tanto, la densidad electrónica total se define como la suma de las densidades asociadas a cada orbital de Kohn-Sham, los cuales se determinan resolviendo de manera independiente cada ecuación de Schrödinger mono partícula. En este estudio, se llevará a cabo este procedimiento resolviendo las ecuaciones de forma numérica, utilizando el software Quantum Espresso, del cual se expondrán sus principales características en la siguiente sección.

Para terminar, hay que tener en cuenta que la discusión de las ecuaciones de Kohn-Sham conlleva una circularidad. Para resolver las ecuaciones, se necesita definir el potencial de Hartree y el potencial de intercambio y correlación, y para definir estos, se necesita conocer previamente la densidad electrónica. Pero para hallar esta última, habría que saber las funciones de onda individuales de los electrones, y estas se hallan resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham.

Para resolver el problema y romper esta circularidad, se procede de manera iterativa, siguiendo los siguientes pasos:

1. Se define una densidad electrónica inicial de prueba $n(\mathbf{r})$
2. Se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham definidas a partir de la densidad electrónica anterior, encontrando así las funciones de onda φ_i .
3. Se calcula la densidad electrónica a partir de las funciones de onda obtenidas en el apartado anterior:

$$n_{KS}(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (11)$$

4. Se compara la densidad electrónica obtenida con la que habíamos usado para resolver las ecuaciones. Si las dos coinciden, entonces hemos obtenido el estado fundamental para los electrones, y se usará para encontrar la energía total del sistema. Si las dos densidades son diferentes, entonces se cambia la densidad electrónica de prueba, y se prosigue en el paso (2).

De esta manera, se ha obtenido un método iterativo con el que se obtiene una solución de las ecuaciones de K-S de manera auto consistente. Se ha añadido un diagrama de flujo, [Figura 1](#) que explica el proceso. En nuestro caso aplicaremos la variante de la DFT conocida como espín polarizada. En este método se trabaja con una densidad para los electrones con espín up y otra para los electrones con espín down. La densidad total es la suma de las dos.

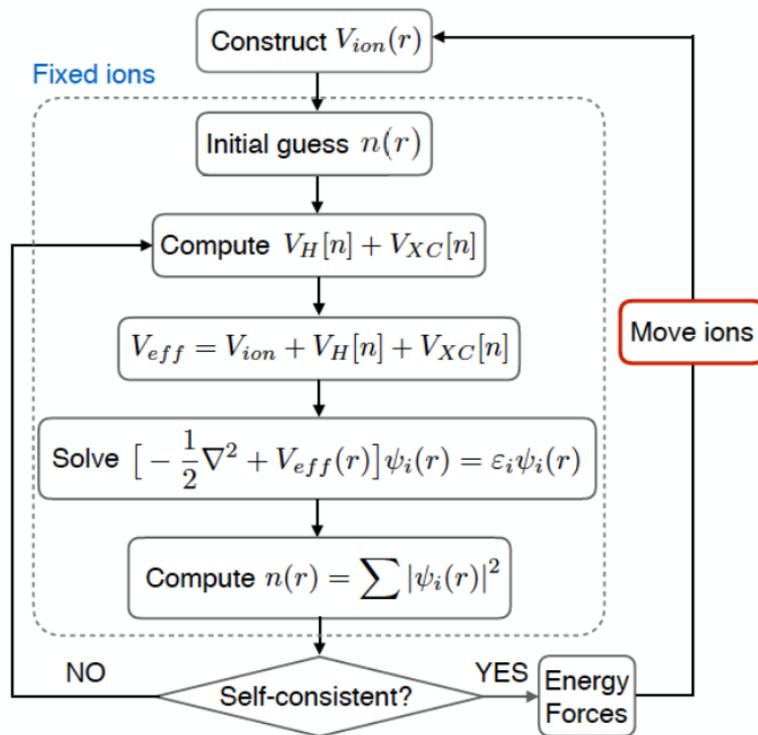


Figura 1: Método iterativo de resolución auto consistente

2.3. Funcional de Intercambio y Correlación

Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham hay que especificar primero el funcional de intercambio y correlación, $E_{XC}[\varphi_i]$, ya que $V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})}$ aparece en estas ecuaciones.

Es decir, la Teoría Funcional de la Densidad sólo describe un problema matemático preciso una vez que el funcional de intercambio y correlación se ha especificado.

En la actualidad, la forma real del funcional de intercambio y correlación cuya existencia está garantizada por el teorema de Hohenberg-Kohn aún no se conoce. En la práctica, hay un gran número de técnicas para hallar funciones que puedan aproximarse al funcional real, y cada una de estas técnicas hace uso de diferente información física.

Solo existe un caso en que el potencial puede ser descrito de manera exacta, cuando trabajamos con un gas uniforme de electrones ya que la densidad en este caso es constante en cualquier punto del espacio.

Un ejemplo de una de las técnicas anteriores es la Teoría de Densidad Local (LDA), la cual define el potencial de intercambio y correlación en cada punto del espacio como el valor del potencial de intercambio y correlación de un gas uniforme de electrones, para la densidad electrónica observada en esa posición:

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = V_{XC}^{electrongas}[n(\mathbf{r})] \quad (12)$$

El potencial de intercambio y correlación de un gas uniforme de electrones se conoce con gran precisión para cada valor posible de la densidad electrónica, n .

La aproximación que usaremos nosotros será de Aproximación de Gradiente Generalizada (GGA).

La idea principal es que las densidades electrónicas reales no son uniformes, por lo que cabe considerar incluir información sobre la variación espacial de la densidad electrónica en el funcional. Esta aproximación será válida para densidades que varíen suavemente en el espacio. El funcional de intercambio y correlación se expresará en función tanto de la densidad electrónica como de su gradiente:

$$V_{XC}^{GGA}(\mathbf{r}) = V_{XC}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] \quad (13)$$

Nosotros utilizaremos un potencial de este tipo llamado funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Debemos tener en cuenta que estos potenciales nos dan una manera de definir las ecuaciones de Kohn-Sham, pero que los resultados de estas ecuaciones no son la solución exacta de la ecuación de Schrödinger, ya que no estamos usando el potencial de intercambio y correlación exacto.

2.4. Pseudopotenciales

En los apartados anteriores, se han expuesto las bases de la Teoría Funcional de la Densidad.

Para calcular la densidad electrónica, es necesario resolver las ecuaciones de Kohn-Sham para todos los electrones del sistema. Este método, denominado "all - electron", implica un elevado coste computacional. Por ello, se han introducido aproximaciones que reducen el número de cálculos y simplifican el problema.

La función de onda de cada electrón debe ser ortogonal a las de todos los demás electrones del sistema. Esto provoca que los electrones en órbitas más alejadas del núcleo presenten muchas oscilaciones debido a la condición de ortogonalidad.

Teniendo en cuenta que muchas de las propiedades interesantes de los sistemas atómicos (por ejemplo las energías de enlace que estudiaremos en este TFG) dependen principalmente de los electrones más externos, una manera de simplificar el cálculo es considerar que un determinado número de electrones, llamados electrones de core o localizados, que están en capas electrónicas llenas e internas del átomo pasan a formar parte del núcleo, por lo que la función de onda del resto de los electrones, denominados electrones de valencia¹, solo necesita ser ortogonal a Z - (número de electrones de core), lo que reduce el coste computacional del cálculo de la función de onda, en esta aproximación sólo se consideran explícitamente los electrones de valencia.

El resultado de esta aproximación es un pseudopotencial efectivo que actúa únicamente sobre los electrones de valencia. Así, su función de onda no presenta oscilaciones cerca del núcleo, pero a partir de un radio de corte, es idéntica a la que se obtendría considerando todos los electrones.

De este modo, se obtiene de manera suficientemente precisa la información sobre los electrones externos del sistema, que son los relevantes al estudiar los posibles enlaces entre átomos.

Para realizar los cálculos, es necesario elegir a priori el tipo de pseudopotencial a utilizar. En nuestro caso, emplearemos el pseudopotencial PAW (Projector Augmented Wave). El enfoque PAW aborda este problema transformando estas funciones de onda que oscilan rápidamente en funciones de onda suaves que son más convenientes desde el punto de vista computacional y proporciona una manera de calcular propiedades de todos los electrones a partir de estas funciones de onda suaves.

2.5. Resolución de las ecuaciones de KS para sistemas cristalinos periódicos

Llamamos pseudofunciones de onda a las funciones de onda de los electrones de valencia debido a la presencia de pseudopotenciales, por lo que serán las soluciones del problema en cuestión. Aplicaremos la metodología de resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham para sistemas periódicos en el espacio, para lo cual hay que tener en cuenta las condiciones periódicas de contorno.

Se resuelven las ecuaciones en una celda imponiendo que la solución sobre bordes de la celda cumpla las condiciones periódicas de contorno, que consiste en imponer el efecto que genera el resto del cristal infinito sobre el borde.

Las funciones de onda de sistemas periódicos se pueden estudiar en el espacio recíproco mediante la transformada de Fourier. Según el teorema de Bloch, estas funciones de onda se pueden expresar como combinaciones de ondas planas con vector de onda $\mathbf{k} + \mathbf{G}$, donde \mathbf{k} es el vector de onda que se está estudiando y \mathbf{G} es un vector de la red recíproca.

En principio, el número de ondas planas necesarias es infinito, pero al ser las celdas del espacio recíproco pequeñas, la contribución de las ondas planas con mayor $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$ es pequeña, por lo que se puede acotar la expansión de la ecuación de onda para algún valor de $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$.

¹Aquí se utiliza el término valencia en sentido amplio, para denominar a todos los electrones que no se han incluido en el core

Para esto, se introduce un parámetro conocido como la energía de corte E_{cut} , que determina el límite máximo de energía para las funciones de onda incluidas en el cálculo. Esto asegura que se capturen adecuadamente las contribuciones significativas sin incluir componentes de alta energía que podrían no ser relevantes para el sistema estudiado.

2.6. Adaptación para el sistema $V_6@BGDY$

El BGDY es un sistema periódico en dos dimensiones, es decir, es una lámina periódica. Para compaginar la lámina en dos dimensiones con la metodología para sistemas cristalinos en 3D se utiliza el método de "superceldas". Este método consiste en introducir de forma artificial la repetición periódica de la lámina en el eje z. Los vectores a y b de la red cristalina del BGDY sobre la lámina están bien definidos, pero en el eje z, como no existe periodicidad real, se aplica el método de "superceldas" siendo 20 Å la distancia elegida entre láminas.

Vamos a tener una lámina por celda, pero las ecuaciones de Kohn-Sham van a dar la solución de un sistema periódico formado por infinitas láminas, pero la solución la podemos interpretar como si fuesen láminas aisladas ya que, como las láminas están suficientemente separadas la interacción entre ellas va a ser mínima.

Es necesario elegir bien el parámetro del tamaño de celda en el eje z porque, aunque cuanto mayor sea la longitud mejor será la aproximación a su vez cuanto mayor sea la longitud mayor será el tiempo de cálculo, lo que supondrá un problema para el desarrollo.

2.7. Minimización de Energía

Se ha visto que con la aproximación de Born-Oppenheimer el movimiento de los núcleos y de los electrones en la molécula se pueden tratar separadamente. En los apartados anteriores se ha estudiado cómo calcular las ecuaciones que describen el movimiento de los electrones, así como las densidades electrónicas que minimizan la energía para un potencial externo dado para unas posiciones fijas de los núcleos. Así, obtendremos la energía del estado fundamental del conjunto de electrones en función de las posiciones de los núcleos.

Tras esto, se procede calculando las fuerzas que actúan sobre los núcleos. Se hacen variar las posiciones de los núcleos, obteniendo las energías en cada caso, hasta que las fuerzas se anulen. Existen varios métodos consistentes en relajar la estructura, todos basados en técnicas de minimización. Así, obtendremos un mínimo local de la energía del sistema y las posiciones de los núcleos en las que se alcanza. Por esta razón, para cada sistema, se parte de diferentes configuraciones iniciales para las posiciones de los núcleos. El proceso de minimización de cada una de ellas nos lleva a un mínimo local. Si se ha usado un número suficiente de configuraciones iniciales, el mínimo menor entre todos los mínimos locales será el mínimo absoluto, es decir, el estado fundamental del sistema. (Aunque hay que reconocer que no se tiene una garantía total de haber obtenido el mínimo absoluto).

3. Metodología

En este capítulo se exponen las características del software de simulación, Quantum Espresso, que implementa la teoría de la DFT desarrollada en el capítulo anterior.

