



Máster en Física de sistemas complejos
Trabajo Fin de Máster

Estudio de la estructura del estado fundamental y la adsorción de H_2 en agregados nanométricos de aluminio dopados con cobalto, $Al_nCo_3^+$.

Autor: Julio Fernández Fernández.

Fecha: 14 de febrero 2019

*Dedicado a
todas las personas que me han apoyado, en especial a mis padres.*

Resumen

Los agregados nanométricos son compuestos constituidos por átomos o moléculas que tienen una estructura bien definida a escala nanométrica y cuyas propiedades son generalmente diferentes de las que presentan los átomos que los forman cuando se encuentran formando un sólido/bulk o se encuentran aislados. Cada cambio en el número de electrones o átomos puede originar transformaciones drásticas en algunas de sus características.

Este Trabajo de Fin de Máster tiene como objetivo el estudio de las propiedades catalíticas de pequeños agregados de aluminio dopados con cobalto ($Al_nCo_3^+$ con $n=1, 2$ y 3) mediante cálculos asentados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y realizados con el código SIESTA. Particularmente, se estudia la adsorción y disociación de una y dos moléculas de hidrógeno. La razón por la cual se estudia el comportamiento del hidrógeno en estos agregados es la de mejorar las técnicas de almacenamiento de hidrógeno utilizadas, como energía renovable, en las celdas de hidrógeno.

Esta memoria se divide en varias secciones. La primera de ellas es una introducción a la rama de la nanotecnología y a la ciencia de los agregados atómicos. Después se incluye una sección donde se explica los objetivos y la organización del trabajo. Antes de mostrar los resultados obtenidos, se realiza una pequeña introducción teórica sobre la Teoría del Funcional de la Densidad y del código SIESTA. En la siguiente sección, se recogen y se explican las estructuras y propiedades del estado fundamental de los agregados $Al_nCo_3^+$. Por último, se analiza el comportamiento de estos agregados en presencia de hidrógeno molecular (una y dos moléculas de H_2).

Summary

Nanoscale clusters are compounds integrated by atoms or molecules which have a well established structure at the nanoscale and whose features are, in general, different to those displayed by the same atoms in isolation or free, or when integrating in a solid. Each modification in the number or electron or atoms may produce serious transformations of the properties of such clusters.

This Master's final project focuses on the study of catalytic features of small aluminium clusters doped with cobalt ($Al_nCo_3^+$, $n=1, 2$ and 3) using calculations based on Density Functional Theory (DFT), carried out using SIESTA code. Specifically, it focuses on the adsorption and dissociation of one and two hydrogen molecules. The reason for studying the behavior of hydrogen in these aggregates is to improve the storage of hydrogen used in hydrogen cells, as renewable energy.

This project is splitted up in several sections. The first one is an introduction about the nanotechnology and cluster science. The next section has the aims and the setup of this project. Before the results, there is a small theoretical introduction about DFT and SIESTA code. The following section shows the structures and properties of the fundamental state of the $Al_nCo_3^+$ clusters. Finally, the last part shows the behavior of these clusters in the presence of molecular hydrogen (one and two H_2 molecules).

Índice general

1. Introducción	10
1.1. Agregados o <i>clusters</i> :	11
1.1.1. Tipo de agregados:	11
1.1.2. Producción y caracterización:	12
1.2. Características atómicas:	15
2. Objetivos y plan de trabajo	17
3. Base teórica de las simulaciones: DFT y SIESTA	19
3.1. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT):	19
3.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer:	20
3.1.2. Teorema de Hohenberg-Kohn y ecuaciones de Kohn-Sham (KS):	20
3.1.3. Pseudopotenciales:	23
3.1.4. Resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham:	23
3.1.5. Minimización de la energía total y autoconsistencia:	24
3.2. SIESTA:	25
4. Estado fundamental de los agregados $Al_nCo_3^+$	27
4.1. Estructuras de equilibrio de $AlCo_3^+$:	28
4.2. Estructuras de equilibrio de $Al_2Co_3^+$:	29
4.3. Estructuras de equilibrio de $Al_3Co_3^+$:	30
4.4. Propiedades de los agregados $Al_nCo_3^+$:	31
5. Adsorción de hidrógeno en los agregados $Al_nCo_3^+$	32
5.1. Adsorción de H_2 en $AlCo_3^+$:	32
5.2. Adsorción de H_2 en $Al_2Co_3^+$:	38
5.3. Adsorción de H_2 en $Al_3Co_3^+$:	42
6. Conclusión y trabajo futuro	47
6.1. Conclusiones	47
6.2. Desarrollo futuro y aspectos a mejorar.	48
A. Diagrama del proceso de autoconsistencia total en un cálculo de DFT:	51
B. Archivo file.fdf:	52
C. Promedio de las longitudes de los enlaces en el agregado $AlCo_3^+$:	54

