



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Grado en Física

Estudio comparativo de la adsorción y disociación de hidrógeno en nanopartículas de distintos metales de transición: aplicaciones en almacenamiento de hidrógeno y en pilas de combustible

Autor: CARLOS SANZ MARTÍN

Tutor/es: María José López Santodomingo

Alejandra Granja del Río

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica



Trabajo de Fin de Grado

Grado en Física

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ADSORCIÓN Y DISOCIACIÓN
DE HIDRÓGENO EN NANOPARTÍCULAS DE DISTINTOS
METALES DE TRANSICIÓN: APLICACIONES EN
ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO Y EN PILAS DE
COMBUSTIBLE**

Autor:

CARLOS SANZ MARTÍN

Dirigido por:

María José López Santodomingo

Alejandra Granja del Río

Valladolid, 5 de julio de 2018

A mi familia y a mis amigos

Agradecimientos

En primer lugar, debo agradecer a mis tutoras, María José y Alejandra, su dedicación y el haberme enseñado, ayudado y guiado para llevar a cabo este Trabajo.

También he de expresar mi agradecimiento a la Universidad de Valladolid por la formación recibida durante estos años tanto a nivel académico como personal.

Por otro lado, no puedo olvidarme del CMU Santa Cruz, donde he vivido innumerables experiencias pero, sobre todo, donde he conocido a personas que siempre tendré conmigo.

Gracias a mis amigos por hacer todo más fácil y ser parte de mi fortuna.

Por último, me gustaría acordarme de mi familia, a quien debo todo. Por ayudarme y apoyarme, por estar siempre y por hacerme feliz.

En definitiva, muchas gracias a todos por permitirme aprender y seguir creciendo.

Resumen

La búsqueda de recursos energéticos ha llevado a desarrollar el hidrógeno como fuente de energía alternativa. Una forma de almacenarlo consiste en utilizar materiales porosos de carbono que se dopan con nanopartículas metálicas para mejorar su capacidad de almacenamiento. Asimismo, las nanopartículas metálicas tienen gran importancia como catalizadores en numerosas reacciones químicas.

El objetivo de este Trabajo de Fin de Grado es el estudio teórico y computacional de la interacción del hidrógeno (tanto molecular como disociado) con nanopartículas libres de seis átomos de varios metales del periodo 4 y los bloques 4s y 3d. También se pretende determinar la energía de adsorción con que las nanopartículas metálicas ligan el hidrógeno.

El método empleado para hallar la estructura electrónica y la energía del estado fundamental de los sistemas considerados es la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Para ello se hace uso del software DACAPO, que es el utilizado por el Grupo de Física de Nanoestructuras de la Universidad de Valladolid.

Los resultados indican que las energías de adsorción son más altas para la vía disociativa y, en especial, para las nanopartículas de titanio y vanadio.

Abstract

The search of energy resources leads to develop the hydrogen as an alternative. There exists a way of storing it that consists of using porous carbon materials which are doped with metallic nanoparticles in order to enhance their storage capacity. Moreover, metallic nanoparticles have a great importance as catalysts of numerous chemical reactions.

The purpose of this Degree Final Project is the theoretical and computational study of the interaction between hydrogen (molecular and dissociated) and six-atom free nanoparticles of several metals included in period 4 and 4s and 3d blocks. It is also aimed to determine the adsorption energy which the metallic nanoparticles bind the hydrogen with.

The method used for solving the electronic structure and the ground state energy is the Density Functional Theory (DFT). It is required to make use of DACAPO software, which is the employed by the Nanostructures Physics Group of the Universidad de Valladolid.

The results indicate that the highest adsorption energy is achieved for the dissociative way and, especially, for titanium and vanadium nanoparticles.

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	v
Abstract	VII
Índice de figuras	XIII
Índice de tablas	XV
1. Introducción y motivación	1
1.1. Motivación	1
1.2. Estado del Arte	2
1.2.1. Tratamiento del hidrógeno	2
1.2.1.1. Producción de hidrógeno	2
1.2.1.2. Almacenamiento de hidrógeno	3
1.2.1.3. Aplicaciones. Pila de combustible	4
1.2.2. Nanopartículas metálicas	5
1.3. Objetivo	7
1.4. Líneas futuras	7
2. Metodología	9
2.1. Teoría del Funcional de la Densidad, DFT	9
2.1.1. El problema de muchos cuerpos	11
2.1.2. El funcional universal de la densidad. Teoremas de Hohenberg-Kohn	12

2.1.3.	El método de Kohn-Sham	13
2.1.3.1.	Descomposición del funcional universal	13
2.1.3.2.	Las ecuaciones de Kohn-Sham	14
2.1.4.	Aproximaciones para la energía de intercambio y correlación	15
2.1.4.1.	Aproximación de Densidad Local, LDA	15
2.1.4.2.	Aproximación de Gradiente Generalizado, GGA	16
2.2.	Pseudopotenciales atómicos	17
2.2.1.	Descripción en el espacio recíproco	18
2.3.	Software DACAPO	19
3.	Resultados	21
3.1.	Tratamiento de resultados	21
3.1.1.	Energía de enlace	22
3.1.2.	Energía de adsorción	22
3.1.3.	Diferencia de densidades electrónicas	22
3.2.	Resultados de las simulaciones	23
3.2.1.	Níquel	23
3.2.1.1.	Nanopartícula de Ni_6	23
3.2.1.2.	Nanopartícula de Ni_6 con hidrógeno molecular H_2	23
3.2.1.3.	Nanopartícula de Ni_6 con hidrógeno disociado $2H$	25
3.2.2.	Vanadio	26
3.2.2.1.	Nanopartícula de V_6	26
3.2.2.2.	Nanopartícula de V_6 con hidrógeno molecular H_2	26
3.2.2.3.	Nanopartícula de V_6 con hidrógeno disociado $2H$	27
3.2.3.	Titanio	28
3.2.3.1.	Nanopartícula de Ti_6	28
3.2.3.2.	Nanopartícula de Ti_6 con hidrógeno molecular H_2	29
3.2.3.3.	Nanopartícula de Ti_6 con hidrógeno disociado $2H$	31
3.2.4.	Calcio	33
3.2.4.1.	Nanopartícula de Ca_6	33

ÍNDICE GENERAL

3.2.4.2. Nanopartícula de Ca_6 con hidrógeno molecular H_2 . . .	33
3.2.4.3. Nanopartícula de Ca_6 con hidrógeno disociado $2H$. . .	33
3.3. Resultados facilitados por el Grupo de Física de Nanoestructuras de la UVa: cobalto	35
3.3.1. Nanopartícula de Co_6	35
3.3.2. Nanopartícula de Co_6 con hidrógeno molecular H_2	35
3.3.3. Nanopartícula de Co_6 con hidrógeno disociado $2H$	36
3.4. Recopilación de resultados y representaciones gráficas	38
4. Conclusiones	41
Referencias bibliográficas	43
Anexo. Resultados de las simulaciones	45
1. Níquel	45
2. Vanadio	47
3. Titanio	48
4. Calcio	52

Índice de figuras

1. Introducción y motivación	1
1.1. Métodos de almacenamiento de hidrógeno	3
1.2. Funcionamiento de una pila de hidrógeno	5
3. Resultados	21
3.1. Configuración de mínima energía del Ni_6	23
3.2. Configuración de mínima energía del $Ni_6 + H_2$	24
3.3. Diferencia de densidades electrónicas del $Ni_6 + H_2$ con respecto al Ni_6 y al H_2 independientes.	24
3.4. Configuración de mínima energía del $Ni_6 + 2H$	25
3.5. Diferencia de densidades electrónicas del $Ni_6 + 2H$ con respecto al Ni_6 y al $2H$ independientes.	25
3.6. Configuración de mínima energía del V_6	26
3.7. Configuración de mínima energía del $V_6 + H_2$	26
3.8. Diferencia de densidades electrónicas del $V_6 + H_2$ con respecto al V_6 y al H_2 independientes.	27
3.9. Configuración de mínima energía del $V_6 + 2H$	27
3.10. Diferencia de densidades electrónicas del $V_6 + 2H$ con respecto al V_6 y al $2H$ independientes.	28
3.11. Configuración de mínima energía del $Ti_6[oct]$	29
3.12. Configuración de mínima energía del $Ti_6[bpt]$	29

3.13. Configuración de mínima energía del $Ti_6[bpt] + H_2$	30
3.14. Diferencia de densidades electrónicas del $Ti_6[bpt] + H_2$ con respecto al $Ti_6[bpt]$ y al H_2 independientes.	30
3.15. Configuración de mínima energía del $Ti_6[oct] + 2H$	31
3.16. Diferencia de densidades electrónicas del $Ti_6[oct] + 2H$ con respecto al $Ti_6[oct]$ y al $2H$ independientes.	31
3.17. Configuración de mínima energía del $Ti_6[bpt] + 2H$	32
3.18. Diferencia de densidades electrónicas del $Ti_6[bpt] + 2H$ con respecto al $Ti_6[bpt]$ y al $2H$ independientes.	32
3.19. Configuración de mínima energía del Ca_6	33
3.20. Configuración de mínima energía para el $Ca_6 + 2H$	33
3.21. Diferencia de densidades electrónicas del $Ca_6 + 2H$ con respecto al Ca_6 y al $2H$ independientes.	34
3.22. Configuración de mínima energía del Co_6	35
3.23. Configuración de mínima energía para el $Co_6 + H_2$	36
3.24. Diferencia de densidades electrónicas del $Co_6 + H_2$ con respecto al Co_6 y al H_2 independientes.	36
3.25. Configuración de mínima energía para el $Co_6 + 2H$	37
3.26. Diferencia de densidades electrónicas del $Co_6 + 2H$ con respecto al Co_6 y al $2H$ independientes.	37
3.27. Energía de adsorción y momento magnético de spin de los sistemas $metal_6 + H_2$	39
3.28. Energía de disociación y momento magnético de spin de los sistemas $metal_6 + 2H$	40

Índice de tablas

3. Resultados	21
3.1. Momento magnético de spin y energía de enlace de las nanopartículas metálicas.	38
3.2. Momento magnético de spin y energía de adsorción de los sistemas $metal_6 + H_2$	38
3.3. Momento magnético de spin y energía de adsorción de los sistemas $metal_6 + 2H$	38
Anexo. Resultados de las simulaciones	45
1. Resultados de las simulaciones para el níquel.	45
2. Resultados de las simulaciones para el vanadio.	47
3. Resultados de las simulaciones para la estructura de octaedro del titanio.	48
4. Resultados de las simulaciones para la estructura de bipirámide pentagonal truncada del titanio.	49
5. Resultados de las simulaciones para el calcio.	52

Capítulo 1

Introducción y motivación

“In thinking about nanotechnology today, what’s most important is understanding where it leads...”

Kim Eric Drexler

1.1. Motivación

Durante las últimas décadas la Nanotecnología ha experimentado un enorme crecimiento en cuanto a desarrollo y avances se refiere. Y es que ha pasado más de medio siglo desde que Richard Feynman pronunciara aquello de “There’s plenty of room at the bottom” en la conferencia que sirvió como fuente de inspiración e impulso para el campo de la Nanotecnología.

Desde entonces, se ha conseguido un gran progreso a la hora de manipular la materia a nivel de átomos y moléculas, hasta el punto de implementar técnicas que permiten el tratamiento de enfermedades y fabricar nanodispositivos electrónicos cada vez más potentes. Como ya adelantó el científico Kim Eric Drexler en 1987, la tecnología a escala nanométrica nos guiará realmente lejos.

En relación con la exigencia del progreso y la búsqueda de alternativas, surge la necesidad de hacer frente a un gran número de cuestiones de interés económico, social y ambiental, además de científico. Tal es el caso de las fuentes de energía. Hoy en día existe una gran dependencia de los combustibles fósiles en términos de eficiencia energética que,

unida a su competitivo coste económico, los hace un recurso esencial. No obstante, su naturaleza no renovable, así como el impacto medioambiental que generan, lleva a la investigación de nuevas vías.