3.1. Quantum Espresso

Quantum opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization (Q-ESPRESSO) es un conjunto integrado de códigos computacionales diseñados para realizar cálculos de estructura electrónica y modelado de materiales, basándose en métodos de primeros principios.

Quantum ESPRESSO es una iniciativa abierta del Centro Nacional de Simulación CNR-IOM DEMOCRITOS en Trieste, Italia, en colaboración con destacadas universidades y centros de investigación a nivel mundial, tales como el Instituto de Tecnología de Massachusetts (MIT), la Universidad de Princeton, la Universidad de Minnesota y la École Polytechnique Fédérale de Lausanne.

Este software realiza simulaciones cuánticas de materiales empleando técnicas avanzadas de estructura electrónica, entre las que se incluyen la DFT, la teoría de la perturbación de muchos cuerpos, las ondas planas y los pseudopotenciales. Los principales objetivos de Q-ESPRESSO son la innovación y la eficiencia, enfocándose en métodos teóricos avanzados y en el desarrollo de algoritmos numéricos eficientes.

Presenta un gran número de aplicaciones, entre las que destacan la posibilidad de optimización estructural, la dinámica molecular, el cálculo del estado fundamental, propiedades de respuesta (DFPT), como frecuencias de fonones, interacciones electrón-fonón, el estudio de las propiedades electroscópicas, estudio interacción spin-órbita, etc.

En este caso, nos interesa la energía de adsorción del sistema completo. Hay que tener en cuenta que se implementó la corrección DFT-D3 de Grimme para incorporar los efectos de dispersión. Esta corrección se emplea para mejorar la descripción de las interacciones de van der Waals, las cuales no son adecuadamente representadas por los funcionales de intercambio-correlación estándar.

La popularidad de Quantum ESPRESSO se debe a su capacidad para simular una amplia variedad de propiedades y procesos, su alto rendimiento, su compatibilidad con un número creciente de arquitecturas de hardware y una activa comunidad de investigadores que contribuyen a su evolución continua.

Para la visualización de los datos de entrada (generación de las estructuras iniciales), se ha utilizado el software Avogadro. Los datos de salida (que incluyen las estructuras optimizadas, densidades electrónicas, densidades de estados, etc. como se irá indicando más adelante en cada caso), se han procesado con los softwares VESTA, xcrysden y xmgrace.

En este proyecto, se ha utilizado Quantum ESPRESSO para realizar cálculos DFT con polarización de espín. Un parámetro importante que se obtendrá es el momento magnético. Se llevarán a cabo dos tipos de cálculos:

1. cálculos de relajación para obtener la estructura geométrica de mínima energía (relax calculations)
2. cálculos de punto único a geometría fija (scf calculations) que se realizan sobre las estructuras relajadas previamente, a partir de los cuales se obtiene la diferencia de densidades de carga electrónica y la densidad de estados.

3.2. Parámetros utilizados

Para realizar las simulaciones es necesario configurar un script que es un conjunto de instrucciones de programación que contiene los parámetros de entrada adecuados para cada caso y las instrucciones para correr el programa de QE.

En todas las simulaciones se ha utilizado el método PAW para especificar las interacciones entre los electrones de valencia y los núcleos y los electrones de core, y los funcionales PBE (funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof), que dan cuenta del término de intercambio y correlación de los electrones, para cada uno de los 4 tipos de átomos presentes en el sistema (boro, carbono, hidrógeno y vanadio). Para el carbono se va a usar C.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, 4 electrones de valencia, para el boro B.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, 3 electrones de valencia, para el vanadio V.pbe-spnl-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, 13 electrones de valencia y para el hidrógeno H.pbe-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, 1 electrón de valencia [21].

De las instrucciones con los parámetros de entrada, se destacan los siguientes apartados:

- En la sección CONTROL se especifica qué tipo de cálculo se va a realizar. Para denotar el umbral de energía de convergencia del sistema, es decir, para que se cumpla el criterio de convergencia entre una interacción energética y la siguiente, debe cambiar menos que como aparece en el input, $etot_conv_thr = 3.7 \text{ D-5 Ry}$. De manera similar, como umbral de convergencia para la fuerza, se va a tomar $forc_conv_thr = 1.0\text{D-3 Ry}/\text{\AA}$, es decir, todas las componentes de las fuerzas deben ser más pequeñas que dicho factor. Por último, se establece que el número máximo de iteraciones sea 500.
- En este apartado, denominado SYSTEM, se especifican las variables que definen el sistema a tratar. Primero hay que especificar que el sistema sigue un modelo de celda libre ($ibrav=0$), ya que en el input se va a especificar los tres vectores de la celda hexagonal característica del sistema, como explicamos anteriormente la repetición en el eje z se realiza de manera artificial con el método de las "superceldas". Se especifica el número de átomos de cada sistema que irá aumentando conforme se avance en el estudio de adsorción de hidrógeno. También es necesario incluir la energía de corte para las funciones de onda ($ecutwfc = 45.0 \text{ Ry}$) y la energía de corte de la función densidad ($ecutrho = 350.0 \text{ Ry}$).
- Por otra parte, ELECTRONS engloba las variables de entrada encargadas de dirigir los algoritmos fundamentales para alcanzar soluciones auto consistentes de las ecuaciones de Kohn-Sham. El límite máximo de iteraciones se establece en 350. Es crucial destacar que el factor de mezcla de la función densidad se selecciona de manera diferente al anterior, determinado por el parámetro $mixing_beta$. En este contexto, elegimos un valor de 0.3, lo que significa que modificamos el 30 % de la densidad inicial, manteniendo el 70 % restante

sin cambios. Además, es crucial seleccionar un parámetro de convergencia para la auto-consistencia, donde el error estimado de energía debe ser menor que un umbral específico, $conv_thr = 1.0D-06$ Ry.

- El apartado denominado "K POINTS" especifica las coordenadas de los vectores de onda empleados en las sumas de las ecuaciones de onda.

4. Resultados

La base del material que vamos a investigar, $V_6@BGDY$, está formada por una lámina de BGDY, compuesta por cadenas acetilénicas de carbono que se unen en vértices donde están los átomos de boro.

El BGDY tiene estructura cristalina hexagonal en dos dimensiones como se puede apreciar en la [Figura 2](#), donde se grafican los límites de la celda unidad utilizada.

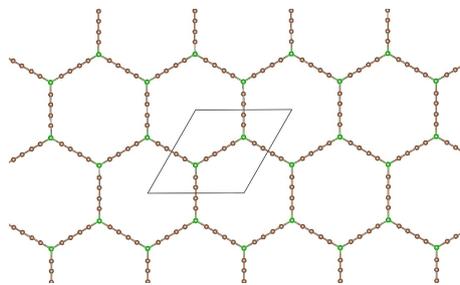


Figura 2: Lámina de BGDY

La capa BGDY se modeló utilizando una celda repetitiva que contiene 14 átomos (12 átomos de C y 2 átomos de B) y un espacio de vacío de 20 \AA en la dirección perpendicular de la capa. Las dimensiones de la celda unidad del sistema son ($a = 11,881 \text{ \AA}$, $b = 11,881 \text{ \AA}$, $c = 19,995 \text{ \AA}$, $\gamma = 60^\circ$). Está constituida por 12 átomos de C (representados en color marrón) y 2 átomos de B (representados en color verde), en la [Figura 3](#) podemos ver una vista cenital y lateral de la celda unidad.

El sistema presenta periodicidad en el plano XY y las láminas se repiten periódicamente a lo largo del eje OZ, lo que permite aplicar el método conocido como "superceldas". Es importante asegurarse de que la distancia entre las láminas sea suficientemente grande para evitar interacciones entre ellas.

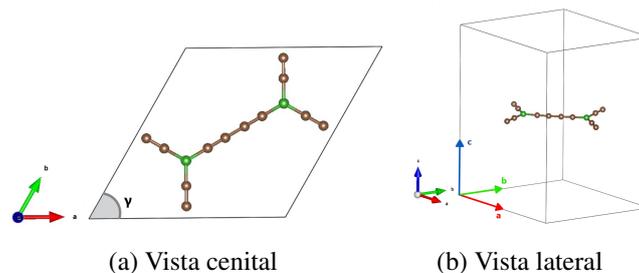


Figura 3: Celda unidad lámina BGDY

Una vez determinada la configuración más estable del BGDY, se introduce un clúster de vanadio (V_6), con el objetivo de aumentar la capacidad del sistema para adsorber hidrógeno. El clúster V_6 libre tiene una energía cohesiva por átomo de 3,34 eV [10] y su configuración más estable adopta una geometría octaédrica, como se puede ver en Figura 4a, donde los átomos de vanadio están representados en rojo.

De acuerdo con el estudio previamente realizado por el grupo de investigación [10], en el cual analizó la colocación óptima del clúster de vanadio en función de la energía de adsorción, la simetría y geometría del sistema, así como los sitios de alta coordinación, se ha determinado que la ubicación más favorable para el clúster V_6 es interaccionando con los carbonos de los dos lados adyacentes de un hexágono de BGDY.

Para obtener el sistema final de mínima energía, se ha llevado a cabo un cálculo de relajación "vc-relax", el cual permite tanto la relajación del tamaño y forma de la celda unidad, así como de las posiciones de todos los átomos dentro de la celda.

Las dimensiones de la celda unidad del sistema relajado son ($a = 10,914 \text{ \AA}$, $b = 12,318 \text{ \AA}$, $c = 19,995 \text{ \AA}$, $\gamma = 61.738^\circ$). Está constituida por 12 átomos de carbono, 2 átomos de B y 6 átomos de vanadio. El sistema total está representado en Figura 4b.

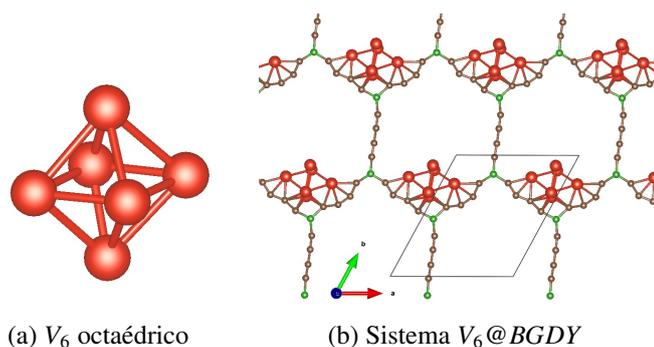


Figura 4: Configuración del sistema

La estructura final del clúster V_6 se mantiene predominantemente octaédrica, aunque con una leve deformación, al adsorberse sobre la lámina de BGDY.

Durante el resto del estudio, las dimensiones de la celda unidad se mantendrán constantes. Para determinar las configuraciones de mínima energía del sistema, se llevará a cabo un cálculo de tipo "relax", que permite exclusivamente la relajación de los átomos dentro de una celda unidad con parámetros fijos.

Con el objetivo de verificar si el sistema puede almacenar suficiente hidrógeno, se iniciará el análisis con una única molécula de hidrógeno, incrementando progresivamente el número de moléculas hasta alcanzar el límite de capacidad del sistema.

Antes de iniciar el estudio de la adsorción, es imprescindible establecer un sistema de referencia que nos permita identificar con precisión la posición de trabajo en el sistema durante el proceso. Para ello, se va a utilizar la numeración del clúster de V_6 de la Figura 5:

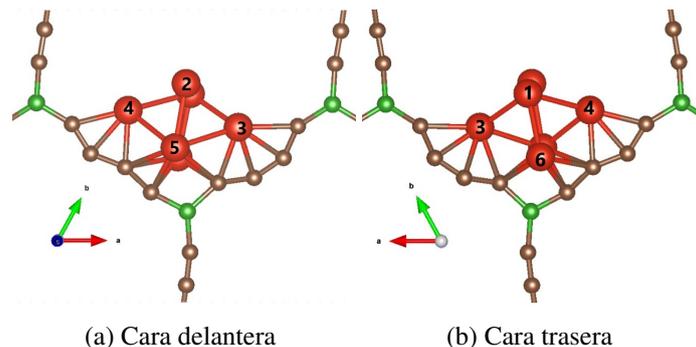


Figura 5: Numeración de los vanadios

Durante el transcurso del estudio, en las figuras vamos a representar, 14 átomos de carbono, 3 átomos de boro y 6 átomos de vanadio, es decir, se van a añadir 2 átomos de carbono y 1 átomo de boro para facilitar la visualización del sistema.