D. Promedio de las longitudes de los enlaces en el agregado $Al_2Co_3^+$:	55
E. Promedio de las longitudes de los enlaces en el agregado $Al_3Co_3^+$:	56
F. Densidad de estados proyectada para $AlCo_3^+$:	57
G. Densidad de estados proyectada para $Al_2Co_3^+$:	58
H. Densidad de estados proyectada para $Al_3Co_3^+$:	59

Índice de figuras

1.1.	Fuente de iones metálicos en estado líquido.	13
1.2.	Fuente de boquilla supersónica.	13
1.3.	Fuente de agregación de gas.	14
1.4.	Esquema de la vaporización mediante láser.	14
1.5.	Espectrómetro basado en el tiempo de vuelo (TOF).	15
2.1.	Representación de la relajación estructural.	17
3.1.	Comparación cualitativa entre potenciales y funciones de ondas reales y el modelo. . .	23
4.1.	Geometrías de menor energía del agregado $AlCo_3^+$	28
4.2.	Geometrías de menor energía del agregado $Al_2Co_3^+$	29
4.3.	Geometrías de menor energía del agregado $Al_3Co_3^+$	30
4.4.	Longitud de los enlaces en función del número de átomos de aluminio.	31
5.1.	Geometrías de menor energía del agregado $AlCo_3^+$ en presencia de una molécula H_2 . .	33
5.2.	Geometrías de menor energía del agregado $AlCo_3^+$ en presencia de dos moléculas H_2 . .	34
5.3.	Longitud de los enlaces en función del número de moléculas de hidrógeno para el agregado $AlCo_3^+$	35
5.4.	Densidad de estados proyectada sobre el Al y el Co para el estado fundamental de: a) $AlCo_3^+$, b) $AlCo_3^+ + 2H$ y c) $AlCo_3^+ + 4H$	36
5.5.	Geometrías de menor energía del agregado $Al_2Co_3^+$ en presencia de una molécula H_2 . .	38
5.6.	Geometrías de menor energía del agregado $Al_2Co_3^+$ en presencia de dos moléculas H_2 . .	39
5.7.	Longitud de los enlaces en función del número de moléculas de hidrógeno para el agregado $Al_2Co_3^+$	40
5.8.	Densidad de estados proyectada sobre el Al y el Co para el estado fundamental de: a) $Al_2Co_3^+$, b) $Al_2Co_3^+ + 2H$ y c) $Al_2Co_3^+ + 4H$	41
5.9.	Geometrías de menor energía del agregado $Al_3Co_3^+$ en presencia de una molécula H_2 . .	42
5.10.	Geometrías de menor energía del agregado $Al_3Co_3^+$ en presencia de dos moléculas H_2 . .	44
5.11.	Longitud de los enlaces en función del número de moléculas de hidrógeno para el agregado $Al_3Co_3^+$	44
5.12.	Densidad de estados proyectada sobre el Al y el Co para el estado fundamental de: a) $Al_3Co_3^+$, b) $Al_3Co_3^+ + 2H$ y c) $Al_3Co_3^+ + 4H$	45
A.1.	Diagrama del proceso de autoconsistencia total en un cálculo de DFT.	51
B.1.	Archivo input 1/2.	52
B.2.	Archivo input 2/2.	53

F.1. Proyecciones en la Densidad de Estados sobre los diferentes tipos de átomos en la geometría $AlCo_3^+$ en ausencia, con una y dos moléculas de H_2 , respectivamente. . . .	57
G.1. Proyecciones en la Densidad de Estados sobre los diferentes tipos de átomos en la geometría $Al_2Co_3^+$ en ausencia, con una y dos moléculas de H_2	58
H.1. Proyecciones en la Densidad de Estados sobre los diferentes tipos de átomos en la geometría $Al_3Co_3^+$ en ausencia, con una y dos moléculas de H_2	59

Índice de tablas

4.1. Resumen de las propiedades de los agregados.	27
5.1. Longitud de enlace del agregado $AlCo_3^+$ en presencia de una molécula H_2	33
5.2. Longitud de enlace del agregado $AlCo_3$ en presencia de dos moléculas H_2	35
5.3. Longitud de enlace del agregado $Al_2Co_3^+$ en presencia de una molécula H_2	39
5.4. Longitud de enlace del agregado $Al_2Co_3^+$ en presencia de dos moléculas H_2	40
5.5. Longitud de enlace del agregado $Al_3Co_3^+$ en presencia de una molécula H_2	43
5.6. Longitud de enlace del agregado Al_3Co_3 en presencia de dos moléculas H_2	43
C.1. Longitud de enlace del agregado $AlCo_3^+$ en presencia de una molécula H_2	54
C.2. Longitud de enlace del agregado $AlCo_3^+$ en presencia de dos moléculas H_2	54
D.1. Longitud de enlace del agregado $Al_2Co_3^+$ en presencia de una molécula H_2	55
D.2. Longitud de enlace del agregado $Al_2Co_3^+$ en presencia de dos moléculas H_2	55
E.1. Longitud de enlace del agregado $Al_3Co_3^+$ en presencia de una molécula H_2	56
E.2. Longitud de enlace del agregado $Al_3Co_3^+$ en presencia de dos molécula H_2	56