Por todos estos factores, aparece el camino del hidrógeno. Se trata de una ciencia en progreso que todavía necesita mejorar su rendimiento y aceptación pero cuyo futuro está lleno de grandes expectativas. Además, es un recurso notablemente ligado a la innovación y a la sostenibilidad.

1.2. Estado del Arte

En esta sección se explican las distintas fases involucradas en el tratamiento del hidrógeno. Asimismo, se analizan las características más relevantes y la importancia práctica de las nanopartículas metálicas.

1.2.1. Tratamiento del hidrógeno

A la hora de tratar el hidrógeno hay que tener en cuenta tanto su producción como su almacenamiento, para después poder aprovecharlo en una determinada aplicación.

1.2.1.1. Producción de hidrógeno

El hidrógeno se puede producir de diferentes maneras. Una de ellas es mediante procesos termoquímicos, que utilizan calor y reacciones químicas para liberar el hidrógeno de materiales orgánicos como hidrocarburos y biomasa. Por otro lado, las moléculas de agua se pueden romper en hidrógeno y oxígeno por medio de electrolisis o energía solar (fotolisis). También existen microorganismos capaces de producir hidrógeno mediante determinados procesos biológicos.

1.2.1.2. Almacenamiento de hidrógeno

El hidrógeno es el combustible con relación más alta de energía por masa: 120 MJ/kg , frente a los 44 MJ/kg de la gasolina. Sin embargo, su baja densidad a temperatura ambiente lleva a que su energía en términos de volumen sea bastante reducida: 8 MJ/L por 32 MJ/L que tiene la gasolina. Esto quiere decir que para conseguir una cierta cantidad de energía se necesita un volumen de hidrógeno unas cuatro veces mayor que si se emplea gasolina. Con lo cual, la alternativa del hidrógeno necesita el desarrollo de métodos de almacenamiento avanzados con potencial para una mayor densidad de energía.

Existen varios modos de almacenar el hidrógeno. En forma gaseosa se emplean tanques a elevadas presiones, mientras que en estado líquido se requieren temperaturas criogénicas, ya que su punto de ebullición es de $-252,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Otra alternativa es almacenarlo en las superficies de materiales sólidos como es el caso de hidruros metálicos, materiales metal-orgánicos y materiales de carbono, estos últimos de gran estabilidad. El almacenamiento en materiales de estado sólido es el más conveniente ya que se puede llevar a cabo en condiciones ambientales de presión y temperatura.

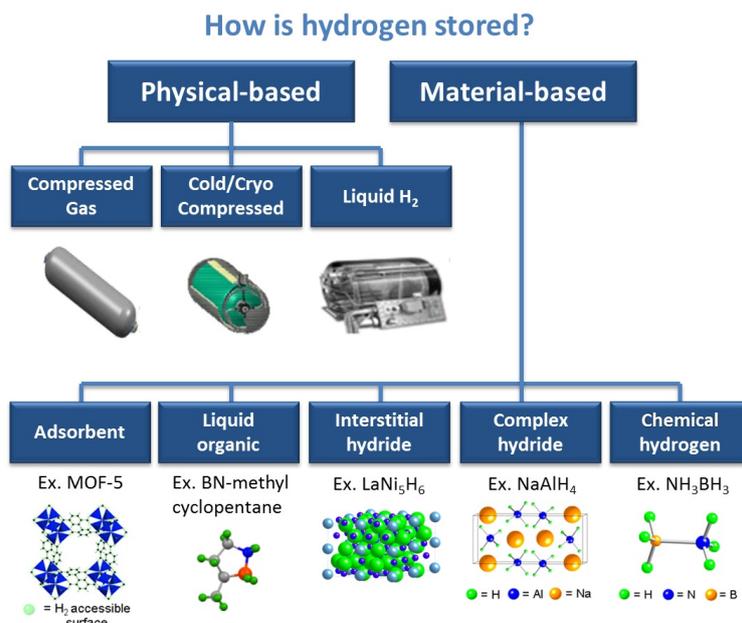


Figura 1.1: Métodos de almacenamiento de hidrógeno.

Fuente: U. S. Department of Energy (2018). *Hydrogen storage*. Recuperado de: <https://www.energy.gov>.

En relación con los sólidos carbonosos, los materiales porosos ofrecen grandes ventajas debido a su gran relación superficie-volumen y su fuerte interacción con el hidrógeno, que aumentan enormemente su poder de adsorción. Lo que se hace es dopar dichos materiales con nanopartículas metálicas para mejorar su capacidad de almacenar hidrógeno, que puede ser adsorbido en forma molecular o atómica.

La nanopartícula metálica, que actúa como catalizador, es capaz de adsorber el hidrógeno para que después sea difundido hacia el soporte de carbono donde se almacena.

1.2.1.3. Aplicaciones. Pila de combustible

Una vez almacenado, el hidrógeno puede utilizarse como fuente de energía. Una de las aplicaciones más destacadas es la de las pilas de combustible, que son el fundamento de los vehículos que emplean hidrógeno como recurso.

Este tipo de pila usa la energía química del hidrógeno para producir, de forma limpia y eficiente, electricidad, calor y agua, que son sus únicos productos.

Una pila de combustible consiste en dos electrodos (uno negativo — ánodo — y otro positivo — cátodo —) y un electrolito que permite el movimiento de los iones cargados de un electrodo a otro. El combustible, en este caso el hidrógeno, se suministra al ánodo y al cátodo se le proporciona aire. En el ánodo, un catalizador (generalmente platino o paladio) separa las moléculas de hidrógeno en protones y electrones, que toman diferentes caminos. Los electrones van hacia el cátodo mediante un circuito externo, creando una corriente eléctrica que puede alimentar un determinado dispositivo. Por su parte, los protones llegan al cátodo (a través del electrolito) donde se unen con el oxígeno y los electrones para producir calor y agua.

Es decir, tiene lugar un proceso electroquímico en el que se producen las correspondientes reacciones de oxidación (ánodo)



1.2. Nanopartículas metálicas

y de reducción (cátodo)

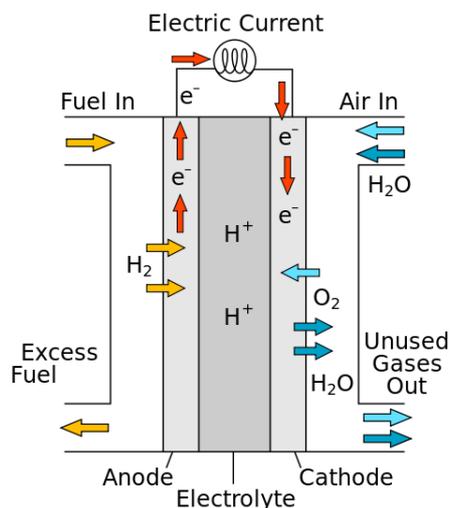
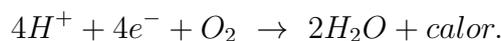


Figura 1.2: Funcionamiento de una pila de hidrógeno.

Fuente: Sunarso, J., Hashim, S. S., Zhu, N. & Zhou, W. (2018). *Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review*. Recuperado de: <https://www.researchgate.net>.

1.2.2. Nanopartículas metálicas

Más allá de ser utilizadas como dopantes de materiales de carbono para aumentar su capacidad de almacenar hidrógeno, las nanopartículas metálicas y las nanopartículas en general tienen unas cualidades que ofrecen diversas posibilidades desde el punto de vista práctico.

Un nanomaterial es aquel en el que una de las dimensiones se reduce hasta la escala nanométrica. Para hablar de nanopartícula es necesario que las tres dimensiones cumplan esa condición. Por ello, se consideran nanopartículas los sistemas formados por un número reducido de átomos, entre unos pocos y varios miles.

Al reducir el tamaño de un material hasta el nivel nanométrico aparecen propiedades características de este tipo de sistemas. Esto se debe a la influencia del denominado

quantum size effect o efecto cuántico del tamaño, que tiene lugar en materiales cuyas dimensiones son del orden de la longitud de onda de los electrones presentes en estos sistemas. Su implicación es que en estos materiales aparecen efectos puramente cuánticos que no se observan a escala macroscópica, como es el caso de la cuantización de la energía, relacionada con el confinamiento de las partículas.

Otro de los efectos que intervienen a la hora de determinar las propiedades de los nanomateriales es su gran relación superficie-volumen (vinculada al tamaño y número de átomos), que los hace altamente reactivos y permite utilizarlos como catalizadores, ya que las reacciones químicas tienen lugar entre los átomos más próximos a la superficie.

En este contexto, unos de los catalizadores más utilizados a escala nanométrica son las nanopartículas metálicas, que tienen una relación superficie-volumen especialmente alta, debido al tipo de estructuras que son capaces de formar. Por ello, su actividad catalítica es muy elevada y pueden producir más reacciones al mismo tiempo.

Algunos de los procesos en los que intervienen son: reacciones orgánicas de oxidación-reducción, oxidación de alcoholes y reacciones en las que actúan como electrocatalizadores en pilas de combustible, entre otros.

También destacan las reacciones de hidrogenación, que son un tipo de reacciones redox que utilizan un catalizador (en este caso una nanopartícula metálica) para añadir hidrógeno a otro compuesto. Un caso muy común es la conversión de alquenos en alcanos al añadir el hidrógeno a los dobles enlaces. La hidrogenación se utiliza fundamentalmente en la síntesis de compuestos orgánicos insaturados de gran interés en las industrias petroquímica, alimentaria y farmacéutica.

1.3. Objetivo

La capacidad de almacenar hidrógeno de materiales de carbono dopados con nanopartículas metálicas depende de cómo interaccionan dichas nanopartículas con el hidrógeno.

El objetivo de este Trabajo de Fin de Grado es el estudio teórico y computacional de la interacción del hidrógeno molecular H_2 y disociado $H + H$ sobre pequeñas nanopartículas libres, de tamaño y estructura determinados, de metales del *periodo* 4 y los bloques 4s y 3d. Además, se pretende determinar la energía de adsorción con que las nanopartículas metálicas ligan el hidrógeno para las vías molecular y disociativa.

1.4. Líneas futuras

Como continuación a este proyecto se podría ampliar el número de metales estudiados así como la cantidad de hidrógeno que cada material es capaz de adsorber hasta la saturación.

Todo ello está orientado a continuar con el progreso propio de la Ciencia pero también a buscar alternativas energéticas. Es cierto que en las últimas décadas se ha mejorado considerablemente la eficiencia y capacidad de los métodos de almacenamiento de hidrógeno.

Sin embargo, todavía queda un largo camino por recorrer para optimizar los costes y la tecnología, con el fin de conseguir que el hidrógeno sea económicamente competitivo y su utilización sea beneficiosa en diversas aplicaciones, en términos de autonomía y rendimiento. Con este desafío en mente, el hidrógeno podría convertirse en el sucesor de los combustibles fósiles y principal recurso energético.

Capítulo 2

Metodología

En este capítulo se explica la metodología empleada para hallar la estructura electrónica y la energía del estado fundamental de los distintos clústeres considerados. Para ello se analiza y examina la Teoría del Funcional de la Densidad, que utiliza *pseudopotenciales atómicos* y se describen las características fundamentales del software DACAPO del Grupo de Física de Nanoestructuras de la Universidad de Valladolid.

2.1. Teoría del Funcional de la Densidad, DFT

Es un método mecano cuántico que permite estudiar la estructura electrónica de un sistema de muchos cuerpos. Este formalismo combina alta precisión con requerimientos computacionales relativamente bajos, lo que supone un método realmente potente y una de las herramientas más usadas en Física, Química, Ciencia de Materiales, Física de la Materia Condensada y Nanotecnología a la hora de realizar simulaciones de ordenador relacionadas con átomos, moléculas, clústeres y sólidos.

La DFT es una forma de resolución de primeros principios o *ab initio*. Es un tipo de cálculo en el que no intervienen parámetros ajustables, únicamente utiliza los valores de las constantes fundamentales y el número atómico de los núcleos.