Para entender posteriormente la notación utilizada, es importante destacar que según el sistema de referencia indicado en la [Figura 5](#), se va a denominar cara 245, a la superficie encerrada por los átomos V(2), V(4) y V(5), como se puede apreciar en la [Figura 6a](#).

Y se va a denominar arista 35 al segmento que une los átomos V(3) y V(5), como se puede ver en la [Figura 6b](#).

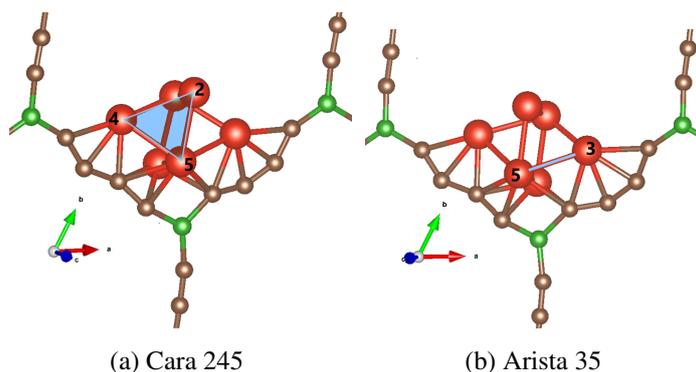


Figura 6: Ejemplo de notación para una cara (a) y una arista (b) del V_6

4.1. Adsorción de una molécula de hidrógeno

Un sistema puede adsorber hidrógeno de manera molecular o disociada, dependiendo de la naturaleza del sistema y las condiciones de adsorción. En la adsorción molecular, la molécula de hidrógeno (H_2) se adhiere a la superficie del material sin romperse en átomos individuales manteniéndose unida a la superficie por interacciones de Van der Waals o enlaces más débiles.

Por otro lado, en la adsorción disociativa, la molécula hidrógeno se rompe en dos átomos de hidrógeno (H), que se adsorben individualmente en la superficie del material. Este proceso supone la ruptura del enlace (H-H) y la formación de nuevos enlaces entre los átomos de hidrógeno y los átomos del material adsorbente.

Para estudiar la capacidad del sistema para adsorber hidrógeno, se van a analizar las distintas configuraciones del sistema tanto para la adsorción molecular como para la disociada.

Se va a realizar el estudio de adsorción del hidrógeno sobre el metal y no sobre la lámina, ya que la energía de adsorción del hidrógeno molecular en la lámina es muy pequeña, del orden de 0,05 eV y las barreras para la disociación del hidrógeno en la lámina son muy altas, cercanas a 2 eV. [22], [14].

Para estudiar la adsorción molecular, se va a colocar la molécula de hidrógeno "on top" de los átomos de vanadio, ya que basándonos en la experiencia con otros metales de transición [10], [14] Sabemos que es más probable que los átomos de hidrógeno se adsorban cuando ambos están a la misma distancia y la prolongación del enlace coincide con la dirección hacia el centro de masas del átomo. Estas posiciones suelen tener una energía de adsorción alta debido a la interacción directa entre el vanadio y el hidrógeno.

Por otro lado, también se estudiará la adsorción disociativa. Cada átomo de hidrógeno se colocará en las distintas aristas y caras libres del clúster de vanadio V_6 . Se sabe que estas posiciones son las más favorables para el caso disociado, basándonos en trabajos previos reportados con otros metales de transición [10].

Para determinar la configuración más estable, se llevarán a cabo cálculos de relajación en los cuales se relajen las posiciones de todos los átomos, permitiendo, así obtener la energía de adsorción característica de cada sistema. Una vez obtenidos los valores de energía de adsorción, será posible identificar la posición donde el hidrógeno sea más estable.

4.1.1. Propiedades relevantes de la adsorción

La configuración más estable, va a ser aquella que tenga una energía de adsorción mayor, siendo la energía de adsorción:

$$E_{ads}[H_2] = E[V_6@BGDY] + E[H_2] - E[V_6@BGDY + 1H_2] \quad (14)$$

Vemos que, la configuración más estable, la de mínima energía, va a corresponder a la configuración con mayor energía de adsorción.

Esta ecuación se puede generalizar para el estudio de los sistemas con un mayor número de moléculas de hidrógeno, usando como referencia en cada caso la configuración estable del sistema con una molécula de hidrógeno menos. Con las configuraciones estables obtenidas se calculan las correspondientes energías de adsorción de la última molécula de hidrógeno agregada, según la siguiente fórmula:

$$E_{ads}[nH_2] = E[V_6@BGDY + (n - 1)H_2] + E[H_2] - E[V_6@BGDY + nH_2] \quad (15)$$

Donde $E[V_6@BGDY + (n - 1)H_2]$ corresponde a la energía de la configuración más estable del sistema con (n-1) moléculas de hidrógeno.

Una vez obtenida la configuración más estable, se procederá a analizar el sistema considerando los siguientes parámetros:

- $E_{ads}(H_2)$, es la energía con la que se adsorbe la última molécula de hidrógeno.
- $\%E_{disp}$, La energía de dispersión se define como aquella originada por las interacciones de Van der Waals entre la molécula adsorbida y la superficie adsorbente. Su evaluación precisa

implica determinar su contribución relativa al total de la energía de adsorción. Para este propósito, se emplea un parámetro de porcentaje asociado específicamente a la energía de adsorción.

- $d(V-H)$ [Å] longitud del enlace que se forma entre un átomo de hidrógeno y un átomo de vanadio al adsorberse el primero sobre el segundo.
- La longitud del enlace $d(H-H)$ se define como la distancia entre los átomos de hidrógeno de la molécula cuando se estudia la adsorción molecular. En este análisis, se cuantificará la activación del enlace de la molécula de hidrógeno, considerando que la distancia del H_2 molecular libre es $d(H_2) = 0.749$ Å.

Una vez establecidos los criterios de estabilidad y los parámetros de análisis, procedemos a revisar los resultados obtenidos.

Para la adsorción molecular de la primera molécula de hidrógeno, se han realizado 6 simulaciones, una para cada colocación en la posición "on top" sobre cada uno de los seis átomos de vanadio que conforman el clúster.

Los resultados indican que la posición más estable, con la mayor energía de adsorción, se obtiene cuando la molécula de hidrógeno se coloca sobre el átomo de vanadio identificado como V(4).

En la [Figura 7](#) se muestra la configuración más estable para la adsorción de la primera molécula de hidrógeno en forma molecular, donde los átomos de Hidrógeno están representados en color blanco.

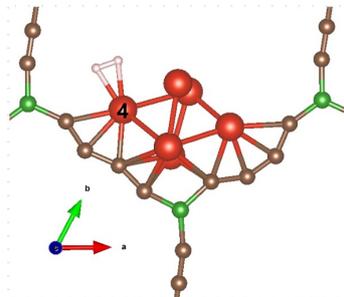


Figura 7: Adsorción molecular de la primera molécula de hidrógeno

Como se observa en la [Figura 7](#), la adsorción de la molécula no induce cambios estructurales significativos en el clúster, el cual conserva tanto la forma original como los enlaces vanadio-carbono y vanadio-vanadio iniciales.

Los parámetros asociados a esta configuración son:

$V_6@BGDY + 1H_2$ (molecular)			
$E_{ads}(H_2)[eV]$	$\%E_{disp}$	$d(V-H)[\text{Å}]$	$d(H-H)[\text{Å}]$
0,89484	12,07 %	1,841	0,8508

Tabla 1: Energética y parámetros estructurales de la adsorción de una molécula de H_2 (molecular) en $V_6@BGDY$

Analizando el valor de la distancia entre los átomos de hidrógeno que conforman la molécula, $d(H - H) = 0,8508 \text{ \AA}$, se puede ver que el enlace se ha activado ya que ha aumentado la distancia del mismo, con respecto a la distancia que existe entre los átomos de hidrógeno que conforman una molécula de hidrógeno libre, $d(H_2) = 0,747 \text{ \AA}$. La contribución de la dispersión a la energía de adsorción es de $E_{disp} = 0,108 \text{ eV}$, lo que equivale al 12,07 %.

Respecto a la adsorción disociada de la primera molécula de hidrógeno, se han realizado simulaciones colocando los átomos de hidrógeno en las caras y aristas que forman los vanadios del clúster. Se realizaron 36 configuraciones iniciales distintas, incluyendo combinaciones cara-cara y arista-arista.

La configuración final del sistema más estable corresponde con un átomo de hidrógeno en la cara 123 y el otro átomo de hidrógeno en la cara 146, como se muestra en la [Figura 8](#).

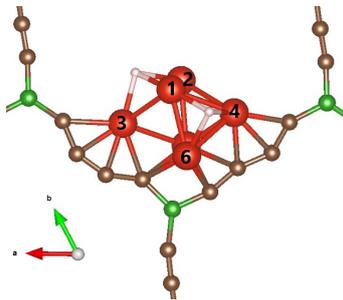


Figura 8: Adsorción disociada de la primera molécula de hidrógeno vista desde abajo

El clúster de vanadio, no presenta cambio estructural aparente al adsorber la primera molécula de hidrógeno en forma disociada.

Los parámetros que caracterizan esta configuración serán:

$V_6@BGDY + 2H$ (disociada)		
$E_{ads}(2H)[eV]$	$\%E_{disp}$	$d(V - H)[\text{Å}]$
2,379	3,526 %	1,953

Tabla 2: Energética y parámetros estructurales de la adsorción de una molécula de H_2 (disociado) en $V_6@BGDY$

Se observa que la energía de adsorción que caracteriza al sistema donde se ha realizado el estudio de la adsorción disociada es mucho mayor $E_{ads}(H_2) = 2,379 eV$ que la energía de adsorción asociada a la adsorción molecular $E_{ads}(H_2) = 0,8948 eV$. La contribución de la dispersión a la energía de adsorción es de $E_{disp} = 0,084 \text{ eV}$, lo que equivale al 3,526 %.

4.1.2. Densidad electrónica

Para analizar cómo afecta la adsorción de hidrógeno al sistema, se va a utilizar la densidad electrónica. La densidad electrónica se define como la distribución espacial de los electrones en un material o en una molécula y nos va a ayudar a saber cómo los electrones se distribuyen entre los átomos de vanadio que actúan como adsorbente y los átomos de hidrógeno, elemento que está siendo adsorbido.

Conocer dicha distribución nos va a permitir conocer la intensidad y el tipo de adsorción que ha tenido lugar. Lo que tiene interés es la diferencia entre la densidad del sistema con el hidrógeno adsorbido y la suma de las densidades del adsorbente ($V_6@BGDY$) y de la molécula H_2 libre por separado, ya que proporciona información sobre la interacción, y se define como:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho[V_6@BGDY + H_2](\vec{r}) - \rho[V_6@BGDY](\vec{r}) - \rho[H_2](\vec{r}) \quad (16)$$

Esta ecuación se puede generalizar para n moléculas de hidrógeno y tiene la forma:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho[V_6@BGDY + (n)H_2](\vec{r}) - \rho[V_6@BGDY](\vec{r}) - \rho[(n)H_2](\vec{r}) \quad (17)$$

El significado físico de esta magnitud es la redistribución de densidad electrónica que tiene lugar al formarse el enlace entre el sustrato y la molécula adsorbida.

Para representar la redistribución de densidad electrónica del sistema, se va a utilizar el software VESTA. En función del tipo de adsorción que tenga lugar, se va a usar un valor de isosuperficie de delta de rho constante diferente. Para el caso de la adsorción molecular se va a utilizar un valor de $0,007 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ y para el caso de la adsorción disociada un valor de $0,008 \text{ eV}/\text{\AA}^3$. Es necesario definir un valor de isosuperficie diferente para cada tipo de adsorción, porque al ser el enlace del caso disociado más fuerte, la diferencia de densidad electrónica es mayor que en el caso molecular, donde el enlace es más débil.

Las isosuperficies representarán en una escala de color en la que el amarillo indica un incremento en la densidad, mientras que el azul representa una disminución en la densidad.

Analizaremos primero la adsorción molecular de la primera molécula de hidrógeno, representada en [Figura 9](#).