Capítulo 1

Introducción

El dopado de materiales sólidos porosos con nanopartículas metálicas mejora la capacidad de éstos para almacenar hidrógeno. El poder conseguir una tecnología de almacenamiento efectiva daría un impulso importante a los automóviles eléctricos movidos por celdas de hidrógeno. Por otra parte, el proceso de disociación del hidrógeno molecular se facilita usando nanopartículas metálicas como catalizadores. En este Trabajo de Fin de Máster se propone un estudio teórico y computacional del estado fundamental y de la adsorción de hidrógeno en agregados nanométricos de aluminio dopados con cobalto.

Con un consumo energético en aumento, urge la necesidad de utilizar energías más sostenibles y más respetuosas con el medio ambiente que las usadas por fuentes fósiles.

Los combustibles fósiles son aquellos que proceden de restos biológicos producidos en eras pasadas, que han sufrido enterramientos y después procesos de transformaciones (aumentos de presiones y temperaturas) formándose sustancias de gran capacidad energética, como son el carbón, petróleo o el gas natural. Aunque cuentan con dos ventajas, como son: fácil movilidad y almacenamiento, además de ser muy energéticos, los combustibles fósiles tienen una infinidad de desventajas. Estas desventajas se pueden resumir, principalmente, en cuatro puntos. Tanto su extracción, como su combustión, generan gases de efecto invernadero, como son el metano y el dióxido de carbono. El procesamiento de estos combustibles también libera otros elementos tóxicos a la atmósfera, como son el mercurio y arsénico. Al no ser renovables, las reservas de éstos se agotan progresivamente. Además de generar efectos nocivos para la naturaleza, son recursos de un alto valor económico, y su distribución geográfica no es homogénea por lo que originan innumerables conflictos. Esto hace que las nuevas formas de obtener energía se hayan convertido en el foco de numerosos estudios en estos últimos años.

El hidrógeno molecular, H_2 , con una densidad de energía gravimétrica tres veces mayor que la gasolina es una de estas alternativas [1–3]:

Uno de los problemas presentados por el hidrógeno molecular es que se encuentra en estado gaseoso y su energía contenida por volumen en condiciones normales es $0,01 MJ/L$, mucho menor que la que tiene la gasolina, $35 MJ/L$. El gas de hidrógeno en condiciones normales de presión y temperatura tiene una distancia media entre las moléculas de 3,3 nm, esto hace que un kilogramo de hidrógeno ocupe el volumen de un campo de fútbol. Por lo tanto, el rompecabezas de la tecnología de estos automóviles electrónicos es encontrar una forma eficiente de almacenar este gas.

Debido a que se van a utilizar los conceptos de catálisis y adsorción conviene, primero, definir estos términos:

Catálisis: La catálisis consiste en el aumento de la velocidad de una determinada reacción química debido a la presencia de una sustancia adicional denominada catalizador. En cambio, si esta sustancia disminuye la velocidad de la reacción, se denomina inhibidor. Esta sustancia catalítica es, al mismo tiempo, reactivo y producto de la reacción química.

El proceso de catálisis se puede clasificar en dos: homogénea, cuando el catalizador se encuentra en el mismo estado que los reactivos; o heterogénea, cuando la reacción se desarrolla en la proximidad o en la propia interfaz que separa dos fases o sustancias. En el último caso, las propiedades catalíticas están determinadas tanto por las propiedades electrónicas y estructurales, como por la composición de la superficie.

Nanocatálisis: El estudio de las reacciones en las que la catálisis tiene lugar debido a la existencia de agregados nanométricos con ciertas propiedades que dependen fuertemente del tamaño de los mismos se denomina nanocatálisis. En definitiva, la nanocatálisis consiste en la utilización de catalizadores compuestos por nanoestructuras que presentan propiedades diferentes a las que poseen en su fase extensa. La ventaja del uso de este tipo de materiales es que, debido a su tamaño pequeño, las partículas catalizadoras presentan una alta relación de área superficial comparada con su volumen. Por esta razón, un gran número de los átomos que forman los agregados se encuentran en la superficie y, por tanto, en contacto con los reactivos.

Desde un punto de vista nanoscópico, el proceso de nanocatálisis se produce por medio de la adsorción de los átomos o moléculas que componen los reactivos por los agregados nanométricos que forman los catalizadores. La adsorción se basa en que los átomos, iones o moléculas de un gas, un líquido o un sólido disuelto se adhieren a la superficie de un sólido. La adsorción se diferencia de la absorción, porque ésta trata el fenómeno en términos de volumen. La adsorción se produce mediante la interacción débil de Van der Waals o a través de la formación de un enlace químico (quimisorción); es decir, a través del intercambio de electrones entre las diferentes componentes.