Se considera un método post Hartree-Fock, ya que lo toma como referencia. Hartree-Fock (HF) es una aproximación de electrones independientes que describe el estado cuántico como un determinante de spin-orbitales ortonormales. Además, pretende encontrar los

spin-orbitales que optimizan la energía electrónica de un sistema en el que cada electrón se mueve en el campo creado por los núcleos más el resto de electrones.

La Teoría del Funcional de la Densidad fue desarrollada en la década de los sesenta. En 1964 Pierre Hohenberg y Walter Kohn [3] demostraron que la energía del estado fundamental de un sistema de electrones puede expresarse como un funcional de la densidad electrónica, $E[n(\mathbf{r})]$, y que la densidad correcta es la que minimiza ese funcional. Sin embargo, se trata solamente de un teorema de existencia que no aporta ningún tipo de información sobre cómo es el funcional, en especial sobre los términos de energía cinética, de intercambio y de correlación.

En 1965 Walter Kohn y Lu Sham [6] expresaron el término cinético como un funcional $T_s[n(\mathbf{r})]$ a partir de orbitales de Kohn-Sham. Con lo cual, queda aproximar la parte de intercambio y correlación, que depende del método elegido para la resolución. Los más destacados son la Aproximación de la Densidad Local (LDA) y la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA).

Por tanto, la idea fundamental que se expone con la DFT para resolver el problema de sistemas de muchos electrones es la siguiente: conociendo la densidad promedio de los electrones en todos los puntos del espacio, puede determinarse la energía y, por consiguiente, las propiedades del sistema.

En este método se considera la densidad electrónica como magnitud fundamental en lugar de la función de onda de los N electrones. De este modo, las $3N$ coordenadas (a las que hay que añadir el spin) de la ecuación de Schrödinger se reducen a 3 (más el spin), además de eliminar la necesidad de antisimetrizar la función de onda total del sistema de N fermiones indistinguibles (electrones). Por todo ello, el coste computacional es mucho menor que en otros métodos, como el de Hartree-Fock, que necesitan hallar las funciones de onda de cada electrón ($3N$ variables), con lo que no son muy viables para cálculos de sistemas con un elevado número de partículas.

Por otro lado, al igual que la teoría de Hartree-Fock, la DFT consiste en un conjunto de ecuaciones que se resuelven de manera autoconsistente una vez se defina la parte de intercambio y correlación, obteniéndose el estado fundamental del sistema.

2.1.1. El problema de muchos cuerpos

Se considera un sistema de N electrones al que se le aplican las aproximaciones de Born-Oppenheimer¹ y no relativista. El Hamiltoniano electrónico en representación de coordenadas y en unidades atómicas es

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N v_{ne}(\mathbf{r}_i), \quad (2.1)$$

donde el primer término es la energía cinética de los electrones, el segundo es la repulsión electrostática entre electrones y $v_{ne}(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha}/|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|$ es la interacción núcleo-electrón (\mathbf{R}_{α} y Z_{α} son las posiciones y cargas del núcleo). Los estados estacionarios electrónicos están determinados por la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = E \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (2.2)$$

siendo $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ una función de onda con coordenadas de espacio-spin $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ (con $\mathbf{r}_i \in \mathbb{R}^3$ y $\sigma_i = \uparrow$ o \downarrow) que es antisimétrica con respecto al intercambio de dos coordenadas y E es la energía asociada a ese estado cuántico.

En notación de Dirac la ecuación de Schrödinger (2.2) se escribe de la forma

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \quad (2.3)$$

donde el Hamiltoniano es

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}, \quad (2.4)$$

¹Aproximación de Born-Oppenheimer: se considera que la masa de los núcleos es mucho mayor (infinita) que la de los electrones y por tanto su velocidad será mucho menor, esto es, su energía cinética se considera prácticamente nula. De esta manera, el núcleo siente los electrones como una nube de carga que se mueve de forma adiabática (no hay intercambio posible de energía) adaptándose instantáneamente a la posición de los núcleos. Por su parte, los electrones ven a los núcleos como si estuvieran estáticos, es decir, tienen posiciones fijas, con lo que el término de repulsión entre dos núcleos es constante y se puede ignorar ya que no interviene en las ecuaciones del sistema, simplemente establece el origen de referencia de la energía, que es arbitrario.

De esta forma se consigue escribir el hamiltoniano electrónico como suma de la energía cinética más la potencial (debida al núcleo y al resto de electrones) más un término perturbativo correspondiente a la energía cinética de los núcleos. Además, se desacopla la dinámica entre los movimientos de los electrones y los núcleos.

con \hat{T} el operador energía cinética, \hat{V}_{ee} el operador de interacción electrón-electrón y \hat{V}_{ne} el operador de interacción núcleo-electrón.

Una de las magnitudes de interés primordial es la energía del estado fundamental E_0 . El teorema variacional establece que E_0 puede obtenerse mediante

$$E_0 = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (2.5)$$

haciendo la minimización sobre las funciones de onda antisimétricas de N electrones, normalizadas $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. La DFT utiliza la densidad electrónica como magnitud fundamental, que se expresa de la forma²

$$n(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.6)$$

y está normalizada al número de electrones $\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$.

2.1.2. El funcional universal de la densidad. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Resolviendo la ecuación de Schrödinger para un potencial externo $v(\mathbf{r})$ dado, se obtiene la función de onda del estado fundamental Ψ y, a partir de la expresión (2.6), se puede determinar la densidad electrónica del estado fundamental $n(\mathbf{r})$. Sin embargo, Hohenberg y Kohn comprobaron que esta relación se puede invertir, de manera que la función de onda del estado fundamental y el potencial son funcionales³ de la densidad electrónica del estado fundamental.

Por otro lado, se puede definir el **funcional universal** (independiente del potencial externo) **de la densidad** como

$$F[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi[n] \rangle, \quad (2.7)$$

²En la ecuación (2.6) la integración sobre la coordenada de spin σ simplemente es una suma sobre los dos valores $\sigma = \uparrow$ y $\sigma = \downarrow$.

³En términos generales un funcional es una función que toma funciones como argumento.

2.1. Teoría del Funcional de la Densidad, DFT

que se usa, a su vez, para definir el funcional de la energía electrónica total

$$E[n] = F[n] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.8)$$

Hohenberg y Kohn demostraron dos teoremas relacionados con estas magnitudes.

Teorema 1 (Primer teorema de Hohenberg-Kohn) *El funcional de la densidad $F[n]$ es un funcional único de la densidad electrónica del estado fundamental $n(\mathbf{r})$.*

Asimismo, el funcional $E[n]$ satisface una propiedad variacional que permite enunciar un segundo teorema.

Teorema 2 (Segundo teorema de Hohenberg-Kohn) *La densidad electrónica correcta del estado fundamental es la que minimiza el funcional de la energía $E[n]$.*

En definitiva, la energía y la densidad del estado fundamental se pueden obtener a partir de la densidad electrónica del estado fundamental $n(\mathbf{r})$. Sin embargo, pese a que el funcional de la densidad $F[n]$ contiene la energía cinética y la interacción electrón-electrón, los *Teoremas de Hohenberg-Kohn* no aportan información acerca de la forma exacta del funcional de la densidad $F[n]$ o sobre cómo construirlo.

2.1.3. El método de Kohn-Sham

Con el objetivo de obtener una representación exacta del término cinético de $F[n]$, Kohn y Sham recurren a un sistema ficticio de N electrones que no interactúan y cuyas funciones propias son los orbitales $\phi_i(\mathbf{r})$ de Kohn-Sham (KS).

2.1.3.1. Descomposición del funcional universal

Ante la dificultad de aproximar directamente $F[n]$, Kohn y Sham propusieron descomponer $F[n]$ como

$$F[n] = T_s[n] + E_{Hxc}[n], \quad (2.9)$$

siendo $T_s [n]$ el funcional energía cinética que en representación de coordenadas puede expresarse como

$$T_s [n] = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.10)$$

donde la dependencia en la densidad electrónica n está incluida en los orbitales $\phi_i(\mathbf{r})$, ya que se tiene

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N n_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

Por su parte, el funcional $E_{Hxc} [n]$ de la ecuación (2.9) es el llamado funcional de Hartree, de intercambio y correlación⁴, que se escribe como

$$E_{Hxc} [n] = E_H [n] + E_{xc} [n], \quad (2.12)$$

siendo $E_H [n]$ el funcional de energía de Hartree

$$E_H [n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (2.13)$$

donde se representa la interacción coulombiana electrón-electrón mediante la distribución de carga $n(\mathbf{r})$. El término $E_{xc} [n]$ es el funcional de energía de intercambio-correlación que sigue siendo aproximado.

2.1.3.2. Las ecuaciones de Kohn-Sham

Sustituyendo los correspondientes términos en (2.8), se obtiene la siguiente expresión del funcional de la energía

$$E [n] = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc} [n]. \quad (2.14)$$

Haciendo uso del cálculo variacional (en concreto del método de los multiplicadores

⁴El término de intercambio magnético o interacción de canje está relacionado con la orientación relativa de los spines electrónicos, de modo que las funciones de onda de dos electrones solamente solapan si la orientación de sus spines es antiparalela.

Por su parte, el término de correlación tiene que ver con la repulsión de Fermi entre spines paralelos, debido al Principio de exclusión de Pauli. La energía de correlación es la diferencia entre la energía del cálculo exacto de la ecuación de Schrödinger no relativista y la de Hartree-Fock.

2.1. Teoría del Funcional de la Densidad, DFT

de Lagrange⁵) para determinar los orbitales KS que minimizan el funcional de la energía, se llega a las **ecuaciones de Kohn-Sham**

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})\right)\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.15)$$

siendo $v_H(\mathbf{r}) = \delta E_H[n]/\delta n(\mathbf{r}) = \int n(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|d\mathbf{r}'$ el potencial de Hartree y $v_{Hxc}(\mathbf{r})$ el potencial de intercambio-correlación, que cumple $v_{xc}(\mathbf{r}) = \delta E_{xc}[n]/\delta n(\mathbf{r})$. Como potencial externo $v(\mathbf{r})$ se toma el potencial de interacción núcleo-electrón $v_{ne}(\mathbf{r})$.

La expresión (2.15) es un conjunto de ecuaciones acopladas cuyas soluciones son los orbitales KS ϕ_i y las energías orbitales ε_i . Dichas ecuaciones se resuelven de forma autoconsistente ya que los potenciales v_H y v_{xc} dependen de los orbitales ϕ_i a través de la densidad electrónica dada por la ecuación (2.11).

Por otro lado, la energía del estado fundamental E_0 se obtiene sustituyendo los orbitales KS ϕ_i en la expresión (2.14). Sin embargo, para poder resolver las ecuaciones de Kohn-Sham se necesita utilizar una cierta aproximación para definir la energía de intercambio y correlación.

2.1.4. Aproximaciones para la energía de intercambio y correlación

2.1.4.1. Aproximación de Densidad Local, LDA

En la Aproximación de Densidad Local (Local Density Aproximation, LDA), introducida por Kohn y Sham, se considera que en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende únicamente de la densidad en ese punto. El funcional de intercambio-

⁵Es un procedimiento para determinar los extremos (máximos y mínimos) de funciones de varias variables sujetas a p restricciones. El problema restringido con n variables se reduce a uno sin restricciones con $(n-p)$ variables y más sencillo de resolver.

En este caso, los multiplicadores son las energías ε_i asociadas a las condiciones de normalización de los orbitales KS $\phi_i(\mathbf{r})$.

correlación se aproxima como

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{unif}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.16)$$

donde $\varepsilon_{xc}^{unif}(n)$ es la energía de intercambio-correlación por partícula del *gas uniforme de electrones* con densidad n . El gas uniforme de electrones representa una familia de sistemas de electrones con una densidad n arbitraria, constante en el espacio y que actúa como parámetro.