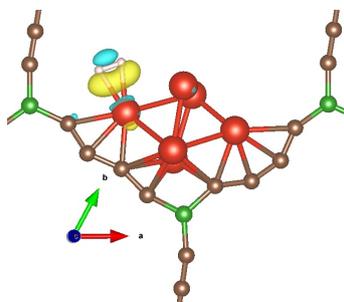


Figura 9: Diferencia densidad electrónica primera molécula (adsorción molecular) [$0,007 \text{ eV}/\text{\AA}^3$]

La molécula adsorbida en la posición V(4), presenta un enlace altamente polarizado, ya que se produce polarización de la carga electrónica entre el átomo de vanadio y la molécula de hidrógeno, creando una distribución desigual de densidad electrónica alrededor de los átomos involucrados en el enlace, polarizándolo, como se puede apreciar en [Figura 9](#).

En el caso de la adsorción disociada, [Figura 10](#), se observa que los átomos de hidrógeno se sitúan en una región donde hay un incremento de la densidad electrónica, representada por una nube amarilla. Los electrones son aportados por los átomos de vanadio, principalmente por V(3) y V(1), los cuales están rodeados por una nube azul que indica la pérdida de carga hacia el sistema. Este tipo de enlace, caracterizado por la transferencia de carga desde el vanadio al hidrógeno, se conoce como enlace de tipo hidruro.

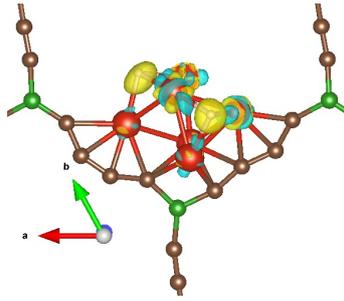


Figura 10: Diferencia densidad electrónica primera molécula (adsorción disociada) [0,008 eV/Å³] vista desde abajo

4.1.3. Densidad de estados

La densidad de estados electrónicos "DOS" da cuenta del llenado de los distintos niveles energéticos del sistema. Se van a visualizar con el software xmgrace, en función de la energía, definiendo el origen de energías en el nivel de Fermi. Los valores correspondientes a spin up se presentan con una densidad de estados positiva, mientras que aquellos que corresponden a spin down aparecen con densidad negativa. El parámetro que cuantiza la diferencia entre el número de electrones con espín up y el de espín down es el momento magnético total del sistema, μ , que se da en unidades de μ_B /celda.

Además, sobre las representaciones de las densidades de estados totales hemos añadido también la proyección de estas densidades por una parte sobre el vanadio y por otra, sobre el hidrógeno, que son las que aparecen con el área rellena como se puede apreciar en [Figura 11](#). Así podemos conocer cuánto contribuye cada tipo de átomo sobre la densidad total, analizando el área bajo la curva de esta proyección con respecto a la densidad total. Antes de empezar a analizar las DOS referentes a la adsorción, es necesario establecer como referencia la gráfica de la densidad de estados del sistema previo a la adsorción de hidrógeno, es decir, $V_6@BGDY$.

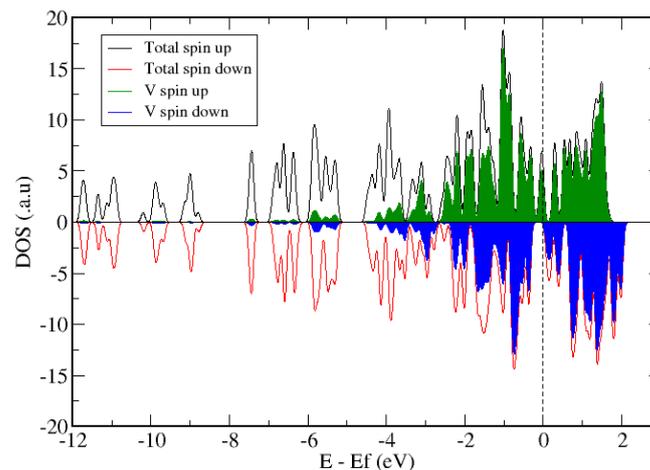


Figura 11: Densidad de estados de $V_6@BGDY$ $\mu=2\mu_B$

En [Figura 11](#) podemos identificar dos zonas separadas por el nivel de Fermi, zona límite entre los estados ocupados y los desocupados a temperatura cero, en este sistema los estados en el

entorno del nivel de Fermi son propios del V_6 . La banda de conducción se encuentra por encima del nivel de Fermi. En cambio, la banda de valencia es una región por debajo del nivel de Fermi donde los estados están ocupados por electrones.

Primero se analizará la adsorción molecular, en el gráfico correspondiente de la [Figura 12](#), se observa un estado a -8 eV, que corresponde al nivel de hidrógeno molecular. Al comparar la posición de los -8 eV con la del gráfico del sistema previo sin hidrógeno, [Figura 11](#), se puede identificar que este nivel aparece en una región de energía donde no había previamente estados de la lámina con V_6 en la densidad de estados.

Es decir, el nivel de hidrógeno molecular tiene lugar en una región donde no hay contribuciones de vanadio, situándose por debajo de los niveles de vanadio y entre los niveles de la lámina.

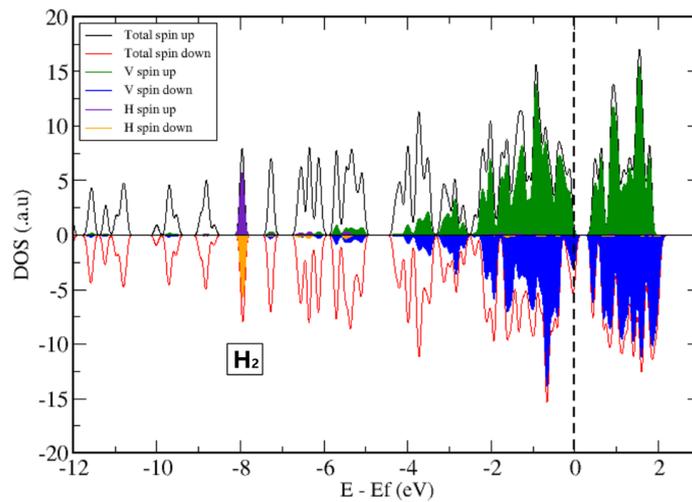


Figura 12: Densidad de estados de la primera molécula (adsorción molecular) $\mu=2\mu_B$

En el caso de la adsorción disociativa la (DOS) se muestra en la [Figura 13](#).

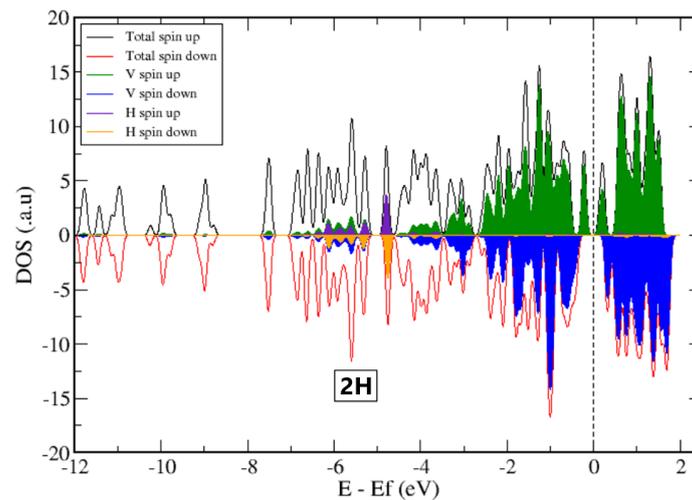


Figura 13: Densidad de estados de la primera molécula (adsorción disociada) $\mu=2\mu_B$

En [Figura 13](#) se observa que aparece un nivel asociado principalmente al hidrógeno atómico en la región de $-4,8$ eV y se ve la hibridación del hidrógeno con los niveles más profundos del V_6 en la región entre -8 y $-5,2$ eV.

Al comparar con el sistema previo sin hidrógeno, [Figura 11](#), se puede observar que los estados de H superpuestos con los de V se ven en [Figura 13](#), en la [Figura 11](#) no hay estados de V en esa energía.

4.2. Adsorción de dos moléculas de hidrógeno

La energía de adsorción molecular de la primera molécula es de 0,895 eV y la energía de adsorción para el caso disociado es de 2,379 eV. Por tanto, la configuración más estable corresponde con la adsorción disociada, donde un átomo se coloca en la cara 123 y el otro en la cara 146. Partiendo de esa configuración ahora, se va a analizar cómo se comporta el sistema al añadir la segunda molécula de hidrógeno.

4.2.1. Propiedades relevantes de la adsorción

La adsorción molecular de la segunda molécula puede tener lugar igual que, en el caso de la primera molécula, "on top" de los seis átomos de vanadio que forman el clúster.

Se han realizado las configuraciones "on top" correspondientes a los 6 átomos que forman el clúster, tras realizar una relajación total de la estructura atómica del sistema, se ha obtenido que la configuración final con mayor energía, la más estable, corresponde con el hidrógeno "on top" de V(4), que es el mismo átomo de vanadio sobre el que se adsorbe la molécula de H_2 sobre el V_6 limpio, sin hidrógeno adsorbido previamente, como se puede ver en [Figura 14](#).

Por ello, se puede deducir que el V(4), es el más reactivo de todos los que forman el clúster en la adsorción molecular.

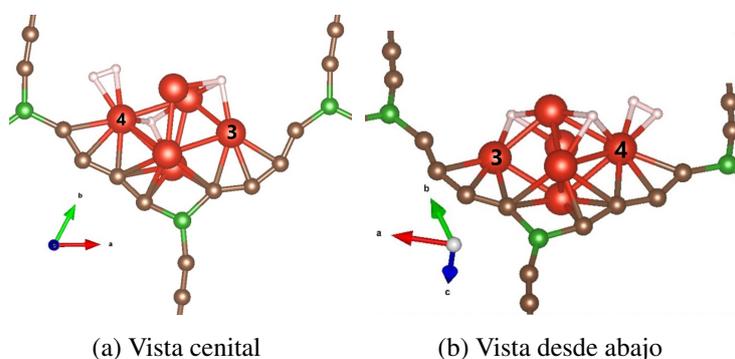


Figura 14: Adsorción molecular de la segunda molécula de hidrógeno

Se observa que el clúster comienza a modificar su geometría. Por ejemplo, el átomo de vanadio identificado como V(3) ha cambiado su posición, desplazándose hacia la izquierda. Debido a este desplazamiento, se ha producido la ruptura de un enlace entre carbono y vanadio (C-V).

Los parámetros que caracterizan esta configuración son:

$V_6@BGDY + 2H + 1H_2(\text{molecular})$			
$E_{ads}(H_2)[eV]$	$\%E_{disp}$	$d(V-H)[\text{\AA}]$	$d(H-H)[\text{\AA}]$
0,591	18,735 %	1,831	0,8455

Tabla 3: Energética y parámetros estructurales de la adsorción de dos moléculas de H_2 (primera disociada, segunda molecular) en $V_6@BGDY$

Al comparar estos datos con los obtenidos para la adsorción molecular de la primera molécula de hidrógeno, se observa una disminución tanto en la distancia entre los átomos de hidrógeno como en la energía de adsorción. Esto indica que, en este caso, la molécula de hidrógeno está menos activada y el enlace es menos activo en comparación con el caso anterior. La contribución de la dispersión a la energía de adsorción es de $E_{disp}=0,111$ eV, lo que equivale al 18,735 %.

Respecto a la adsorción disociada de la segunda molécula, se realizaron simulaciones colocando los átomos de hidrógeno en las caras libres y en las aristas 16 y 25, ya que los datos obtenidos para la primera molécula disociada indican que estos son los sitios más reactivos del sistema. Se analizaron 15 configuraciones iniciales diferentes, incluyendo combinaciones cara-cara y cara-arista.

Cada configuración inicial fue sometida a un proceso de relajación atómica, determinándose que la configuración más estable es aquella en la que un átomo de hidrógeno se ubica en la cara 124 y el otro átomo de hidrógeno en la cara 235.

Al adsorber la segunda molécula, los átomos del clúster se han reconfigurado, generando un enlace entre V(4) y V(5) que no existía en la configuración previa.

Esta configuración final se muestra en la [Figura 15](#).