1.1. Agregados o *clusters*:

Los *clusters* son agregados de átomos o moléculas que contienen desde unos pocos hasta miles de átomos. Debido a este tamaño, las propiedades de estos agregados son, en general, diferentes de los correspondientes a los que se encuentran en su estado macroscópico/*bulk* [4]. Estas diferencias se deben al hecho de que el número de átomos que forman la superficie es una fracción considerable de los que forman el conjunto, mientras que, esta fracción es despreciable en el caso de un sólido macroscópico. Muchas de las diferencias entre estos agregados y el *bulk* tienen su origen en la discretización de los estados energéticos de los agregados, mientras que, los estados del *bulk* son niveles continuos (bandas).

Estudiando las propiedades de los agregados, los científicos esperan obtener información de cómo crece la materia y cómo evolucionan sus propiedades. Todas estas cuestiones han motivado el desarrollo de técnicas experimentales para la producción de *clusters* pequeños, como también una serie de estudios experimentales y teóricos para entender sus estructuras y sus propiedades.

1.1.1. Tipo de agregados:

Los agregados o *clusters* se pueden clasificar de acuerdo al tipo de enlace químico que forman entre los átomos del agregado. A continuación se comentan brevemente algunos tipos de agregados [4]:

1. *Clusters* de Van der Waals: las interacciones entre átomos inertes son débiles y pueden ser descritas principalmente por fuerzas centrales. El origen de la repulsión a corto alcance se debe a la repulsión mecano-cuántica entre los cores con capas electrónicas completas, mientras que, la parte atractiva se debe a las fuerzas producidas por las dispersiones de los dipolos inducidos. La fuerza de los enlaces es menor que 0.3 eV por átomo. Debido a que los enlaces son débiles, tienen un punto de fusión y de ebullición bajo. A esta clase de agregados pertenecen los agregados formados por moléculas con capas cerradas como $(I_2)_N$, $(N_2)_N$, $(CO_2)_N$ y $(SF_6)_N$.

2. *Clusters* metálicos: las interacciones entre los átomos metálicos no son tan simples. Muchos metales no tienen estructuras compactadas y cerradas debido, principalmente, a las fuerzas interatómicas direccionales. Se puede distinguir entre metales simples (sodio o aluminio) con electrones de valencia de tipo *sp*, y metales de transición (hierro o cobalto), donde los electrones de tipo *d* juegan un papel importante. La fuerza de enlace de este tipo de agregados varía desde 0.5 hasta 3 eV/átomo.
Hay una clara conexión entre las estructuras electrónicas geométricas y la incorporación de una nueva partícula.
3. *Clusters* de materiales iónicos: los materiales iónicos están compuestos por iones con celdas completas, por ejemplo, Na^+ catión y Cl^- anión en la sal NaCl. En general, estos materiales están formados por metales electropositivos del lado izquierdo de la tabla periódica y los elementos electronegativos de la parte derecha de la tabla. La cohesión en $(NaCl)_N$ y en agregados similares se pueden describir por potenciales cuya parte atractiva se debe a las fuerzas electrostáticas monopolares y cuya parte repulsiva es debida al solapamiento cuántico de las nubes electrónicas. Los enlaces son fuertes, entre 1 y 4 eV/átomo.
4. Red de *Clusters*: los enlaces covalentes inducen la formación de redes atómicas en agregados de materiales como silicio, germanio y carbono. La energía de enlace es fuerte, alrededor de 1 y 4 eV/átomo. Uno de los ejemplos más importante es el fullureno C_{60} .

1.1.2. Producción y caracterización:

El progreso en la física de los agregados sigue de cerca el desarrollo de nuevas técnicas experimentales. Importantes avances en técnicas de producción y detección para los agregados metálicos en haces moleculares proporcionan la posibilidad de estudiar los agregados en un ambiente de libre interacción [4, 5]. Consecuentemente, las exploraciones experimentales están relacionadas con los métodos tradicionales usados para los estudios de átomos y moléculas.

A continuación se comentan las técnicas de producción y detección más importantes.

Producción:

Primero se detallan algunos de los métodos de producción [4] más destacados.

Reacciones químicas en medio líquido: Varios procedimientos han sido usados para obtener partículas con tamaños entre 1-50 nanómetros a través de reacciones químicas. Estos procedimientos varían desde una simple precipitación, hasta reducciones químicas, incluyendo procesos de hidrólisis, descomposiciones térmicas, etc.