La función $\varepsilon_{xc}^{unif}(n)$ es una suma de contribuciones de intercambio y de correlación: $\varepsilon_{xc}^{unif}(n) = \varepsilon_x^{unif}(n) + \varepsilon_c^{unif}(n)$. La energía de intercambio por partícula del gas uniforme de electrones se puede calcular de forma analítica: $\varepsilon_x^{unif}(n) = c_x n^{1/3}$, con $c_x = -(3/4)(3/\pi)^{1/3}$. Por su parte, la energía de correlación por partícula $\varepsilon_c^{unif}(n)$ del gas uniforme de electrones no puede ser calculada de manera analítica, por lo que se obtiene de forma numérica utilizando una serie de parámetros ajustables.

En definitiva, los sistemas físicos reales son inhomogéneos (los electrones están sometidos a campos eléctricos variables en el espacio, producidos por los núcleos) e interaccionantes (los electrones ejercen entre sí interacciones coulombianas). Lo que hace la LDA es aproximar la energía de intercambio y correlación por partícula de estos sistemas (en un punto del espacio con densidad $n(\mathbf{r})$) por la correspondiente energía de un gas uniforme de electrones que no interaccionan y que tiene la misma densidad electrónica que el sistema inicial.

2.1.4.2. Aproximación de Gradiente Generalizado, GGA

Para conseguir mejoras en la energía de intercambio y correlación se utiliza la Aproximación de Gradiente Generalizado. Es la aproximación que emplea el software utilizado para hallar las estructuras electrónicas y la energía del estado fundamental de los distintos sistemas considerados en este TFG.

Esta aproximación es el siguiente paso a la LDA, ya que la GGA considera la in-

2.2. Pseudopotenciales atómicos

formación de la densidad $n(\mathbf{r})$ en un cierto punto \mathbf{r} pero también incluye el efecto del gradiente de dicha densidad $\nabla n(\mathbf{r})$, de manera que tiene en cuenta la no homogeneidad de la densidad electrónica real. El funcional de la energía de intercambio-correlación es de la forma

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.17)$$

donde f es una cierta función. Es decir, las GGA son aproximaciones en las que f no usa solamente el valor de la densidad $n(\mathbf{r})$ sino también su gradiente $\nabla n(\mathbf{r})$, con lo que se consigue una mejor aproximación.

Existen varios funcionales de intercambio y correlación para la GGA. El software empleado para resolver las estructuras electrónicas utiliza el *PW91*. El funcional de intercambio-correlación de Perdew-Wang (publicado en 1991) se fundamenta en la idea de que cada electrón crea a su alrededor un pequeño agujero, un hueco de densidad electrónica debido al Principio de exclusión de Pauli. Las energías de intercambio y correlación por partícula calculadas a partir de este método se ajustan a funciones de n y ∇n para satisfacer un determinado número de condiciones exactas.

2.2. Pseudopotenciales atómicos

A la hora de realizar los cálculos numéricos se emplean modelos que reduzcan el coste computacional. Una de las aproximaciones más significativas es el uso de *pseudopotenciales atómicos*. La DFT utiliza *pseudopotenciales* que incluyen términos de intercambio y correlación.

Desde el punto de vista electrónico, en un átomo se puede distinguir entre los electrones de *core* y los de valencia. Cuando se trata de resolver la estructura electrónica de un sistema, únicamente se consideran los electrones de valencia, que son los más externos y los que participan en el enlace, y los más internos (de *core*) no se tienen en cuenta, ya que forman capas llenas y están fuertemente ligados al núcleo, por lo que mantienen prácticamente los niveles de energía y funciones de onda del átomo aislado; su función está relacionada con el apantallamiento de la carga positiva del núcleo atómico a la capa

de electrones de valencia.

Por tanto, la contribución del núcleo y de los electrones internos fuera de la región de *core* se describe mediante un *pseudopotencial* o potencial efectivo, en el que se encuentran inmersos los electrones de valencia y que sustituye al potencial *all-electron*. Así, los electrones de valencia se caracterizan por *pseudofunciones de onda* en lugar de las funciones de onda comunes.

Tanto el *pseudopotencial* como las *pseudofunciones de onda* describen correctamente el comportamiento real del sistema (energía y estados propios) fuera de la zona de *core*, que es la que realmente interesa a efectos de enlaces e interacciones. En la zona de *core*, las *pseudofunciones de onda* no tienen nodos, sino que se atenúan suavemente, pero su densidad de probabilidad en dicha región es la misma que para la función de onda *all-electron*, lo cual está relacionado con la conservación de la norma.

Sin embargo, también existe un tipo de *pseudopotenciales* llamados ultrasuaves (*ultrasoft*) que no cumplen la restricción de conservar la norma. Así se consigue reducir el tamaño de la base, con lo cual disminuye el coste computacional ya que la expansión de la *pseudofunción de onda* en dicha base se puede truncar a una energía menor.

2.2.1. Descripción en el espacio recíproco

La ausencia de nodos en las *pseudofunciones de onda* permite describirlas con un número de modos de Fourier mucho menor, lo cual hace muy práctico el uso de bases de ondas planas en el espacio real, de vector reticular \mathbf{m} . En este contexto, se utiliza el método de las *superceldas*, que considera el clúster en una red periódica con parámetro de red suficientemente grande como para que no haya interacción entre celdas. Mediante la transformada rápida de Fourier (*Fast Fourier Transform, FFT*) se traslada el problema al espacio recíproco, donde se resuelve para todos los valores de k_i , siendo \mathbf{k} el vector característico del espacio recíproco que cumple $\mathbf{k} \cdot \mathbf{m} = 2\pi N$, con $N \in \mathbb{Z}$.

Teniendo en cuenta la proporcionalidad inversa entre el parámetro de red y las componentes k_i en el espacio recíproco, para parámetros de red grandes se tienen valores de k_i pequeños, de manera que forman un continuo y la primera zona de Brillouin también

es muy pequeña. Sabiendo que el vector del espacio recíproco se relaciona con la energía, lo que se tiene es una serie de bandas de energía más o menos planas, es decir, con poca dispersión. Por ello, es posible encontrar la energía del agregado resolviendo el problema no para todos los k_i , sino para un número reducido de puntos k_i .

2.3. Software DACAPO

Los cálculos computacionales se llevan a cabo mediante el software DACAPO en el clúster de procesadores LARISA, que es el empleado por el Grupo de Física de Nanoestructuras de la Universidad de Valladolid.

Es un programa de simulaciones fundamentado en la Teoría del Funcional de la Densidad, muy útil de cara al estudio de sistemas atómicos reducidos, clústeres y sólidos. DACAPO utiliza una base de ondas planas y *pseudopotenciales ultrasuaves de Vanderbilt*⁶. La DFT se usa en su Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA), mediante el potencial de intercambio-correlación de Perdew-Wang (PW91).

El programa resuelve de forma autoconsistente un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas. Para ello, en líneas generales, requiere como *input* las posiciones y momentos magnéticos de spin iniciales de los átomos del sistema y como *output* devuelve la energía y el momento magnético de spin de la estructura de mínima energía así como su geometría.

Dichas simulaciones se realizan en condiciones de temperatura de 0,005 K tomando $2 \times 2 \times 1$ puntos k en la primera zona de Brillouin para una supercelda cúbica de 15 Å de lado. El hecho de coger una temperatura tan baja está relacionado con la distribución de Fermi-Dirac para electrones (siguiendo el principio de exclusión de Fermi y la regla de Aufbau de ocupación de los estados en orden creciente de energía): cuanto más cercana al cero absoluto sea la temperatura, más abrupta es la distribución, de forma que se puede asegurar que la ocupación de los estados electrónicos va a ser 0 o 1. Además, un cálculo termina cuando la diferencia de fuerza del sistema entre dos iteraciones consecutivas es inferior a $0,05 \text{ eV}/\text{Å}$, valor elegido como truncamiento.

⁶Recibe este nombre por el físico estadounidense David Vanderbilt, profesor en la Universidad de Rutgers, New Jersey, Estados Unidos.

Capítulo 3

Resultados

Se estudia la adsorción de una molécula de hidrógeno en nanopartículas de seis átomos, para varios metales del *periodo* 4 y los bloques $4s$ y $3d$. La estructura final puede presentar el hidrógeno en forma de molécula H_2 (adsorción molecular) o en forma disociada $H + H$ (adsorción disociativa). Por tanto, se estudian las distintas configuraciones finales con hidrógeno molecular y disociado, de manera que la estructura más favorable para adsorber hidrógeno será la de mayor estabilidad.

3.1. Tratamiento de resultados

En primer lugar, es preciso determinar cuál es la geometría de mínima energía para cada metal, es decir, la que presenta el valor mínimo de la hipersuperficie de potencial para las estructuras analizadas, con lo cual es la más estable.

El software facilita dicha geometría final, así como su energía¹ y momento magnético de spin². Para asegurarse de que realmente se trata de la configuración de mínima energía, hay que comprobarlo con distintas geometrías y momentos magnéticos de spin iniciales.

¹Un aspecto a tener en cuenta es que el valor de la energía que aporta el programa depende del pseudopotencial y, por tanto, no tiene significado físico por sí mismo. Lo que sí tiene sentido físico son las diferencias de energía, como es el caso de la energía de enlace o formación y la energía de adsorción.

²Momento magnético de spin: $\boldsymbol{\mu} = -(g_s/\hbar)\mu_B\mathbf{S}$, donde $g_s \simeq 2$ es el factor de Landé para el electrón y μ_B es el magnetón de Bohr. \mathbf{S} es el operador de spin del sistema, cuyo número cuántico de spin se toma como $S \equiv (1/2)(n^\circ e^- \text{spin}^\uparrow - n^\circ e^- \text{spin}^\downarrow)$.

A lo largo del Trabajo, se da el módulo μ del momento magnético de spin en unidades de magnetón de Bohr μ_B .

3.1.1. Energía de enlace

Una vez se conoce con certeza la configuración más estable, se puede calcular la energía de enlace o formación como la diferencia de energía entre los seis átomos por separado y la energía de la nanopartícula metálica

$$E_{enlace}(metal_6) = 6E(metal_{atom}) - E(metal_6). \quad (3.1)$$

Con esta definición, si $E_{enlace} > 0$ entonces el sistema está ligado, esto es, que la nanopartícula metálica es más estable que los átomos por separado.

3.1.2. Energía de adsorción

A la hora de incorporar hidrógeno molecular y disociado a la estructura de mínima energía, hay que tener en cuenta todas las configuraciones posibles y distintas para vértices, aristas, caras, cara-arista... ya que por simetría algunas pueden repetirse. De nuevo, el software DACAPO devuelve la estructura más estable con el hidrógeno adherido y sus correspondientes energía y momento magnético de spin finales. Así, se calcula la energía de adsorción, que no es más que la diferencia de energía de la nanopartícula metálica y del hidrógeno por separado, menos la del sistema conjunto

$$E_{ads}(metal_6 + hidrógeno) = E(metal_6) + E(H_2) - E(metal_6 + hidrógeno), \quad (3.2)$$

donde el hidrógeno puede presentarse en forma molecular H_2 o disociada $2H$ en la estructura final. La energía $E(H_2)$ también se obtiene por simulación y su valor es $E(H_2) = -31,807339 \text{ eV}$. En efecto, con esta definición si $E_{ads} > 0$ el sistema tiene menor energía con hidrógeno adherido y es más estable.

3.1.3. Diferencia de densidades electrónicas

A la hora de tratar los resultados también se puede representar la diferencia de densidades electrónicas del sistema completo con respecto al metal y al hidrógeno por sepa-

3.2. Resultados de las simulaciones

rado, con el fin de analizar la distribución de la densidad electrónica antes y después de la adsorción de hidrógeno, que aporta información sobre el enlace.

Se representa por medio de nubes electrónicas. En color verde se muestra aquella región que tiene menor densidad electrónica en el sistema global que en sus componentes independientes y en amarillo las zonas de mayor densidad electrónica.