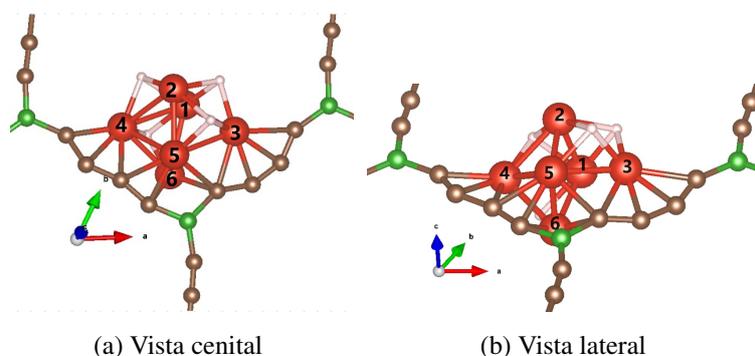


Figura 15: Adsorción disociada de la segunda molécula de hidrógeno

Los parámetros característicos de este sistema serán:

$V_6@BGDY + 4H$ (disociado)		
$E_{ads}(H_2)[eV]$	$\%E_{disp}$	$d(V-H)[\text{\AA}]$
2,000	4,338 %	1,957

Tabla 4: Energética y parámetros estructurales de la adsorción de dos moléculas de H_2 (primera y segunda disociadas) en $V_6@BGDY$

Se observa que la energía de adsorción en el sistema con adsorción disociada $E_{ads}(H_2) = 2,000$ eV es significativamente mayor que la energía de adsorción asociada a la adsorción mo-

lecular $E_{ads}(H_2) = 0,591$ eV. La contribución de la dispersión a la energía de adsorción es de $E_{disp}=0,087$ eV, lo que equivale al 4,338 %.

4.2.2. Densidad electrónica

La diferencia de densidades electrónicas asociada a la configuración más estable de una molécula disociada y la segunda molecular viene representada en [Figura 16](#). Al igual que en el caso de la primera molécula, el enlace entre la molécula de hidrógeno y el átomo de vanadio V(4) presenta polarización. Esto queda reflejado en las nubes de diferencia de densidad de carga, con disminución y aumento de densidad electrónica en la parte exterior de la molécula y en la zona del enlace, respectivamente. Cabe destacar que, al agregar la segunda molécula en forma molecular al sistema, no altera las zonas de diferencia de densidad de carga correspondiente a la primera molécula disociada adsorbida.

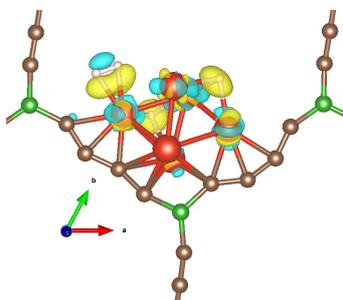


Figura 16: Diferencia densidad electrónica primera molécula disociada, segunda molecular [0,007 eV/Å³]

En el caso de adsorción de la segunda molécula también disociada, se observa que los átomos de hidrógeno se sitúan en una región donde hay un incremento de densidad electrónica, representada por una nube amarilla. Los electrones son aportados por los átomos de vanadio, principalmente por V(1), V(2), V(3), y V(4) los cuales están rodeados por una nube de carga, indicando la pérdida de carga hacia el sistema, este comportamiento corresponde con un enlace de tipo hidruro. Este tipo de enlace, caracterizado por la transferencia de carga desde el vanadio al hidrógeno, se conoce como enlace de tipo hidruro. Cabe destacar que, al agregar la segunda molécula en forma disociada al sistema, no altera las zonas de diferencia de densidad de carga correspondiente a la primera molécula disociada adsorbida.

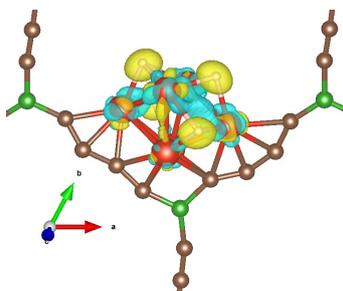


Figura 17: Diferencia densidad electrónica primera y segunda moléculas disociadas (adsorción disociada) [0,008 eV/Å³]

4.2.3. Densidad de estados

En primer lugar, se va a analizar la densidad de estados con la primera molécula en forma disociada y la segunda en forma molecular [Figura 18](#).

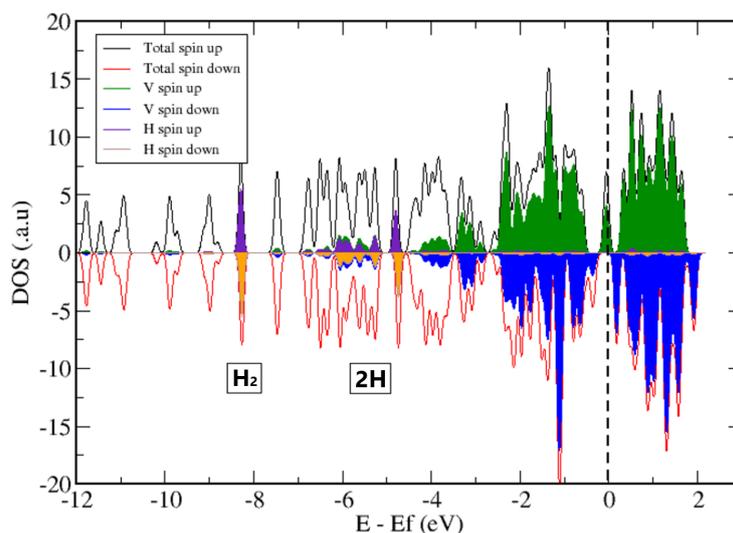


Figura 18: Densidad de estados primera disociada, segunda molecular $\mu=2\mu_B$

En esta gráfica se distinguen dos regiones: la primera (2H) corresponde a la densidad de estados de la primera molécula disociada, la cual se encuentra en el rango de -8 a -4.5 eV, similar al caso en el que sólo se adsorbe una molécula disociada y la segunda (H_2) a la densidad de estados de la segunda molécula en forma molecular. Al igual que en la [Figura 12](#), de la densidad de estados del H_2 molecular, el pico se localiza en la zona de -8 eV, donde no hay estados de la lámina.

Para el caso de la adsorción disociada para la segunda molécula [Figura 19](#).

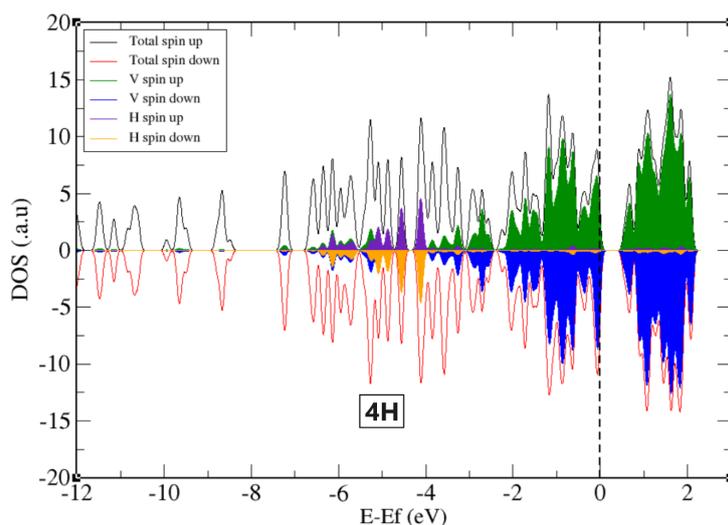


Figura 19: Densidad de estados primera y segunda disociada $\mu=2\mu_B$

La hibridación de los estados electrónicos del hidrógeno y del vanadio abarca un rango de energía de -4 a -6 eV. La región espacial correspondiente a la proyección de los átomos de hidrógeno es mayor en comparación con la observada en la primera molécula disociada [Figura 13](#). Sin

embargo, de manera similar, se observan zonas con proyección simultánea de vanadio e hidrógeno debido a la hibridación de los niveles del hidrógeno con los del clúster de vanadio.

4.3. Adsorción de tres moléculas de hidrógeno

La energía de adsorción molecular de la segunda molécula es de 0,591 eV, mientras que la energía de adsorción disociada es de 2,000 eV. Por tanto, la configuración más estable corresponde con la adsorción de la segunda disociada, donde un átomo se coloca en la cara 124 y el otro en la cara 235. A partir de esta configuración, se va a analizar el comportamiento del sistema al incorporar la tercera molécula de hidrógeno

4.3.1. Propiedades relevantes de la adsorción

La adsorción molecular de la tercera molécula puede tener lugar de manera similar a los casos anteriores, sobre los seis átomos de vanadio que forman el clúster. Se han considerado configuraciones "on top" para los seis átomos del clúster, y después de realizar una relajación completa de la estructura atómica del sistema, se determinó que la configuración final más estable corresponde al hidrógeno "on top" del átomo V(1). Es importante señalar que el sitio de adsorción del átomo para la tercera molécula, en su forma molecular, difiere del sitio de adsorción correspondiente para el caso de la primera y segunda molécula, estudiados anteriormente, donde la configuración más estable era "on top" del átomo V(4).

Como se observa en la [Figura 20](#), la adsorción de la molécula no induce cambios, por lo que el clúster conserva tanto su forma original como los enlaces vanadio-carbono, vanadio-vanadio y vanadio-hidrógeno (correspondientes a la primera y segunda moléculas disociadas adsorbidas previamente).

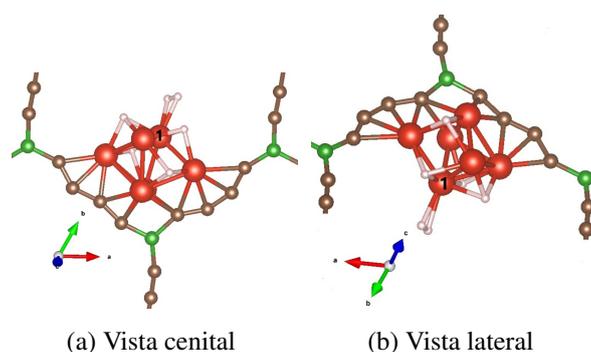


Figura 20: Adsorción molecular de la tercera molécula de hidrógeno

Los parámetros característicos del sistema son:

$V_6@BGDY + 4H + 1H_2$ (molecular)			
$E_{ads}(H_2)[eV]$	$\%E_{disp}$	$d(V-H)[\text{Å}]$	$d(H-H)[\text{Å}]$
0,449	34,978 %	2,017	0,7842

Tabla 5: Energética y parámetros estructurales de la adsorción de tres moléculas de H_2 (primera y segunda disociadas y tercera molecular) en $V_6@BGDY$

Al comparar estos datos con los obtenidos para la adsorción molecular de la primera y segunda molécula de hidrógeno, se observa una disminución tanto en la distancia entre los átomos de hidrógeno como en la energía de adsorción, lo que implica que este enlace es el menos activo de los tres. La contribución de la dispersión a la energía de adsorción es de $E_{disp}=0,157$ eV, lo que equivale al 34,978 %.

Respecto a la adsorción disociada de la tercera molécula, se realizaron simulaciones, colocando los átomos en las caras libres y aristas, basadas en la reactividad observada con las dos primeras moléculas disociadas. Se analizaron 10 configuraciones iniciales, incluyendo combinaciones cara-cara y cara-arista. Se determinó que la configuración más estable tiene un átomo de hidrógeno en la cara 136 y el otro en la cara 245, como se puede ver en [Figura 21](#).

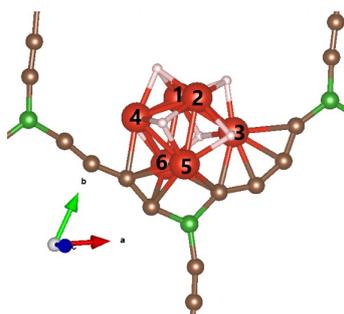


Figura 21: Adsorción disociada de la tercera molécula de hidrógeno

Al adsorber la tercera molécula, los átomos del clúster se han reconfigurado, provocando la ruptura de los enlaces entre el átomo V(4) y los átomos de carbono del sistema, que sí existían en la configuración anterior. Sus parámetros característicos son:

$V_6@BGDY + 6H$ (disociado)		
$E_{ads}(H_2)[eV]$	$\%E_{disp}$	$d(V - H)[\text{Å}]$
1,312	13,336 %	2,104

Tabla 6: Energética y parámetros estructurales de la adsorción de tres moléculas de H_2 (primera, segunda y tercera disociadas) en $V_6@BGDY$

Se observa que la energía de adsorción en el sistema con adsorción disociada $E_{ads}(H_2) = 1,312$ eV es significativamente mayor que la energía de adsorción asociada a la adsorción molecular $E_{ads}(H_2) = 0,449$ eV. Aunque menor en comparación con la energía de adsorción de hidrógeno disociada de las dos primeras moléculas, el sistema se vuelve menos reactivo a medida que adsorbe moléculas de hidrógeno, aún así las energías de adsorción siguen siendo considerables. La contribución de la dispersión a la energía de adsorción es de $E_{disp}=0,175$ eV, lo que equivale al 13,336 %.