La concentración y velocidad de la adición de los reactivos, el control del pH, la temperatura y la atmósfera bajo la cual la reacción se lleva a cabo, son parámetros que afectan a las características de las partículas obtenidas. Inyectando precursores moleculares dentro de soluciones superficiales calientes se producen partículas semiconductoras y metálicas. Además de todos estos factores, también se puede emplear la radiación de rayos X para inducir las reacciones químicas y así ayudar a la formación de los agregados.

Irradiación de un sólido: La irradiación de un cristal iónico como el cristal LiF con neutrones producen átomos intersticiales de Li además de otros tipos de defectos en el cristal. Cuando la dosis de radiación es lo suficientemente grande (más de 3×10^{21} neutrones/ m^2), los átomos de litio tienden a aglomerarse para formar los agregados. La irradiación del óxido de litio (Li_2O) con electrones ayuda a la formación de agregados con unos pocos miles de átomos.

Condensación en un sustrato: Un vapor metálico obtenido calentándolo en un horno puede ser condensado en un sustrato sólido inerte (NaCl o un óxido metálico). De esta forma los agregados de dimensiones nanométricas se forman mediante una agregación de difusión controlada. Por otra parte, la manipulación atómica con el microscopio de efecto túnel (STM) constituye un nuevo método para el control en la nano fabricación. La producción de conjuntos y películas de agregados atómicos tendrán un gran interés en la industria microelectrónica. La posibilidad de construir partes del circuito con agregados nanométricos permitirá la fabricación de objetos electrónicos a nivel molecular.

Fuente de iones metálicos en estado líquido: Este método, figura 1.1 [4], se ha usado para producir agregados metálicos con un punto de fusión bajo, como Rb o Cs. Primero se sitúa el metal en un horno. Por diferencia de calor el rubidio se destila en una aguja capilar de tungsteno, la cual mantiene al metal Rb en estado líquido. La emisión de los agregados se produce cuando la diferencia de potencial entre la aguja de tungsteno y el electro supera los 2kV. Por último, un conjunto de lentes electrostáticas coliman el haz iónico.

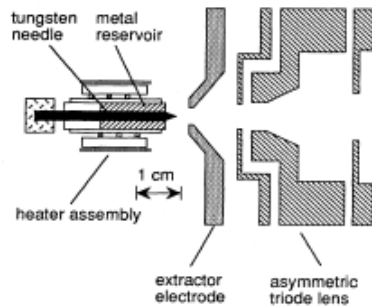


Figura 1.1: Fuente de iones metálicos en estado líquido.

Mediante este método se producen agregados de carga única y múltiple.

Fuentes de boquilla supersónicas: La figura 1.2 [4] muestra la cámara principal de la fuente de boquilla supersónica usada para obtener agregados metálicos alcalinos. La boquilla está compuesta por una cámara, típicamente de 0.15mm de largo, terminada en una apertura con un diámetro menor que 0.8 mm. La boquilla se monta al final del tubo y en el otro lado de éste se encuentra el depósito.

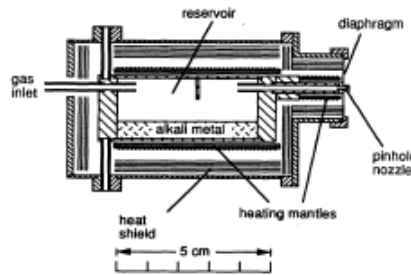


Figura 1.2: Fuente de boquilla supersónica.

Un metal con una alta pureza se introduce dentro del depósito a través del tubo de entrada. La fuente y la boquilla tiene una gran diferencia de temperaturas para obtener la presión deseada, y la boquilla se mantiene a 100 K más caliente que el depósito para evitar taponamiento.

El vapor que sale de la boquilla se expande adiabáticamente en el vacío y la densidad y temperatura del chorro disminuyen rápidamente. Como resultado de esto, los agregados son expulsados por la boquilla.

Esta fuente pura de vapor es eficiente para producir agregados de Van der Waals. En el caso de agregados metálicos esta técnica produce principalmente agregados pequeños. Esta fuente no es buena para la formación de grandes agregados metálicos porque el proceso de agrupación de los átomos deja al sistema en un estado excitado y por ello, el vapor metálico debe actuar también como un baño térmico para enfriar los agregados.

Fuente de agregación de gas: En la técnica anterior el vapor metálico se encuentra en un estado supersaturado por un tiempo corto y por tanto, grandes agregados no pueden formarse. El tiempo característico de las fuentes de los agregados del gas es más grande y la formación de grandes agregados se ve favorecida. En una fuente de agregación de gas, figura 1.3 [4], el vapor metálico procedente del horno entra en la cámara de condensación, donde se mezcla con una corriente de gas inerte a presión de 1 Torr y temperaturas inferiores a 100 K. El crecimiento de los agregados continúa en la cámara de condensación hasta que la mezcla del gas y de los agregados se descarga a través de un orificio dentro de la cámara de vacío.