3.2. Resultados de las simulaciones

3.2.1. Níquel

3.2.1.1. Nanopartícula de Ni_6

La estructura de la nanopartícula de Ni_6 en el estado fundamental es

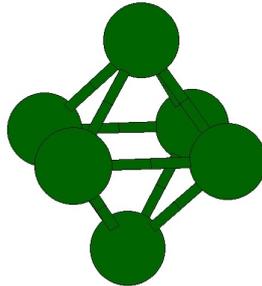


Figura 3.1: Configuración de mínima energía del Ni_6 .

Se trata de un octaedro cuya energía es $E(Ni_6) = -7827,496054 \text{ eV}$ y su momento magnético de spin, $\mu(Ni_6) = 8 \mu_B$. Sabiendo que la energía de un átomo de níquel es $E(Ni_{atom}) = -1301,842600 \text{ eV}$ y su momento magnético de spin es $\mu(Ni_{atom}) = 2 \mu_B$ se obtiene una energía de enlace de $E_{enlace}(Ni_6) = 16,440454 \text{ eV} > 0$, con lo que la nanopartícula está ligada.

3.2.1.2. Nanopartícula de Ni_6 con hidrógeno molecular H_2

Al añadir una molécula de hidrógeno a la nanoestructura, la configuración de mínima energía se obtiene para la molécula situada en un vértice del octaedro.

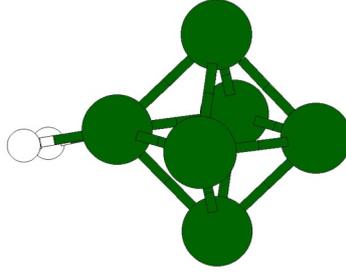


Figura 3.2: Configuración de mínima energía del $Ni_6 + H_2$.

Tiene una energía de $E(Ni_6 + H_2) = -7859,900913 \text{ eV}$ y su momento magnético de spin se reduce a $\mu(Ni_6 + H_2) = 6 \mu_B$. El valor de la energía de adsorción es $E_{ads}(Ni_6 + H_2) = 0,597520 \text{ eV}$, lo cual indica que la estructura es más estable que sus componentes independientes.

Representando la diferencia de densidad electrónica para el sistema completo y el Ni_6 y el H_2 por separado se obtiene

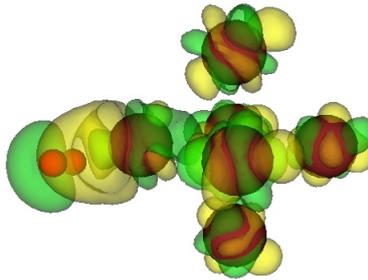


Figura 3.3: Diferencia de densidades electrónicas del $Ni_6 + H_2$ con respecto al Ni_6 y al H_2 independientes.

Se puede apreciar la forma en que se reorganiza la nube electrónica, de las zonas verdes a las amarillas. La molécula de H_2 no se rodea completamente de carga eléctrica, sino que la mayor parte de dicha carga se sitúa entre la molécula y el átomo de níquel más próximo, quedando una zona de menor densidad electrónica en la parte de H_2 más alejada del Ni_6 . Es decir, la densidad electrónica se concentra en la zona donde se forma el enlace, que es de tipo covalente.

3.2.1.3. Nanopartícula de Ni_6 con hidrógeno disociado $2H$

En el caso disociado, la disposición más estable es aquella en la que los átomos de hidrógeno se encuentran en dos aristas del octaedro que comparten un vértice.

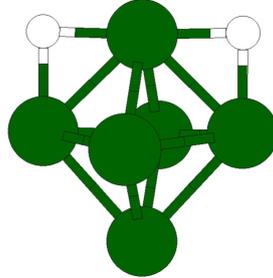


Figura 3.4: Configuración de mínima energía del $Ni_6 + 2H$.

Dicha estructura tiene una energía de $E(Ni_6 + 2H) = -7860,414042 eV$ y un momento magnético de spin igual a $\mu(Ni_6 + 2H) = 6 \mu_B$. Se obtiene una energía de adsorción de $E_{ads}(Ni_6 + 2H) = 1,110649 eV$, de modo que aumenta la estabilidad del sistema con respecto a sus componentes sin interaccionar.

Si se representa la diferencia de densidades electrónicas entre el $Ni_6 + 2H$ y sus constituyentes por separado se tiene

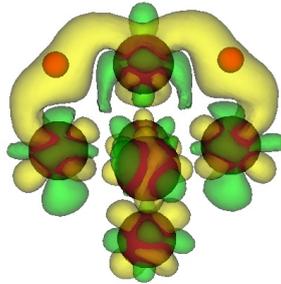


Figura 3.5: Diferencia de densidades electrónicas del $Ni_6 + 2H$ con respecto al Ni_6 y al $2H$ independientes.

La figura indica que la carga electrónica se desplaza hacia las zonas amarillas, rodeando a los átomos de hidrógeno para dar lugar a enlaces de tipo hidruro metálico y la densidad disminuye en el interior del agregado.

3.2.2. Vanadio

3.2.2.1. Nanopartícula de V_6

La geometría de más baja energía para el vanadio es un octaedro.

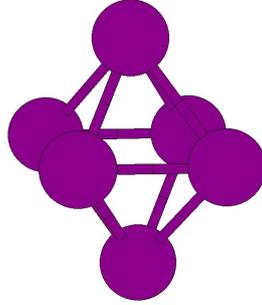


Figura 3.6: Configuración de mínima energía del V_6 .

Su energía y momento magnético de spin son $E(V_6) = -11736,681003 \text{ eV}$ y $\mu(V_6) = 0$, respectivamente. Para el átomo de vanadio se obtiene $E(V_{atom}) = -1953,382469 \text{ eV}$ y momento magnético de spin $\mu(V_{atom}) = 5 \mu_B$. Con lo cual la energía de enlace de la nanopartícula metálica es $E_{enlace}(V_6) = 16,386189 \text{ eV} > 0$, es decir, el sistema está ligado.

3.2.2.2. Nanopartícula de V_6 con hidrógeno molecular H_2

La estructura de mayor estabilidad es

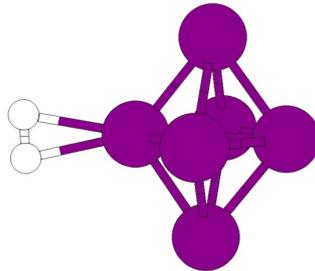


Figura 3.7: Configuración de mínima energía del $V_6 + H_2$.

Corresponde a la molécula de hidrógeno H_2 situada en uno de los vértices del octaedro de V_6 . Su energía es $E(V_6 + H_2) = -11768,794862 \text{ eV}$ y su momento magnético de spin es $\mu(V_6 + H_2) = 0$. Para la energía de adsorción el valor obtenido es $E_{ads}(V_6 + H_2) =$

3.2. Resultados de las simulaciones

0,306520 eV, por lo que aumenta la estabilidad del sistema al incorporar la molécula de hidrógeno.

Por otro lado, la diferencia de densidades electrónicas del $V_6 + H_2$ con respecto al V_6 y al H_2 independientes es

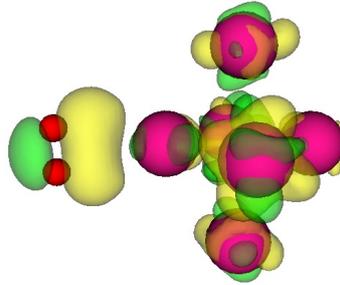


Figura 3.8: Diferencia de densidades electrónicas del $V_6 + H_2$ con respecto al V_6 y al H_2 independientes.

Se observa que la zona de H_2 más alejada del V_6 pierde densidad electrónica, mientras la mayor parte de la nube de carga se desplaza a la región entre la molécula de H_2 y la nanopartícula metálica para mantenerlas ligadas mediante enlace de tipo covalente.

3.2.2.3. Nanopartícula de V_6 con hidrógeno disociado $2H$

La estructura más estable es

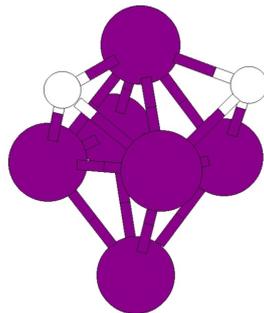


Figura 3.9: Configuración de mínima energía del $V_6 + 2H$.

Su energía y momento magnético de spin son $E(V_6 + 2H) = -11770,486449$ eV y $\mu(V_6 + 2H) = 0$, respectivamente. Por su parte, la energía de adsorción es $E_{ads}(V_6 + 2H) = 1,998107$ eV, siendo el sistema más estable que sus componentes independientes.

En cuanto a la diferencia de densidad electrónica entre el $V_6 + 2H$ y sus constituyentes por separado se obtiene

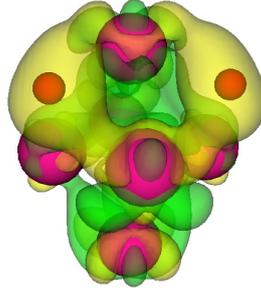


Figura 3.10: Diferencia de densidades electrónicas del $V_6 + 2H$ con respecto al V_6 y al $2H$ independientes.

Se puede distinguir con claridad la formación de enlaces de tipo hidruro metálico, ya que la carga eléctrica se desplaza de la zona interior (nube verde) del sistema hacia los átomos de hidrógeno, rodeándolos (nube amarilla).

3.2.3. Titanio

3.2.3.1. Nanopartícula de Ti_6

En el caso del titanio, se obtienen dos estructuras con energías que se diferencian en unos 20 meV . Con lo cual, a la hora de incorporar el hidrógeno hay que hacerlo sobre ambas geometrías, ya que esa diferencia de energía no es significativa para saber cuál de las dos será más estable al adsorber el hidrógeno. Por tanto, las dos geometrías están degeneradas.

Para el átomo de titanio se tiene una energía de $E(Ti_{atom}) = -1587,971408 \text{ eV}$ y un momento magnético de spin igual a $\mu(Ti_{atom}) = 4 \mu_B$.

Nanopartícula de $Ti_6[oct]$

Una de las dos estructuras es un octaedro de energía $E(Ti_6[oct]) = -9545,032873 \text{ eV}$ y momento magnético de spin $\mu(Ti_6[oct]) = 2 \mu_B$, siendo su energía de enlace igual a $E_{enlace}(Ti_6[oct]) = 17,204425 \text{ eV} > 0$ y, por tanto, la nanopartícula es más estable que los átomos por separado.

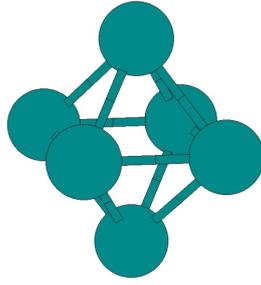


Figura 3.11: Configuración de mínima energía del $Ti_6[oct]$.

Nanopartícula de $Ti_6[bpt]$

La otra geometría se corresponde con una bipirámide pentagonal truncada (a partir de ahora, bpt), cuyos respectivos energía y momento magnético de spin son $E(Ti_6[bpt]) = -9545,053347 \text{ eV}$ y $\mu(Ti_6[bpt]) = 4 \mu_B$. Calculando su energía de enlace, el valor que se obtiene es $E_{enlace}(Ti_6[bpt]) = 17,224899 \text{ eV}$.

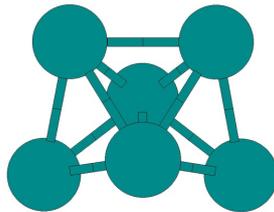


Figura 3.12: Configuración de mínima energía del $Ti_6[bpt]$.

3.2.3.2. Nanopartícula de Ti_6 con hidrógeno molecular H_2

Nanopartícula de $Ti_6[oct] + H_2$

Para el caso de Ti_6 en forma de octaedro con hidrógeno molecular H_2 no se consigue obtener ninguna configuración con energía de adsorción positiva. Esto quiere decir que la nanopartícula metálica Ti_6 y la molécula de hidrógeno H_2 tienen menor energía que la estructura $Ti_6 + H_2$ y son más estables. Por tanto, se puede interpretar que los sistemas completos $Ti_6 + H_2$ probados no se darían en la naturaleza de manera espontánea, se necesitaría un aporte de energía para formarlos.