4.3.2. Densidad electrónica

Para el caso de la tercera molécula adsorbida en forma molecular se puede ver en [Figura 23a](#)

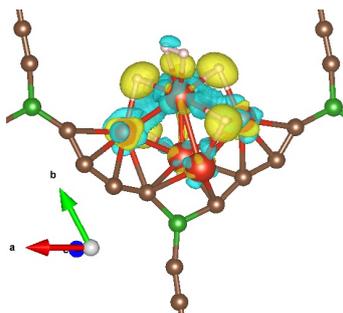


Figura 22: Diferencia densidad electrónica primera y segunda disociadas y tercera molecular (adsorción molecular)[0,007 eV/Å³]

La molécula adsorbida en la posición V(1), presenta un enlace altamente polarizado, ya que se produce polarización de la carga electrónica entre el átomo de vanadio y la molécula de hidrógeno, creando una distribución desigual de densidad electrónica alrededor de los átomos involucrados en el enlace, polarizándolo, como se puede apreciar en [Figura 23a](#). Cabe destacar que, al agregar la tercera molécula en forma molecular al sistema, no altera las zonas de diferencia de densidad de carga correspondiente a la primera y segunda molécula adsorbidas previamente en forma disociada.

Y en el caso de adsorción disociativa, se observa que los átomos de hidrógeno se sitúan en una región donde hay un incremento de la densidad electrónica, representada por una nube amarilla. Los electrones son aportados por el vanadio, en concreto, por los átomos V(1), V(2), V(3), y V(4), los cuales están rodeados por una nube de carga azul, indicando la pérdida de carga hacia el sistema. Este enlace, definido por la transferencia de carga del vanadio al hidrógeno, se conoce como un enlace hidruro, como se puede ver en [Figura 23](#).

Cabe destacar que, al agregar la tercera molécula en forma disociada al sistema, no altera las zonas de diferencia de densidad de carga correspondiente a la primera y segunda molécula adsorbidas previamente en forma disociada.

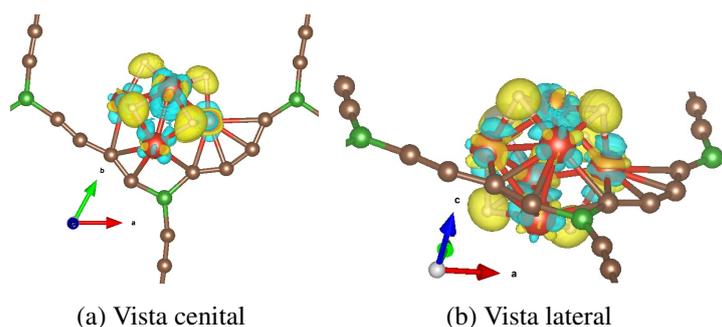


Figura 23: Diferencia densidad electrónica primera, segunda y tercera moléculas disociadas (adsorción disociada) [0,008 eV/Å³]

4.3.3. Densidad de estados

Primero se va a analizar la densidad de estados con la primera y la segunda molécula en forma disociada y la tercera en forma molecular, [Figura 24](#).

En esta gráfica se diferencian dos regiones, la primera (4H) que representa la densidad de estados asociados con las dos moléculas de hidrógeno disociadas. Esta región abarca el rango de energías de -4 a -6 eV y por otro lado; tenemos (H_2) que representa la densidad de estados de la tercera molécula en forma molecular.

Hay que destacar que el pico que representa la densidad de estados molecular, se ubica en -8 eV, [Figura 24](#), al igual que en [Figura 18](#) y [Figura 12](#).

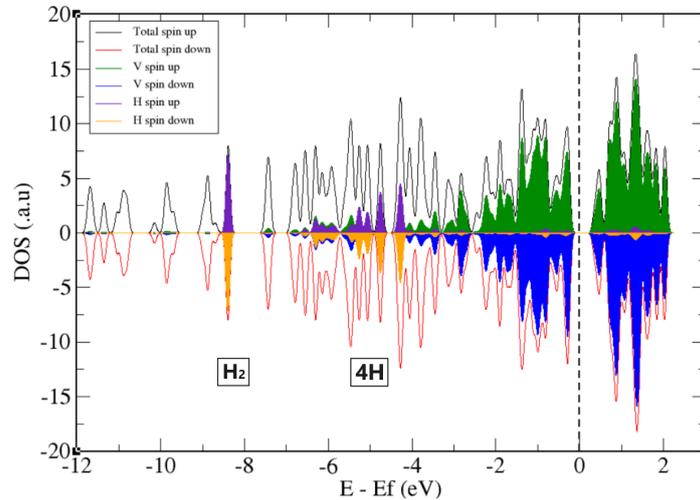


Figura 24: Densidad de estados primera y segunda moléculas disociadas y tercera molecular (adsorción molecular) $\mu=0\mu_B$

Para el caso de la adsorción disociada para la tercera molécula [Figura 25](#).

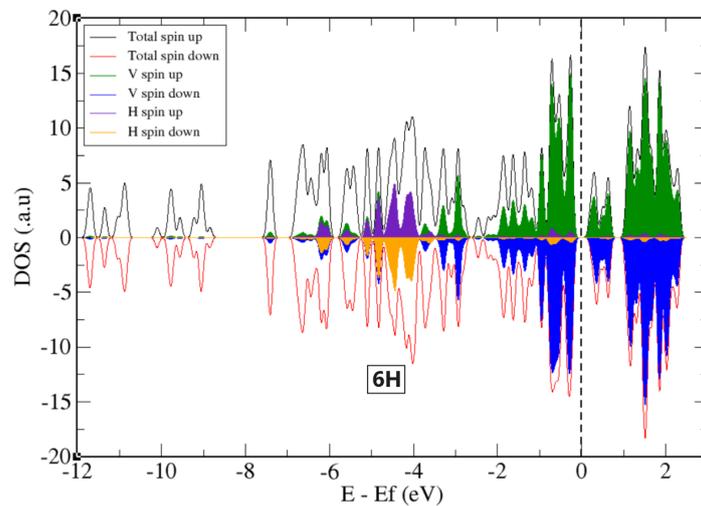


Figura 25: Densidad de estados primera, segunda y tercera moléculas disociadas (adsorción disociada) $\mu=0\mu_B$

Se observa que el área ocupada por la proyección de los átomos de hidrógeno es mayor que en los dos casos anteriores [Figura 19](#) y [Figura 13](#). Sin embargo, de manera similar, se observan zonas con proyección simultánea de vanadio e hidrógeno debido a la hibridación del hidrógeno en un rango energético desde -6 eV hasta -4 eV.

4.4. Adsorción de cuatro moléculas de hidrógeno

La energía de adsorción molecular de la tercera molécula es de 0,499 eV, mientras que la energía de adsorción disociada es de 1,312 eV. Por tanto, la configuración más estable es la correspondiente al caso disociado, donde un átomo se coloca en la cara 136 y el otro en la cara 245.

A partir de esta configuración, se va a analizar el comportamiento del sistema al incorporar la cuarta molécula de hidrógeno.

4.4.1. Propiedades relevantes de la adsorción

La adsorción molecular de la cuarta molécula puede tener lugar, "on top" de los 6 átomos que forman el clúster, tras realizar una relajación total de la estructura atómica del sistema, se ha obtenido que la configuración final con mayor energía, con el hidrógeno "on top" de V(6), como se puede ver en [Figura 26](#).

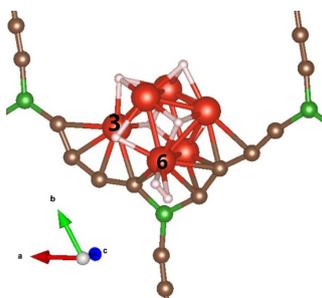


Figura 26: Adsorción molecular de la cuarta molécula de hidrógeno

Se observa que el clúster modifica su geometría. Por ejemplo, el átomo de vanadio identificado como V(3) ha cambiado su posición, desplazándose hacia la izquierda. Sin embargo, los átomos de hidrógeno resultantes de la adsorción disociada de las tres moléculas anteriores no modifican su posición.

Los parámetros que caracterizan al sistema son:

$V_6@BGDY + 6H + 1H_2$ (molecular)			
$E_{ads}(H_2)[eV]$	$\%E_{disp}$	$d(V-H)[\text{Å}]$	$d(H-H)[\text{Å}]$
0,459	17,381 %	1,986	0,7861

Tabla 7: Energética y parámetros estructurales de la adsorción de cuatro moléculas de H_2 (primera, segunda y tercera disociadas y cuarta molecular) en $V_6@BGDY$

Al comparar estos datos con los obtenidos para las adsorciones moleculares anteriores, se observa una disminución tanto en la distancia entre los átomos de hidrógeno, acercándose al valor de la molécula de hidrógeno libre, como en la energía de adsorción, lo que implica que este enlace es el menos activo de los cuatro.

La contribución de la dispersión a la energía de adsorción es de $E_{disp}=0,079$ eV, lo que equivale al 17,381 %.

Respecto a la adsorción de la cuarta molécula en forma disociada, en este caso ya no quedan caras libres; por ello, se han realizado 27 configuraciones iniciales diferentes, asociadas a las posibles combinaciones arista-arista.

La configuración más estable es la que se representa en la [Figura 27](#)

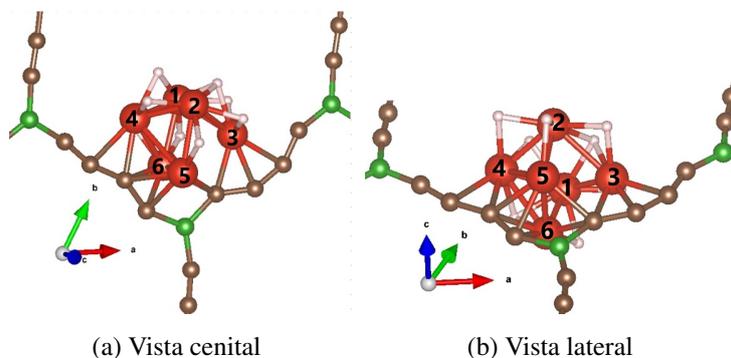


Figura 27: Adsorción disociada de la cuarta molécula de hidrógeno

El clúster ha sufrido una modificación significativa con el aumento del número de hidrógenos adsorbidos, reduciendo el número de caras libres. Con la adsorción de la cuarta molécula de hidrógeno, las caras libres se agotaron y algunos hidrógenos migraron a las aristas, como el hidrógeno de la cara 245 que se movió a la arista 24.

Esto permite la adsorción adicional de hidrógeno en forma disociada, lo que altera la disposición de los átomos de hidrógeno y la geometría del sistema. Como consecuencia, se ha observado la ruptura del enlace entre el átomo de vanadio V(3) y el átomo de carbono adyacente, así como la ruptura de los enlaces vanadio-vanadio V(3)-V(5).

Sus parámetros característicos son:

$V_6@BGDY + 8H$ (disociada)		
$E_{ads}(H_2)[eV]$	$\%E_{disp}$	$d(V-H)[\text{Å}]$
0,5126	22,023 %	1,841

Tabla 8: Energética y parámetros estructurales de la adsorción de cuatro moléculas de H_2 (primera, segunda tercera y cuarta disociadas) en $V_6@BGDY$

Se observa que la energía de adsorción disociada $E_{ads}(H_2) = 0,5126$ eV es mayor que la energía de adsorción asociada a la adsorción molecular $E_{ads}(H_2) = 0,459$ eV. La contribución de la dispersión a la energía de adsorción es de $E_{disp}=0,113$ eV, lo que equivale al 22,023 %.

4.4.2. Densidad electrónica

Para el caso disociado, ver [Figura 28](#), las diferencias densidades electrónicas obtenidas vuelven a indicar que el caso de la adsorción molecular, la molécula adsorbida en la posición V(6), presenta un enlace altamente polarizado, ya que se produce un polarización de la carga electrónica entre el átomo de vanadio y la molécula de hidrógeno, creando una distribución desigual de densidad electrónica alrededor de los átomos involucrados en el enlace, polarizándolo, como se puede apreciar en [Figura 28](#). Cabe destacar que, al agregar la cuarta molécula en forma molecular

al sistema, no altera las zonas de diferencia de densidad de carga correspondiente a la primera, segunda y tercera molécula adsorbidas previamente en forma disociada.