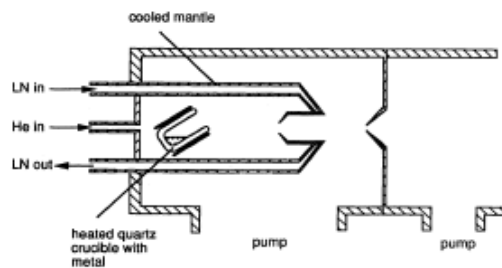


Figura 1.3: Fuente de agregación de gas.

La distribución de los tamaños de los agregados se controla por la temperatura del horno y por la cámara de condensación. Con esta técnica se pueden obtener agregados con un tamaño de hasta 10^5 átomos.

Vaporización mediante láser: Esta técnica (ver figura 1.4 [4]) puede producir agregados con más de 100 átomos de cualquier sustancia.

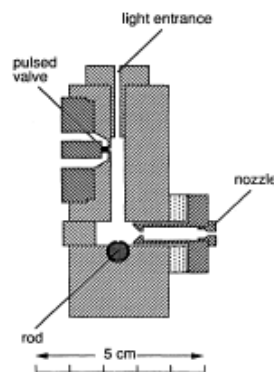


Figura 1.4: Esquema de la vaporización mediante láser.

Un haz pulsado golpea un disco metálico situado en un tubo. El láser pulsado evapora los átomos produciendo un plasma extremadamente caliente. Este vapor se enfría mediante una corriente de gas

inerte fluyendo a través del tubo, produciendo agregados de diferentes tamaños gracias a la condensación del mismo. La corriente fluida transporta los agregados a una cámara de vacío donde la diferencia de presión induce una expansión supersónica del haz. Las colisiones que ocurren durante la expansión hacen que los agregados disminuyan su temperatura. Esta técnica crea agregados neutros e ionizados.

Caracterización. Análisis de masa:

Cuando los agregados se producen por alguno de los métodos anteriormente citados, se obtiene una distribución de tamaños. Lo primero que se debe de hacer es analizar experimentalmente esta distribución. Esta tarea se obtiene mediante los espectrómetros de masas. Antes de entrar en el espectrómetro, se deben de ionizar los agregados mediante un láser o un haz electrónico.

Uno de los espectrómetros más utilizados y más importante en el ámbito científico es el espectrómetro del tiempo de vuelo (TOF), figura 1.5 [4]. Con un voltaje, V , se acelera los iones cargados (todos con carga $q = +1$) con la misma energía cinética $qV = mv^2/2$. Los agregados adquieren una velocidad dependiente de su masa, $v = \sqrt{2qV/m}$, por lo que los agregados de diferentes tamaños pueden ser distinguidos por un tiempo de vuelo diferente hasta llegar a un detector situado a una distancia L : $t_f = L\sqrt{\frac{m}{2qV}}$. Como el tiempo de vuelo es proporcional a $m^{\frac{1}{2}}$, los agregados más pesados llegan al detector más tarde que los más ligeros [6-8].

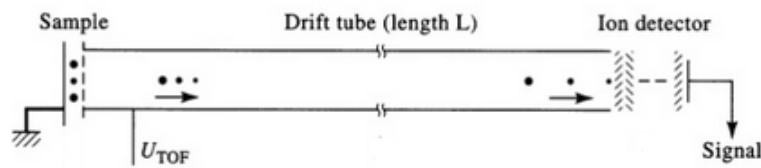


Figura 1.5: Espectrómetro basado en el tiempo de vuelo (TOF).

1.2. Características atómicas:

Los agregados atómicos que se van a estudiar en este trabajo están formados por átomos de aluminio y de cobalto:

1. El cobalto, con una configuración electrónica $[Ar]3d^74s^2$, es un metal ferromagnético cuya temperatura de Curie es $1.115\text{ }^\circ\text{C}$ y su momento magnético por átomo es $1,6\text{-}1,7\ \mu_B$. El cobalto metálico tiene dos estructuras cristalográficas: fcc y hcp.

Por ser un metal ferromagnético tiene propiedades magnéticas similares a las del hierro. Una de las propiedades de este elemento a destacar es que tanto el cobalto como las aleaciones en las que participan son muy resistentes al desgaste y corrosión (incluso a temperaturas muy altas). Además, su resistencia y su dureza son muy similares a las del hierro y níquel. Aunque tiene gran importancia tanto en el mundo de la electrónica como en el de la medicina (su isótopo Co-60), en estos tiempos ha adquirido un rol muy importante en la fabricación de baterías para coches eléctricos.

2. El aluminio es uno de los elementos químicos más abundantes de la corteza terrestre. Tiene 13 electrones, colocados en una configuración electrónica $[Ne]3s^23p^1$. En condiciones estándar los átomos de aluminio forman un cristal fcc, como otros metales, tales como el plomo y el cobre. Este elemento es un buen conductor térmico y electrónico. Debido a sus propiedades, el aluminio se ha convertido en un elemento muy utilizado en numerosos sectores, entre los que se puede destacar la industria aeronáutica, automoción y electrónica.