Nanopartícula de $Ti_6[bpt]+H_2$

La estructura más estable es la siguiente

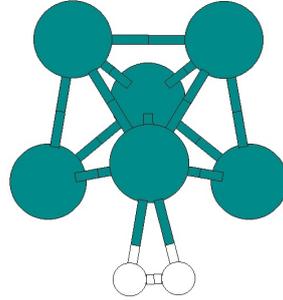


Figura 3.13: Configuración de mínima energía del $Ti_6[bpt] + H_2$.

La molécula de hidrógeno se encuentra en uno de los vértices de la nanopartícula metálica. Su energía es $E(Ti_6[bpt] + H_2) = -9576,973585 \text{ eV}$ y su momento magnético de spin es $\mu(Ti_6[bpt] + H_2) = 4 \mu_B$. Se obtiene una energía de adsorción de $E_{ads}(Ti_6[bpt] + H_2) = 0,112899 \text{ eV}$, esto es, aumenta la estabilidad del sistema respecto a la que tienen sus componentes de forma independiente.

Representando la diferencia de densidades electrónicas entre el $Ti_6[bpt] + H_2$ y la nanopartícula $Ti_6[bpt]$ y la molécula H_2 por separado, se aprecia que la carga electrónica se redistribuye colocándose en la zona entre la molécula y el átomo de titanio más próximo. Así se consigue que el H_2 se mantenga unido a la nanopartícula de Ti_6 a través de un enlace covalente, comportamiento que se viene observando.

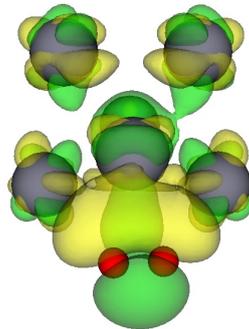


Figura 3.14: Diferencia de densidades electrónicas del $Ti_6[bpt] + H_2$ con respecto al $Ti_6[bpt]$ y al H_2 independientes.

3.2.3.3. Nanopartícula de Ti_6 con hidrógeno disociado $2H$

Nanopartícula de $Ti_6[oct]+2H$

La configuración de menor energía presenta los átomos de hidrógeno en dos caras contiguas del octaedro.

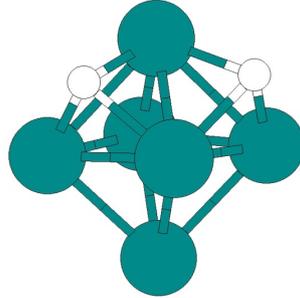


Figura 3.15: Configuración de mínima energía del $Ti_6[oct] + 2H$.

Tiene una energía de $E(Ti_6[oct] + 2H) = -9578,858590 eV$ y un momento magnético de spin igual a $\mu(Ti_6[oct] + 2H) = 0$. Le corresponde una energía de adsorción de $E_{ads}(Ti_6[oct] + 2H) = 2,018378 eV$, es decir, el la estructura aumenta su estabilidad con respecto a sus componentes por separado.

Al representar la diferencia de densidades electrónicas entre el $Ti_6[oct] + 2H$ y sus constituyentes $Ti_6[oct]$ y $2H$ de forma independiente, se aprecia que la nube de carga electrónica rodea los átomos de hidrógeno, dando lugar a enlaces de tipo hidruro metálico.

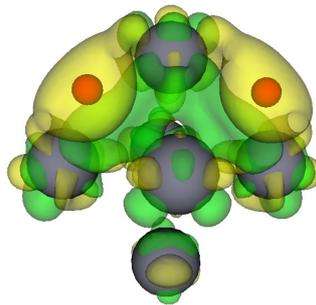


Figura 3.16: Diferencia de densidades electrónicas del $Ti_6[oct] + 2H$ con respecto al $Ti_6[oct]$ y al $2H$ independientes.

Nanopartícula de $Ti_6[ico]+2H$

La estructura más estable obtenida es

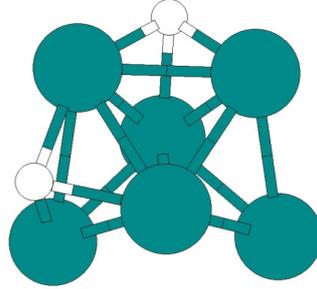


Figura 3.17: Configuración de mínima energía del $Ti_6[bpt] + 2H$.

Los átomos de hidrógeno están situados en dos caras de la bipirámide pentagonal truncada que comparten un vértice. Le corresponde una energía de $E(Ti_6[bpt] + 2H) = -9578,905672 \text{ eV}$ y un momento magnético de spin igual a $\mu(Ti_6[bpt] + 2H) = 2 \mu_B$. Su energía de adsorción es $E_{ads}(Ti_6[bpt] + 2H) = 2,044986 \text{ eV}$, lo cual implica una estabilización del sistema al añadir el hidrógeno.

En cuanto a la diferencia de densidades del sistema completo con respecto al $Ti_6[bpt]$ y al $2H$ por separado se observa que la densidad electrónica se reorganiza colocándose alrededor de los átomos de hidrógeno para formar un hidruro metálico.

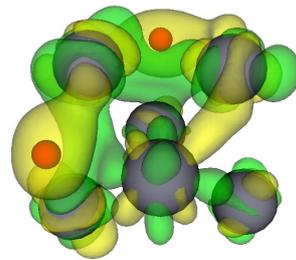


Figura 3.18: Diferencia de densidades electrónicas del $Ti_6[bpt] + 2H$ con respecto al $Ti_6[bpt]$ y al $2H$ independientes.

3.2.4. Calcio

3.2.4.1. Nanopartícula de Ca_6

La configuración de mínima energía para la nanopartícula de Ca_6 es una bipirámide pentagonal truncada.

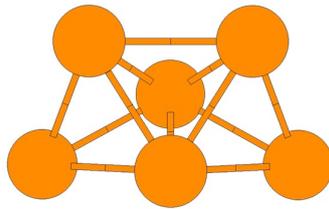


Figura 3.19: Configuración de mínima energía del Ca_6 .

La simulación da una energía de $E(Ca_6) = -6099,409264 \text{ eV}$ y momento magnético de spin $\mu(Ca_6) = 0$. Sabiendo que para el átomo se tiene $E(Ca_{atom}) = -1015,800041 \text{ eV}$ y momento magnético de spin $\mu(Ca_{atom}) = 0$, la energía de enlace es $E_{enlace}(Ca_6) = 4,609018 \text{ eV} > 0$, esto es, el sistema está ligado.

3.2.4.2. Nanopartícula de Ca_6 con hidrógeno molecular H_2

Para el caso molecular las estructuras obtenidas tienen una energía de apenas 10 meV . Además, en ellas la molécula de hidrógeno tiende a separarse hasta distancias superiores a $2,7 \text{ \AA}$. Por tanto, teniendo en cuenta estas magnitudes se puede interpretar que en los sistemas probados la molécula de hidrógeno no se adhiere de forma significativa a la nanopartícula metálica.

3.2.4.3. Nanopartícula de Ca_6 con hidrógeno disociado $2H$

La configuración de mínima energía que se obtiene es

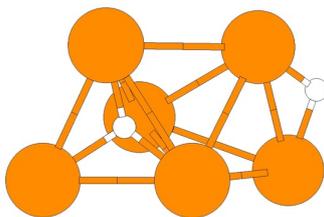


Figura 3.20: Configuración de mínima energía para el $Ca_6 + 2H$.

Se observa que uno de los átomos de hidrógeno se sitúa en una de las aristas de la bipirámide pentagonal truncada, mientras que el otro está dentro de la nanoestructura metálica. Al inicio de la simulación, el átomo de H que acaba en el interior del Ca_6 se encontraba en una de las caras de la nanopartícula metálica.

Lo que ocurre es que la bipirámide pentagonal truncada de calcio es relativamente grande, los átomos están bastante separados unos de otros, de manera que el hidrógeno es capaz de interactuar con el átomo de Ca situado en el vértice opuesto a la cara donde se encuentra el H al comienzo. Esto hace que el sistema minimice su energía con el átomo de hidrógeno en la zona interna del Ca_6 . En el resto de agregados metálicos esto no ocurre porque forman estructuras más compactas en las que no cabe un átomo de hidrógeno.

La energía de dicha estructura es $E(Ca_6 + 2H) = -6132,758050 \text{ eV}$ y su momento magnético de spin es $\mu(Ca_6 + 2H) = 0$, obteniéndose una energía de adsorción igual a $E_{ads}(Ca_6 + 2H) = 1,541457 \text{ eV}$, con lo que aumenta la estabilidad al incorporar el hidrógeno.

La diferencia de densidades electrónicas entre el sistema completo y la nanopartícula metálica y el hidrógeno disociado por separado es

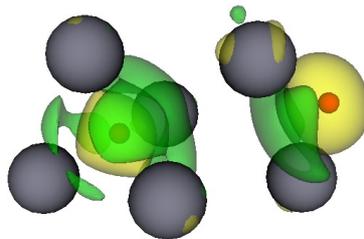


Figura 3.21: Diferencia de densidades electrónicas del $Ca_6 + 2H$ con respecto al Ca_6 y al $2H$ independientes.

Se puede apreciar cómo la densidad electrónica se reorganiza para ocupar las posiciones alrededor de los átomos de hidrógeno, dando lugar a enlaces de tipo hidruro metálico.

3.3. Resultados facilitados por el Grupo de Física de Nanoestructuras de la UVa: cobalto

3.3.1. Nanopartícula de Co_6

Con el propósito de llevar a cabo un estudio comparativo más amplio sobre la adsorción y disociación del hidrógeno, el Grupo de Física de Nanoestructuras de la Universidad de Valladolid proporcionó varios resultados obtenidos previamente para el cobalto. En concreto, los datos y las figuras se extrajeron de [2].

Su geometría más estable es un octaedro.

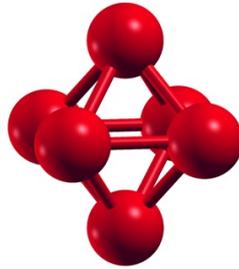


Figura 3.22: Configuración de mínima energía del Co_6 .

Fuente: García-Díez, K. (2017). *Cálculos electrónicos de la disociación del hidrógeno en nanopartículas de cobalto*. Recuperado de: <http://uvadoc.uva.es>.

Tiene una energía de $E(Co_6) = -6549,349937 \text{ eV}$, siendo su momento magnético de spin $\mu(Co_6) = 14 \mu_B$. Para el átomo de cobalto la energía obtenida es $E(Co_{atom}) = -1094,586794 \text{ eV}$ con lo que resulta una energía de enlace de $E_{enlace}(Co_6) = 18,170825 \text{ eV}$ y, por tanto, la nanopartícula es más estable que los átomos separados.

3.3.2. Nanopartícula de Co_6 con hidrógeno molecular H_2

La disposición más estable tiene la molécula de hidrógeno en un vértice del octaedro. Le corresponde una energía de $E(Co_6+H_2) = -6581,277279 \text{ eV}$ y un momento magnético de spin igual a $\mu(Co_6 + H_2) = 14 \mu_B$. Por tanto, su energía de adsorción es $E_{ads}(Co_6 + H_2) = 0,120003 \text{ eV}$, siendo el sistema más estable al incorporar la molécula de hidrógeno.

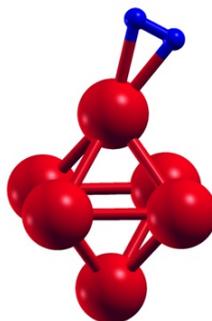


Figura 3.23: Configuración de mínima energía para el $Co_6 + H_2$.
Fuente: García-Díez, K. (2017). *Cálculos electrónicos de la disociación del hidrógeno en nanopartículas de cobalto*. Recuperado de: <http://uvadoc.uva.es>.