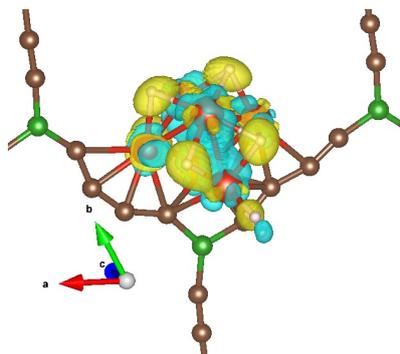


Figura 28: Diferencia densidad electrónica primera, segunda y tercera moléculas disociadas y cuarta molecular [0,007 eV/Å³]

Y en el caso de adsorción disociada, se observa que los átomos de hidrógeno se sitúan en una región donde hay un incremento de la densidad electrónica, representada por una nube amarilla. Los electrones son aportados por los átomos de vanadio, en concreto, por V(1), V(2), V(3), y V(4), estos átomos están rodeados por una nube azul, lo que sugiere una pérdida de carga hacia el sistema. Este tipo de enlace, donde se transfiere carga del vanadio al hidrógeno, se denomina enlace de tipo hidruro. representado en [Figura 29](#).

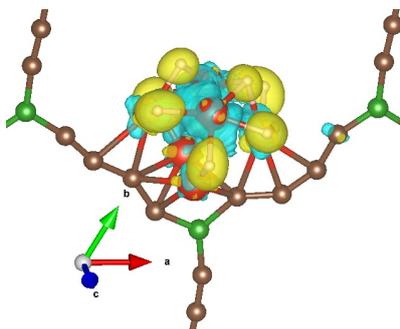


Figura 29: Diferencia densidad electrónica primera, segunda, tercera y cuarta moléculas disociadas (adsorción disociada) [0,008 eV/Å³]

Cabe destacar que, al agregar la cuarta molécula en forma disociada al sistema, no altera las zonas de diferencia de densidad de carga correspondiente a la primera, segunda y tercera molécula adsorbidas previamente en forma disociada.

4.4.3. Densidad de estados

Primero se va a analizar la densidad de estados con la primera, la segunda y la tercera molécula en forma disociada y la cuarta en forma molecular, [Figura 30](#).

En esta gráfica se diferencian dos regiones, la primera (6H) corresponde a las tres moléculas de hidrógeno disociadas, que se asocia al rango energético, que va desde -6 hasta -4 eV, y la otra (H_2), representa la densidad de estados de la adsorción molecular. Hay que destacar que el pico

que representa la densidad de estados molecular, se ubica en -8 eV, [Figura 30](#), al igual que en [Figura 24](#), [Figura 18](#) y [Figura 12](#).

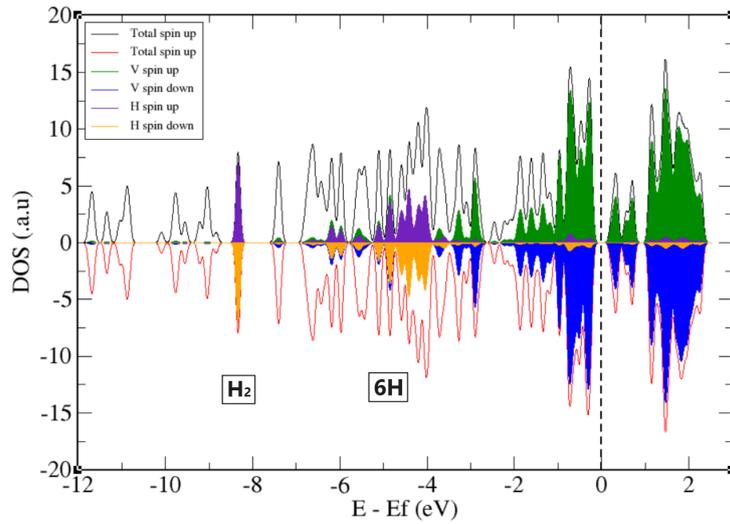


Figura 30: Densidad de estados primera, segunda, tercera moléculas disociadas y cuarta molecular (adsorción molecular) $\mu=0\mu_B$

Para el caso de la adsorción disociada, se puede ver en [Figura 31](#)

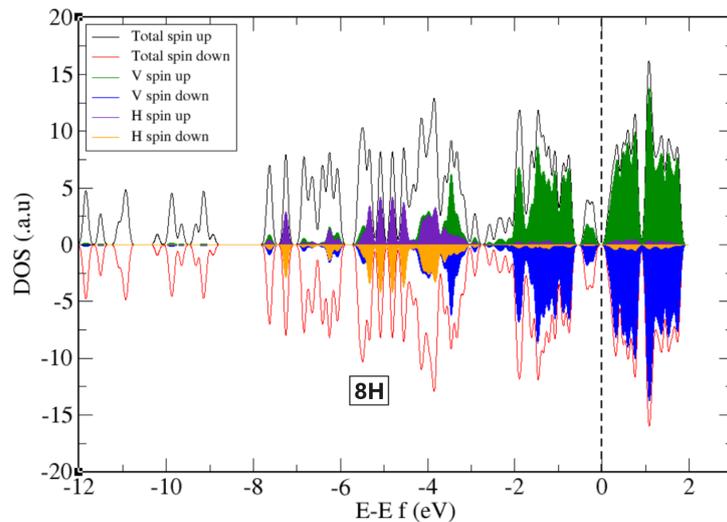


Figura 31: Densidad de estados primera, segunda, tercera y cuarta moléculas disociadas (adsorción disociada) $\mu=0\mu_B$

La hibridación entre los estados de vanadio e hidrógeno, tiene lugar entre -6 y -4 eV, es importante observar que el área ocupada por la proyección de los átomos de hidrógeno es mayor que en los tres casos anteriores [Figura 25](#), [Figura 19](#) y [Figura 13](#). Sin embargo, de manera similar, se observan zonas con proyección simultánea de vanadio e hidrógeno debido a la hibridación del hidrógeno con el vanadio. [Figura 31](#).

5. Conclusiones

Se ha investigado la adsorción de hidrógeno sobre láminas de BGDY dopadas con agregados de V_6 . El análisis del sistema $V_6@BGDY$ ha mostrado que presenta energías de adsorción entre moderadas y relativamente elevadas (0.5-2.3 eV), dependiendo el tipo de adsorción, molecular o disociado, lo que sugiere configuraciones altamente estables. Al comparar estos valores energéticos con estudios previos del grupo, se observa que la energía de adsorción de la primera molécula de hidrógeno en forma disociada en el sistema $V_6@BGDY + 2H$ es el doble que en el sistema $Pd_6@BGDY + 2H$ [10] y superior a la del sistema $V_6C_{60} + 2H$ [22]. Esto indica que $V_6@BGDY$ es un sistema muy activo frente al hidrógeno.

En cuanto a las formas de adsorción del hidrógeno, este puede presentarse tanto molecular como disociado, adsorbiéndose dos átomos de hidrógeno de forma independiente. Se ha encontrado que, en todos los casos estudiados, las energías de adsorción del hidrógeno son mayores para el hidrógeno disociado, lo que hace que la adsorción disociativa sea más favorable desde el punto de vista energético. Una mayor energía de adsorción implica una configuración del sistema más estable.

Además, se ha encontrado que la energía de dispersión E_{dis} es relativamente baja, aunque muestra un incremento durante el proceso de adsorción de H_2 en forma molecular.

Un parámetro adicional de interés es el momento magnético del sistema. Es notable que tras la adsorción de la tercera molécula, la magnetización total del sistema cambia de $\mu = 2\mu_B$ a $\mu = 0\mu_B$. Este cambio de un momento magnético inicialmente ordenado a uno no magnético en un sistema nano puede indicar la apertura de un gap en el nivel de Fermi. Este fenómeno sugiere que ha ocurrido una reestructuración electrónica significativa en el sistema.

La adición de hidrógeno, tanto en su forma molecular como disociada, no altera significativamente la geometría de las configuraciones estables del sistema. A partir de la adsorción de la cuarta molécula de hidrógeno, especialmente en su forma disociada, el clúster experimenta una modificación notable. Algunos átomos situados en las caras del clúster se desplazan hacia las aristas para acomodar la cuarta molécula, evidenciando una reestructuración para mantener la estabilidad del sistema.

Para que un sistema sea considerado un buen material para almacenar hidrógeno, debe ser capaz de adsorber al menos un 6 % en masa de hidrógeno. En este estudio, se ha logrado la adsorción de hasta la cuarta molécula, lo que representa aproximadamente un 1,7 % en masa de hidrógeno. A pesar de esto, el sistema muestra un gran potencial. Según los datos obtenidos y el comportamiento observado, es probable que el sistema pueda adsorber al menos una molécula más en forma disociada y otras 2 o 3 en forma molecular, ya que según los datos obtenidos en la adsorción "on top" los vanadios V(4) y V(6) son bastante reactivos, hay que tener en cuenta que las primeras moléculas que se adsorben con las energías más altas, requerirían de temperaturas elevadas para ser liberadas para su uso posterior

En conclusión, el vanadio se presenta como un candidato idóneo para dopar materiales porosos de carbono como BGDY, favoreciendo así la adsorción de hidrógeno y su almacenamiento. Resolver el problema del almacenamiento de hidrógeno es de vital importancia para contribuir hacia un sistema energético sostenible y reducir la contaminación. Las nanopartículas de vanadio,

tienen una notable capacidad para adsorber hidrógeno, tanto en forma disociada como molecular, posicionándose como una solución prometedora en el ámbito del almacenamiento de energía.

Durante la realización de estudio, he podido aplicar y ampliar los conocimientos adquiridos a lo largo de la carrera. Aspectos fundamentales de asignaturas como Física Computacional, Física del Estado Sólido, Física Cuántica y Mecánica Cuántica han sido esenciales para abordar el estudio de materiales en el contexto de la energía del hidrógeno. La utilización de herramientas computacionales avanzadas como Quantum ESPRESSO la aplicación de la metodología DFT (Teoría del Funcional de la Densidad) han permitido no solo profundizar en la comprensión teórica, sino también en la capacidad para realizar cálculos precisos e interpretar los resultados obtenidos aplicables a sistemas nanoestructurados lo que ha enriquecido mi formación académica.

6. Bibliografía

- [1] George W. Crabtree, Mildred S. Dresselhaus, and Michelle V. Buchanan, *Physics Today* 57, 12, 39 (2004); doi: 10.1063/1.1878333
- [2] B. D. Adams and A. Chen. The role of palladium in a hydrogen economy. *Materials Today*. V14, 282-289 (2011).
- [3] J. Chi, H. Yu, Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production, *Chin. J. Catal.* 39 (2018) 390–394,
- [4] P. Jena. Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future. *J. Phys. Chem. C*2, 206211 (2011).
- [5] A. Zuttel. Materials for hydrogen storage. *Materials today*. Vol 6, 24-33 (2003).
- [6] M. Jia, J. Vanbuel, P. Ferrari, W. Schölkopf, A. Fielicke, M.T. Nguyen, E. Janssens, Hydrogen adsorption and dissociation on Al_nRh₂₊ (n = 1 to 9) clusters: steric and coordination effects, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 7624–7633.
- [7] Gao, X.; Liu, H.; Wang, D.; Zhang, J. Graphdiyne: synthesis, properties, and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2019, 48, 908/936.
- [8] I. Cabria, M.J. López, J.A. Alonso . Simulation of the hydrogen storage in nanoporous carbons with different pore shapes. *ScienceDirect*. Vol 36, 10748-10759 (2011).
- [9] 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.
- [10] Germán, E., Alvarez-Yenes, A., Alonso, J. A., López, M. J. (2021). Adsorption of transition metal clusters on Boron-graphdiyne. *Applied Surface Science* 548 (2021) 149270.
- [11] H. Grönbeck, A. Rosen, Geometric and electronic properties of small vanadium clusters: a density functional study, *J. Chem. Phys.* 107 (1997)
- [12] G. Wu, M. Yang, X. Guo, J. Wang, Comparative DFT study of N₂ and NO adsorption on vanadium clusters V_n (n = 2–13), *J. Comput. Chem.* 33 (2012)
- [13] E.M. Spain, M.D. Morse, Bond strengths of transition-metal dimers: titaniumvanadium

(TiV), vanadium dimer, titanium-cobalt (TiCo), and vanadium-nickel (VNi), *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 2479-2486.

[14] W. A. de Heer. *The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models.* The American Physical Society. Vol 65, 611-615 (1993).