Los elementos Co y Al abundan en la tierra y tienen un coste menor al de los metales nobles, lo que supone una ventaja frente a estos últimos. Además, el Co y Al son los componentes principales de las catálisis Fischer-Tropsch (producción de hidrocarburos) y en muchas otras reacciones [9–12].

Capítulo 2

Objetivos y plan de trabajo

Este trabajo tiene como objetivo el estudio, mediante cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), de la adsorción y disociación de hidrógeno en agregados de aluminio dopados con cobalto, $Al_nCo_3^+$ con $n=1, 2$ y 3 . La finalidad de este trabajo es analizar la capacidad de estos agregados para almacenar hidrógeno en función del número de átomos de aluminio que lo forman. Los cálculos DFT que se presentan en este trabajo han sido realizados usando el código SIESTA [13]. Este código sirve para realizar cálculos de estructuras electrónicas y simulaciones de dinámica molecular ab initio de moléculas y sólidos. La eficiencia de SIESTA se deriva del uso de conjuntos de base localizadas y de la implementación de algoritmos de escalamiento lineal. Estos cálculos se resuelven por medio de métodos autoconsistentes cuyos parámetros utilizados se definen en la siguiente sección (ver figuras B.1 y B.2 del Apéndice B).

Este trabajo se basa en encontrar aquellas estructuras que minimizan la energía, siendo éstas las estructuras más estables. Partiendo de unas geometrías iniciales (ya sean con hidrógeno o sin él) se realizan los cálculos. Las soluciones de las ecuaciones KS y las relajaciones estructurales dan como resultado diferentes estructuras que minimizan las energías. Las configuraciones se relajan hasta llegar a un mínimo (no necesariamente al mínimo absoluto), figura 2.1.

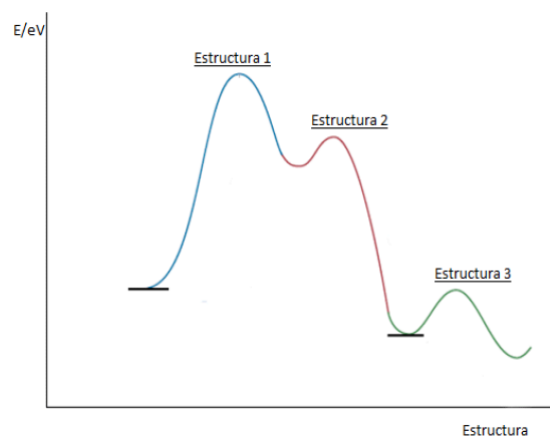


Figura 2.1: Representación de la relajación estructural.

El plan de trabajo que se va a desarrollar para alcanzar el objetivo propuesto consiste en:

1. Estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de los agregados $Al_nCo_3^+$ y $Al_nCo_3^+ + H_{2m}$ para lo que se determinarán las estructuras de equilibrio.
2. Estudio de las propiedades electrónicas y de adsorción de los agregados $Al_nCo_3^+$ en función del tamaño del mismo. Algunas de las propiedades que se van a analizar en este trabajo son: longitud de los enlaces, polarización de espín del sistema y la densidad de estados electrónicos.

Después de obtener las geometrías más estables, se representan varias propiedades del sistema:

1. Comparación de las longitudes de los enlaces. Se puede estudiar cómo influye el incremento del número de átomos Al a las longitudes de los enlaces Co-Co, Al-Co y/o Al-Al.
2. SIESTA también calcula la polarización de espín del sistema. Se puede comprobar si influye el número de átomos de aluminio al espín del sistema o si la presencia de hidrógeno perturba este comportamiento.
3. Densidad de estados electrónicos: Una de las herramientas para el estudio de las propiedades de los agregados atómicos es la densidad de estados y la densidad orbital proyectada de estados. La densidad de estados muestra el número de estados del sistema por unidad de volumen en un valor de energía E , $E+dE$. Dado que en el estado sólido los niveles de energía se pueden representar como un continuo, la densidad de estados puede presentarse como una curva. En una agrupación de átomos, como es en este caso, los niveles de energía son discretos por lo que el término de densidad de estados se hace cuestionable. Pero, si en vez de utilizar deltas de Dirac, se ensanchan los niveles discretos, es posible generar una densidad de estados artificial. SIESTA utiliza como función de ensanchamiento funciones gaussianas. Una vez que se tiene la Densidad de Estados se pueden encontrar los diferentes orbitales de los átomos proyectando sus orbitales moleculares en el agregado.