Al representar la diferencia de densidades electrónicas entre el sistema completo y sus constituyentes se tiene

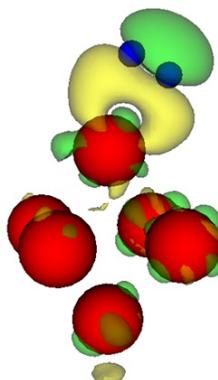


Figura 3.24: Diferencia de densidades electrónicas del $Co_6 + H_2$ con respecto al Co_6 y al H_2 independientes. Fuente: García-Díez, K. (2017). *Cálculos electrónicos de la disociación del hidrógeno en nanopartículas de cobalto*. Recuperado de: <http://uvadoc.uva.es>.

La nube electrónica pasa a situarse en la zona entre la molécula y la nanopartícula metálica para mantenerlas unidas mediante enlace covalente.

3.3.3. Nanopartícula de Co_6 con hidrógeno disociado 2H

La configuración de mínima energía se obtiene para los átomos de hidrógeno situados en dos aristas no consecutivas con vértice común.

3.4. Recopilación de resultados y representaciones gráficas

La energía del sistema es $E(Co_6 + 2H) = -6581,760500 \text{ eV}$ y el momento magnético de spin se reduce a $\mu(Co_6 + 2H) = 12 \mu_B$. La energía de adsorción tiene un valor de $E_{ads}(Co_6+2H) = 0,603227 \text{ eV} > 0$ lo cual quiere decir que la nanopartícula con hidrógeno adsorbido es más estable que el Co_6 y el hidrógeno por separado.

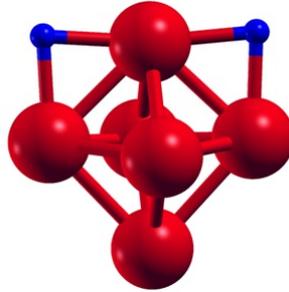


Figura 3.25: Configuración de mínima energía para el $Co_6 + 2H$.

Fuente: García-Díez, K. (2017). *Cálculos electrónicos de la disociación del hidrógeno en nanopartículas de cobalto*. Recuperado de: <http://uvadoc.uva.es>.

A continuación, se representa la diferencia de densidades electrónicas entre el sistema completo y la nanopartícula metálica y el hidrógeno independientes.

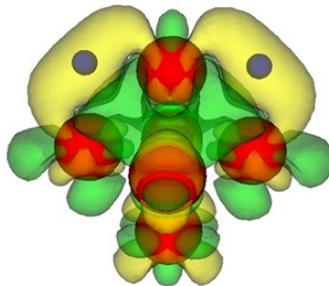


Figura 3.26: Diferencia de densidades electrónicas del $Co_6 + 2H$ con respecto al Co_6 y al $2H$ independientes. Fuente: García-Díez, K. (2017). *Cálculos electrónicos de la disociación del hidrógeno en nanopartículas de cobalto*. Recuperado de: <http://uvadoc.uva.es>.

Se observa que parte de la carga electrónica se ha desplazado de las regiones verdes a las amarillas (que son las que tienen mayor densidad electrónica en el sistema completo) para dar lugar a enlaces de tipo hidruro metálico, ya que se pueden apreciar los átomos de hidrógeno rodeados de carga eléctrica. Es decir, la densidad electrónica se reorganiza en todo el sistema, creciendo en las zonas de enlace a expensas de la región interior.

3.4. Recopilación de resultados y representaciones gráficas

A continuación se muestran los momentos magnéticos de spin y las energías características de cada estructura final y para cada metal. Los metales aparecen en orden creciente de número atómico³.

Tabla 3.1: Momento magnético de spin y energía de enlace de las nanopartículas metálicas.

Nanopartícula	μ/μ_B	$E_{\text{enlace}}/\text{eV}$
Ca_6	0	4,609018
$Ti_6[\text{oct}]$	2	17,204425
$Ti_6[\text{bpt}]$	4	17,224899
V_6	0	16,386189
Co_6	14	18,170825
Ni_6	8	16,440454

Tabla 3.2: Momento magnético de spin y energía de adsorción de los sistemas $metal_6 + H_2$.

Nanopartícula	μ/μ_B	E_{ads}/eV
$Ti_6[\text{bpt}] + H_2$	4	0,112899
$V_6 + H_2$	0	0,306520
$Co_6 + H_2$	14	0,120003
$Ni_6 + H_2$	6	0,597520

Tabla 3.3: Momento magnético de spin y energía de adsorción de los sistemas $metal_6 + 2H$.

Nanopartícula	μ/μ_B	E_{ads}/eV
$Ca_6 + 2H$	0	1,541457
$Ti_6[\text{oct}] + 2H$	0	2,018378
$Ti_6[\text{bpt}] + 2H$	2	2,044986
$V_6 + 2H$	0	1,998107
$Co_6 + 2H$	12	0,603227
$Ni_6 + 2H$	6	1,110649

³Números atómicos: $Z(Ca) = 20$, $Z(Ti) = 22$, $Z(V) = 23$, $Z(Co) = 27$ y $Z(Ni) = 28$.

3.4. Recopilación de resultados y representaciones gráficas

Para tratar de analizar cómo se comportan los metales es conveniente representar de forma gráfica los resultados.

En la siguiente gráfica se muestra la energía de adsorción y el momento magnético de spin para los sistemas $metal_6 + H_2$ en función del número de electrones de valencia⁴ del átomo del metal correspondiente.

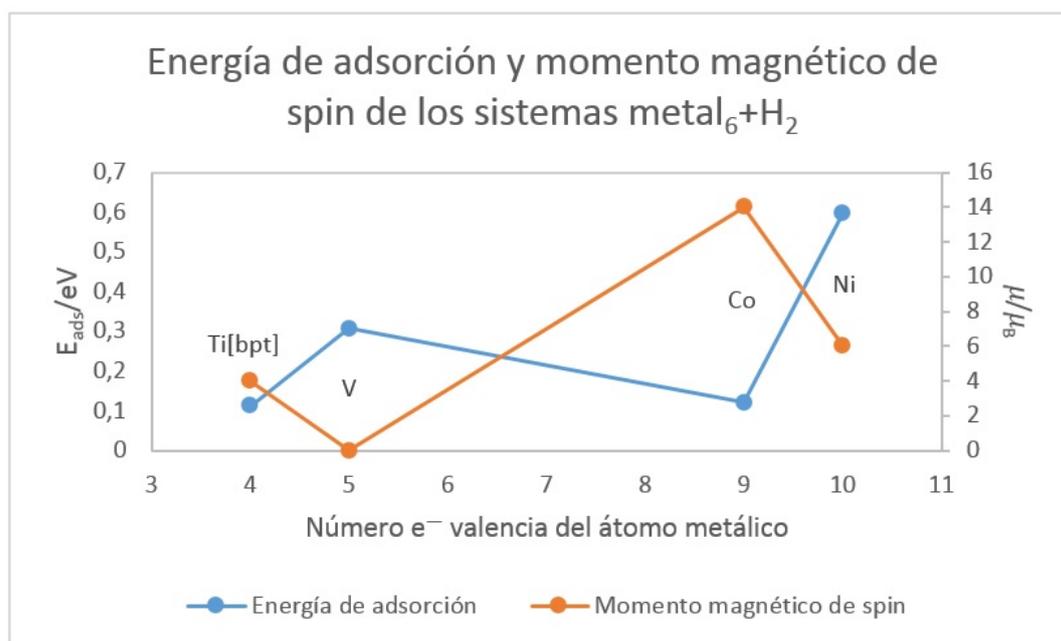


Figura 3.27: Energía de adsorción y momento magnético de spin de los sistemas $metal_6 + H_2$.

Como se puede observar, tanto la energía de adsorción como el momento magnético no muestran un comportamiento concreto al aumentar el número de electrones de valencia.

También se puede representar la gráfica que corresponde a los sistemas $metal_6 + 2H$.

⁴Al tratarse de metales del periodo 4, el número de electrones de valencia se obtiene restando el número atómico del argón ($Z(Ar) = 18$) al número atómico del metal correspondiente.

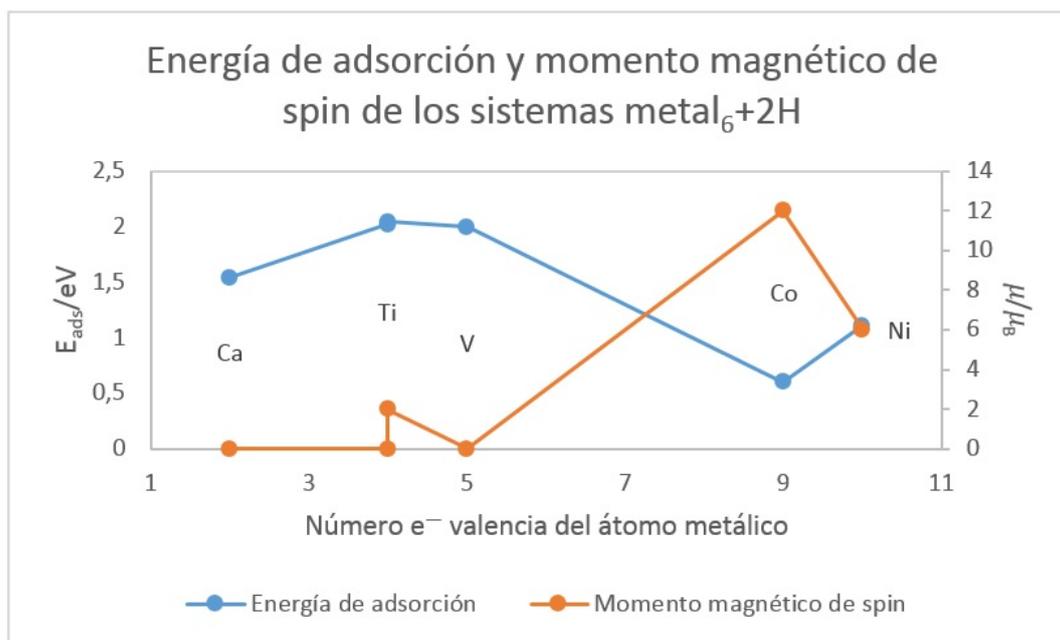


Figura 3.28: Energía de disociación y momento magnético de spin de los sistemas $metal_6 + 2H$.

En este caso tampoco hay una tendencia clara en el comportamiento de los metales analizados.

Por otro lado, utilizando las tablas de resultados se puede examinar cómo se modifica el momento magnético de spin de los sistemas $metal_6$ al adsorber hidrógeno. Para la vía molecular, todas las nanopartículas mantienen su μ , excepto el Ni_6 , para el cual el μ se reduce en dos unidades μ_B . En cuanto al caso disociativo, todos los sistemas disminuyen su momento magnético de spin en dos unidades μ_B , con excepción de aquellos cuyo μ ya era nulo. Esta reducción del momento magnético de spin en dos unidades μ_B se debe al acoplamiento del spin de dos electrones del $metal_6$ con el spin de los dos electrones de los dos átomos de hidrógeno.

Capítulo 4

Conclusiones

Analizando los resultados obtenidos se extraen las siguientes conclusiones:

- En primer lugar, se observa una gran diferencia en la energía de enlace del Ca_6 con respecto al resto de metales. Se debe a que el calcio pertenece al bloque 4s de la tabla periódica mientras que los demás están incluidos en el bloque 3d. Esto influye en el número de electrones de valencia, por lo que al formar la nanopartícula metálica las nubes electrónicas de los átomos de Ca son menos densas e interaccionan menos, hay menos solapamiento, con lo cual la estructura resulta ser menos estable.

También está relacionado con el hecho de que los orbitales 4s son más profundos que los 3d, es decir, su energía es más negativa, por lo que son más estables y su tendencia a interaccionar es menor.