[15] German, E., Sandoval, J., Recio, A., Seif, A., Alonso, J. A., López, M. J. (2023). Supported metal nanohydrides for hydrogen storage. *Chem. Mater.* 2023, 35, 1134-1147.

[16] Sholl, D. S., & Steckel, J. A. (2013). *Density Functional Theory: A Practical Introduction.* Wiley.

[17] R.E. Ambrusi, C.R. Luna, A. Juan, M.E. Pronsato, DFT study of Rh-decorated pristine, B-doped and vacancy defected graphene for hydrogen adsorption, *RSC Adv.* 6 (2016) 83926–83941

[18] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe. *Quantum Mechanics.* Wiley-Interscience (1977).

[19] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics.* Philadelphia: Saunders College (1976).

[20] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 1965, 140, A1133A1138

[21] QUANTUM ESPRESSO, página web <https://www.quantum-espresso.org/>.

[22] Germán, E., Alonso, J. A., Janssens, E., López, M. J. (2021). C60Con complexes as hydrogen adsorbing materials. *International journal of hydrogen energy* 46 (2021) 20594-20606

Apéndice: Configuraciones estudiadas en el trabajo

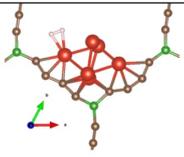
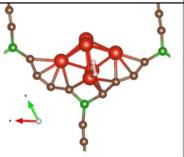
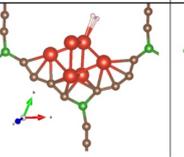
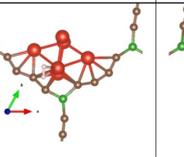
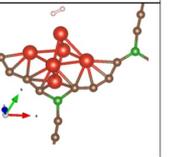
PRIMERA MOLÉCULA EN FORMA MOLECULAR (ON TOP) (E_{Ads} [eV])				
4 VTOP	6 VTOP	1 VTOP	5 VTOP	2 VTOP
				
0,895 eV	0,469 eV	0,379 eV	0,341 eV	0,075 eV

Figura 32: Adsorción molecular de la primera molécula de hidrógeno

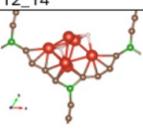
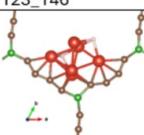
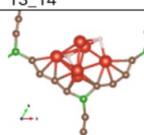
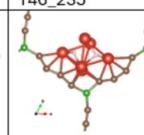
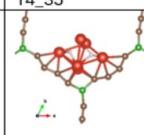
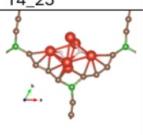
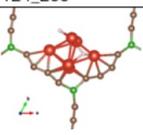
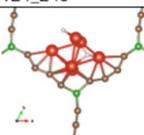
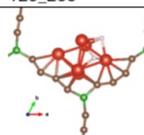
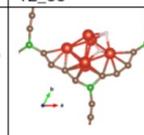
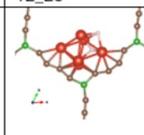
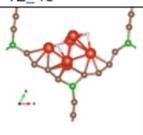
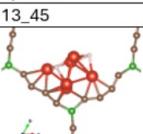
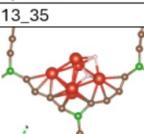
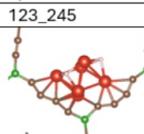
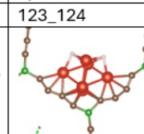
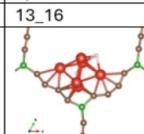
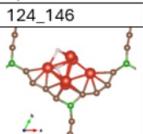
PRIMERA MOLÉCULA DISOCIADA (E_{Ads} [eV])					
12_14	123_146	13_14	146_235	14_35	14_25
					
3,379 eV	2,377 eV	2,375 eV	2,328 eV	2,328 eV	2,320 eV
124_235	124_245	123_235	12_35	12_25	12_45
					
2,187 eV	2,187 eV	2,155 eV	2,154 eV	2,149 eV	2,148 eV
13_45	13_35	123_245	123_124	13_16	124_146
					
2,144 eV	2,138 eV	2,136 eV	2,135 eV	2,125 eV	2,088 eV

Figura 33: Tabla 1: Adsorción disociada de la primera molécula de hidrógeno

PRIMERA MOLÉCULA DISOCIADA (E_{Ads} [eV])					
123_136	12_13	235_245	12_16	146_245	35_45
2,049 eV	2,046 eV	2,013 eV	2,001 eV	1,958 eV	1,955 eV
25_35	25_45	13_25	124_136	136_146	14_45
1,955 eV	1,936 eV	1,878 eV	1,874 eV	1,866 eV	1,827 eV
16_25	16_45	16_35	14_16	136_235	136_245
1,787 eV	1,691 eV	1,686 eV	1,679 eV	1,645 eV	1,645 eV

Figura 34: Tabla 2: Adsorción disociada de la primera molécula de hidrógeno

PRIMERA DISOCIADA SEGUNDA MOLÉCULA MOLECULAR (ON TOP) (E_{Ads} [eV])					
4 VTOP	1 VTOP	6 VTOP	3 VTOP	5 VTOP	2 VTOP
0,592 eV	0,454 eV	0,417 eV	0,353 eV	0,310 eV	0,274 eV

Figura 35: Adsorción molecular de la segunda molécula de hidrógeno

PRIMERA Y SEGUNDA MOLÉCULAS DISOCIADAS (ON TOP) (E_{Ads} [eV])					
124_235	25_124	235_245	25_245	124_136	124_245
2,000 eV	1,778 eV	1,721 eV	1,717 eV	1,574 eV	1,556 eV
16_136	16_124	16_245	136_245	25_235	25_136
1,551 eV	1,382 eV	1,374 eV	1,365 eV	1,259 eV	1,259 eV
136_235	16_235	16_25			
1,251 eV	1,126 eV	0,991 eV			

Figura 36: Adsorción disociada de la segunda molécula de hidrógeno

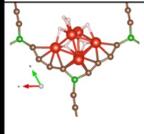
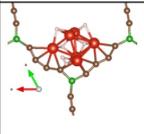
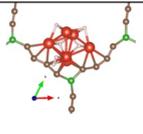
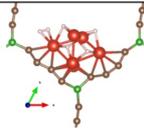
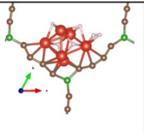
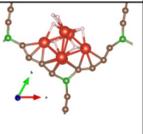
PRIMERA Y SEGUNDA MOLÉCULAS DISOCIADAS TERCERA MOLÉCULAR (ON TOP) ($E_{\text{Ads}}[\text{eV}]$)					
1 VTOP	6 VTOP	5 VTOP	4 VTOP	3 VTOP	2 VTOP
					
0,449 eV	0,434 eV	0,300 eV	0,265 eV	0,183 eV	0,116 eV

Figura 37: Adsorción molecular de la tercera molécula de hidrógeno

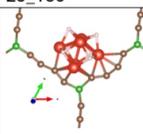
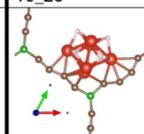
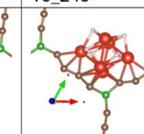
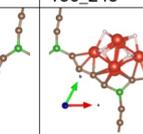
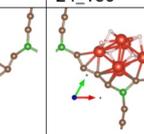
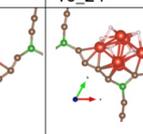
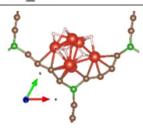
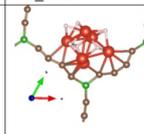
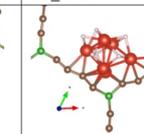
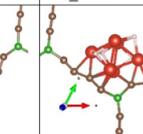
PRIMERA, SEGUNDA Y TERCERA MOLÉCULAS DISOCIADAS ($E_{\text{Ads}}[\text{eV}]$)					
25_136	16_25	16_245	136_245	24_136	16_24
					
1,314 eV	1,236 eV	1,005 eV	1,002 eV	0,978 eV	0,978 eV
24_25	24_245	25_245	16_136		
					
0,971 eV	0,968 eV	0,952 eV	0,173 eV		

Figura 38: Adsorción disociada de la tercera molécula de hidrógeno

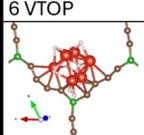
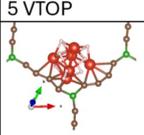
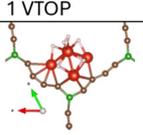
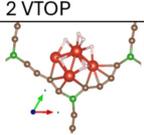
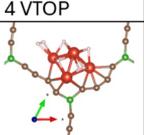
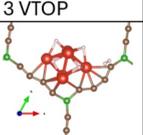
PRIMERA, SEGUNDA Y TERCERA MOLÉCULAS DISOCIADAS CUARTA MOLÉCULAR (ON TOP) ($E_{\text{Ads}}[\text{eV}]$)					
6 VTOP	5 VTOP	1 VTOP	2 VTOP	4 VTOP	3 VTOP
					
0,459 eV	0,454 eV	0,441 eV	0,265 eV	0,296 eV	-0,037 eV

Figura 39: Adsorción molecular de la cuarta molécula de hidrógeno

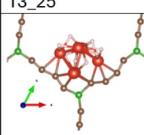
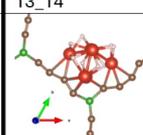
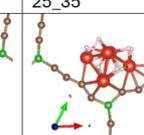
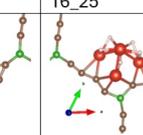
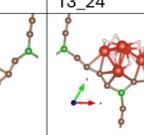
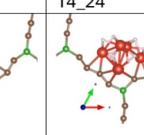
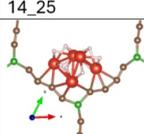
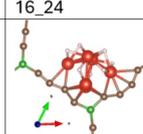
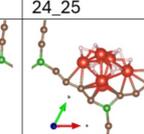
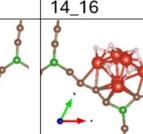
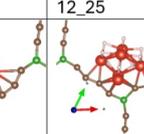
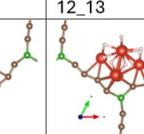
PRIMERA, SEGUNDA, TERCERA Y CUARTA MOLÉCULAS DISOCIADAS ($E_{\text{Ads}}[\text{eV}]$)					
13_25	13_14	25_35	16_25	13_24	14_24
					
0,513 eV	0,471 eV	0,466 eV	0,45 eV	0,439 eV	0,415 eV
14_25	16_24	24_25	14_16	12_25	12_13
					
0,413 eV	0,323 eV	0,321 eV	0,320 eV	0,264 eV	0,263 eV

Figura 40: Tabla 1: Adsorción disociada de la cuarta molécula de hidrógeno

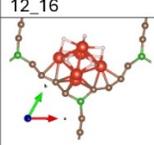
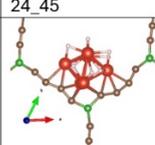
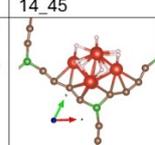
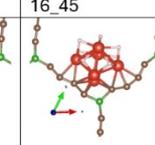
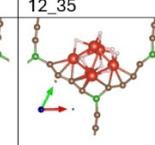
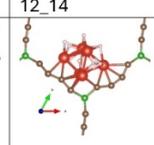
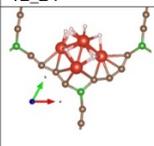
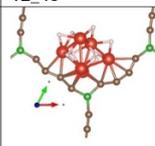
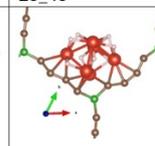
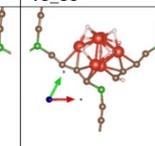
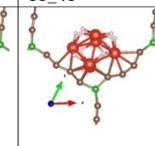
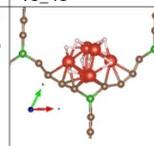
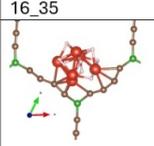
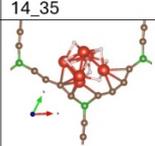
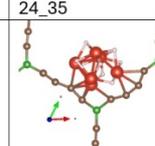
PRIMERA, SEGUNDA, TERCERA Y CUARTA MOLÉCULAS DISOCIADAS (E _{ads} [eV])					
					
0,262 eV	0,261 eV	0,258 eV	0,245 eV	0,245 eV	0,216 eV
					
0,159 eV	0,159 eV	0,092 eV	0,039 eV	0,016 eV	-0,025 eV
					
-0,345 eV	-0,347 eV	-0,350 eV			

Figura 41: Tabla 2: Adsorción disociada de la cuarta molécula de hidrógeno