- A la hora de adsorber hidrógeno por la vía molecular, la nanopartícula que más liga la molécula H_2 es la de níquel Ni_6 . En el caso del Ca_6 la energía de adsorción obtenida es realmente pequeña y la molécula de H_2 se separa considerablemente del metal. Por su parte, para el Ti_6 con estructura de octaedro las energías de adsorción del hidrógeno molecular resultaban ser negativas, lo cual indica que el sistema obtenido es más estable para el Ti_6 y el H_2 sin interaccionar.
- En cuanto a la adsorción de hidrógeno por la vía disociativa, los valores más altos se obtienen para las dos estructuras de Ti_6 y para V_6 , ambos *metales de transición*

*tempranos*¹. Además, en las tres configuraciones los átomos de hidrógeno se adhieren a las caras de las correspondientes estructuras geométricas, que son zonas de gran superficie. De esta forma, se consigue mayor interacción con los átomos metálicos, mayor estabilidad y, como consecuencia, mayor energía de adsorción.

Por otro lado, no se aprecian diferencias significativas en las energías de adsorción disociativa para las dos geometrías del titanio (están degeneradas), hecho que está relacionado con la similitud en sus energías de enlace.

- Respecto a la diferencia de densidades electrónicas entre el sistema completo con respecto a la nanopartícula metálica y el hidrógeno por separado, existe una distinción entre los caminos molecular y disociativo. En el caso molecular, la nube electrónica se sitúa en la zona entre la molécula de H_2 y la nanopartícula metálica, formándose un enlace covalente. Mientras tanto, en la vía disociativa la nube electrónica tiende a rodear los átomos de hidrógeno, dando lugar a enlaces de tipo hidruro metálico.
- Por otro lado, destaca la diferencia en la energía de adsorción entre las vías molecular y disociativa, siendo notablemente mayor en el caso disociativo. Con lo cual, al incorporar una molécula de hidrógeno a la correspondiente nanopartícula metálica, el H_2 se disocia para que el sistema alcance una estructura más estable.

En definitiva, de entre los metales estudiados, las energías de adsorción de hidrógeno más altas se obtienen para la vía disociativa y, en concreto, para el titanio (estructuras de octaedro y bipirámide pentagonal truncada) y el vanadio, siendo ambos metales de transición tempranos. Por tanto, se puede concluir que entre las nanopartículas metálicas propuestas para adsorber hidrógeno, las de titanio y las de vanadio podrían ser las más favorables.

¹Metales de transición tempranos (*early transition metals*) son los que se encuentran entre los grupos 3 y 7. Los metales de transición tardíos (*late transition metals*) corresponden a los grupos del 8 al 12. De los metales analizados el calcio es un alcalino-térreo (grupo 2). Metales de transición tempranos son el titanio (grupo 4) y el vanadio (grupo 5). Tanto el cobalto (grupo 9) como el níquel (grupo 10) son metales de transición tardíos.

Referencias bibliográficas

- [1] Ashcroft, N. W. & Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. Belmont, Massachusetts, United States: Brooks Cole.
- [2] García-Díez, K. (2017). *Cálculos electrónicos de la disociación del hidrógeno en nanopartículas de cobalto* (Trabajo de Fin de Grado). Universidad de Valladolid, Valladolid, España.
- [3] Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, *136*, 3B.
- [4] Hook, J. R. & Hall, H. E. (1995). *Solid State Physics*. Hoboken, New Jersey, United States: Wiley.
- [5] Kohn, W., Becke, A. D. & Parr, R. G. (1996). Density Functional Theory of Electronic Structure. *The Journal of Physical Chemistry*, *100* (31), 12974-12980.
- [6] Kohn, W. & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, *140*, 4A.
- [7] Kubas, G. J. (2007). *Fundamentals of H₂ binding and reactivity on transition metals underlying hydrogenase function and H₂ production and storage*. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico, United States.
- [8] Lachawiec, A. J., Qi, G. & Yang, R. T. (2005). Hydrogen Storage in Nanostructured Carbons by Spillover: Bridge-Building Enhancement. *Langmuir*, *2005*,(21), 11418-11424.

- [9] Rogers, S. M. (2017). *Designing metal nanoparticles for catalysis* (Ph. D. Thesis). University College London, London, United Kingdom.
- [10] Satyapal, S., Petrovic, J., Read, C., Thomas, G. & G., Ordaz. (2006). U. S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress toward meeting hydrogen-powered vehicle requirement. *Catalysis Today*, 120 (2007), 246-256.
- [11] Toulouse, A. (2017). *Introduction to density-functional theory*. Université Pierre et Marie Curie et CNRS, Paris, France.
- [12] Tzimas, E., Filou, C. & Veyret, J. B. (2003). *Hydrogen storage: State of the Art and future perspective*. Institute for Energy, Petten, The Netherlands.
- [13] Verendel, J. J. (2012). *Transition metal catalysis for selective synthesis and sustainable Chemistry*. Uppsala University, Uppsala, Sweden.
- [14] Züttel, A. (2003). *Materials for hydrogen storage*. University of Fribourg, Fribourg, Switzerland.

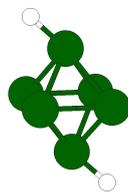
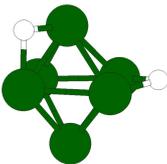
Anexo

Resultados de las simulaciones

Se muestran los resultados correspondientes a las distintas estructuras finales que se obtienen para cada metal, pero de mayor energía (menos estables) que las expuestas en el Capítulo 3. Se indica su configuración, su energía, su momento magnético de spin y su energía de adsorción. Entre las posibles disposiciones finales (separadas por una línea horizontal doble) se puede encontrar el hidrógeno en forma molecular o disociada. En esta última puede estar situado en vértices, aristas, caras o cara-arista.

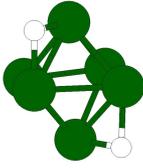
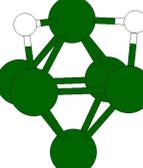
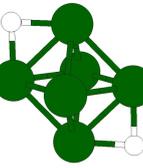
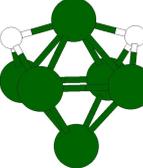
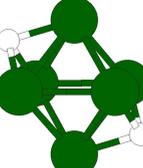
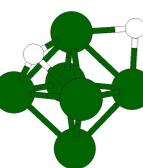
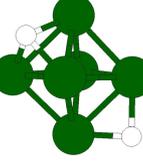
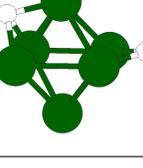
1. Níquel

Tabla 1: Resultados de las simulaciones para el níquel.

Nanopartícula	E/eV	μ/μ_B	E_{ads}/eV
	-7859,542215	8	0,238822
	-7860,325462	6	1,022069

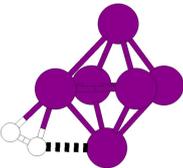
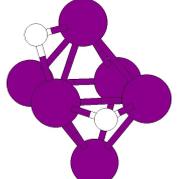
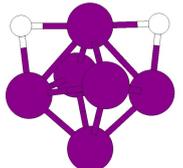
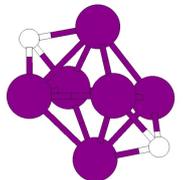
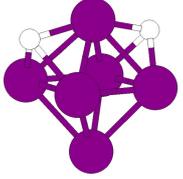
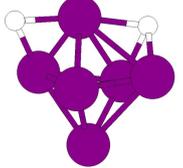
Continúa en la siguiente página.

ANEXO RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES

Nanopartícula	E/eV	μ/μ_B	E_{ads}/eV
	-7860,324564	6	1,021171
	-7860,301618	6	0,998225
	-7859,761938	8	0,458545
	-7860,366840	6	1,063447
	-7860,195862	6	0,892469
	-7860,369614	6	1,066221
	-7860,196932	6	0,893539
	-7860,195898	6	0,892505

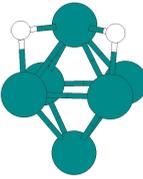
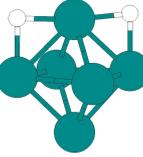
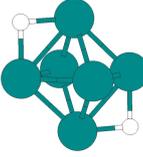
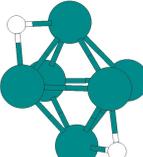
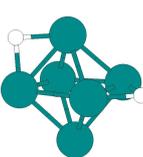
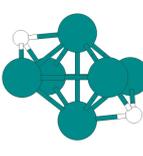
2. Vanadio

Tabla 2: Resultados de las simulaciones para el vanadio.

Nanopartícula	E/eV	μ/μ_B	E_{ads}/eV
	-11768,707920	2	0,219578
	-11770,022017	0	1,533675
	-11769,589462	2	1,101120
	-11770,385360	2	1,897018
	-11770,193948	4	1,705606
	-11770,229823	0	1,741481

3. Titanio

Tabla 3: Resultados de las simulaciones para la estructura de octaedro del titanio.

Nanopartícula	E/eV	μ/μ_B	E_{ads}/eV
	-9578,648499	2	1,808287
	-9578,613926	2	1,773714
	-9578,524541	0	1,684329
	-9578,376745	4	1,536533
	-9578,375877	4	1,535665
	-9578,828374	4	1,967688
	-9578,790857	0	1,950645

Continúa en la siguiente página.

3. Titanio

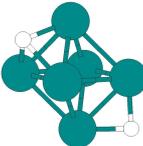
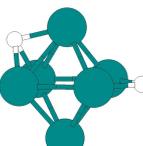
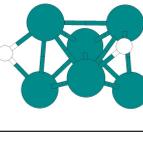
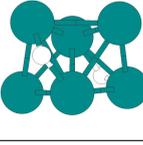
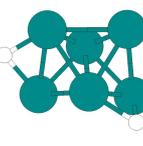
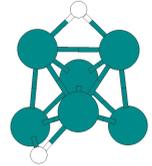
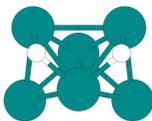
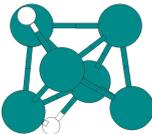
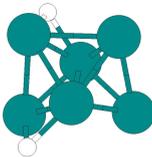
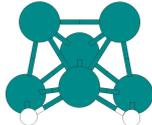
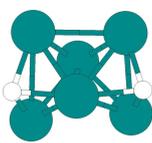
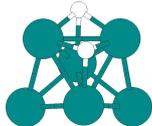
Nanopartícula	E/eV	μ/μ_B	E_{ads}/eV
	-9578,732291	2	1,892079
	-9578,683423	2	1,843211
	-9578,660977	2	1,820765

Tabla 4: Resultados de las simulaciones para la estructura de bipirámide pentagonal troncada del titanio.

Nanopartícula	E/eV	μ/μ_B	E_{ads}/eV
	-9576,909018	4	0,048332
	-9578,455776	4	1,595090
	-9578,442775	4	1,582089
	-9578,431709	4	1,571023

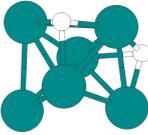
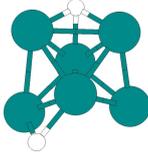
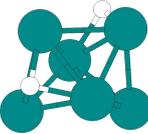
Continúa en la siguiente página.

ANEXO RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES

Nanopartícula	E/eV	μ/μ_B	E_{ads}/eV
	-9578,427902	4	1,567216
	-9578,423967	4	1,563281
	-9578,417602	4	1,556916
	-9578,398688	4	1,538002
	-9578,395376	4	1,534690
	-9578,394904	4	1,534218
	-9578,317454	4	1,456768
	-9578,783510	4	1,922824
	-9578,718407	4	1,857721

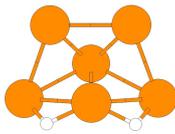
Continúa en la siguiente página.

3. Titanio

Nanopartícula	E/eV	μ/μ_B	E_{ads}/eV
	-9578,707604	4	1,846918
	-9578,585027	4	1,724341
	-9578,496034	4	1,635348

4. Calcio

Tabla 5: Resultados de las simulaciones para el calcio.

Nanopartícula	E/eV	μ/μ_B	E_{ads}/eV
	-6132,443798	0	1,227195
	-6132,422408	0	1,205805
	-6132,385484	0	1,168881
	-6132,278837	2	1,062234
	-6132,679631	0	1,463028
	-6132,599062	0	1,382459
	-6132,436469	2	1,219866
	-6132,428840	2	1,212237
	-6132,545857	0	1,329254