Capítulo 3

Base teórica de las simulaciones: DFT y SIESTA

Esta sección es un resumen de los conceptos más importantes de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [14–17], la base teórica de las simulaciones de este trabajo, y de los aspectos más importantes de SIESTA [13, 18], el código DFT utilizado en las simulaciones.

3.1. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT):

La densidad electrónica de un sistema es una característica más importante que la función de onda del mismo. Esta función depende de $3N$ variables, siendo N el número de partículas, mientras que la densidad electrónica depende solo de 3 variables. Muchos conceptos de la química cuántica y de la física atómica surgen naturalmente de esta teoría, haciendo esta teoría más simple conceptualmente que las otras aproximaciones. La DFT es computacionalmente mucho más eficiente que las demás teorías, requiere menos memoria. Además de esto, esta teoría puede ser utilizada con dinámica molecular. Las fuerzas clásicas entre iones pueden ser utilizadas usando el teorema de Hellmann-Feynman [19].

El objetivo de una simulación DFT es encontrar el valor de la energía del estado más fundamental de un sistema formado por un conjunto de átomos, resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_T\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}), \quad (3.1)$$

donde $\{\mathbf{r}_i\}$ representan el conjunto de las posiciones de los N electrones, $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ los K núcleos atómicos y Φ la función de onda del sistema. El Hamiltoniano H se expresa de la siguiente forma:

$$H = \sum_{\alpha}^K \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta}^K \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} + \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha}^{N,K} \frac{Z_{\alpha}e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|}. \quad (3.2)$$

El primer término y el tercer término representan, respectivamente, la energía cinética de los núcleos y de los electrones; y los términos segundo, cuarto y quinto representan las interacciones núcleo-núcleo, electrón-electrón y electrón - núcleo, en definitiva, fuerzas electrostáticas. Considerando el Hamiltoniano en unidades atómicas se tiene:

$$H = \sum_{\alpha}^K \frac{\nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^K \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,\alpha}^{N,K} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|}, \quad (3.3)$$

donde M_{α} representa el cociente entre la masa del núcleo α y m_e , y ∇_{α}^2 y ∇_i^2 representan, respectivamente, la diferenciación con respecto a las coordenadas del α -ésimo núcleo y del i -ésimo electrón.

3.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer:

Para resolver la ecuación de Schrödinger se necesita de una serie de aproximaciones para convertir el problema irresoluble de muchos cuerpos en un sistema soluble. La aproximación de Born-Oppenheimer [20, 21] consiste en separar o desacoplar el movimiento electrónico del movimiento nuclear. Esta aproximación está justificada por el hecho de que la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones. Utilizando esta aproximación se asume que los núcleos permanecen en reposo en relación a los electrones, debido a que la velocidad de estos últimos es muy superior a la de los primeros. Bajo estas suposiciones la función de onda del sistema se expresa como sigue:

$$\Phi(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i\}) = \Psi_{\mathbf{R}_\alpha}(\{\mathbf{r}_i\})\chi(\{\mathbf{R}_\alpha\}), \quad (3.4)$$

siendo $\Psi_{\mathbf{R}_\alpha}(\{\mathbf{r}_i\})$ la función de onda electrónica y $\chi(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ la función de onda nuclear. Por tanto, la energía total del sistema se expresa

$$E_T = - \sum_{\alpha}^K \frac{\nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + E_{fund}(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) \quad (3.5)$$

y la ecuación de Schrödinger electrónica se expresa de la siguiente forma:

$$(H + \sum_{\alpha}^K \frac{\nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}})\Psi_{\mathbf{R}_{\alpha}}(\mathbf{r}_i) = E_{fund}\Psi_{\mathbf{R}_{\alpha}}(\mathbf{r}_i), \quad (3.6)$$

siendo E_{fund} la energía potencial correspondiente a la interacción de los núcleos con el resto de los electrones.

Una vez estudiado el comportamiento electrónico, el desplazamiento de los núcleos se puede caracterizar mediante dinámica clásica y, por tanto, las fuerzas que actúan sobre los núcleos son:

$$\mathbf{F}_{\beta} = - \frac{\partial E_{fund}(\partial\{\mathbf{R}_{\alpha}\})}{\partial \mathbf{R}_{\beta}}. \quad (3.7)$$

En definitiva, se considera que los núcleos se mueven en trayectorias clásicas debido a fuerzas provocadas por la estructura electrónica del sistema, calculada a partir de su comportamiento cuántico.

3.1.2. Teorema de Hohenberg-Kohn y ecuaciones de Kohn-Sham (KS):

El siguiente paso, para resolver el problema planteado, consiste en describir el sistema en función de la densidad electrónica, la cual viene determinada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (3.8)$$

El teorema de Hohenberg-Kohn es el corazón de la DFT y establece que, dada la densidad electrónica del estado fundamental es posible, en principio, calcular su correspondiente función de onda. Esto significa que la función de onda del estado del sistema, Ψ_0 , es un funcional de la densidad electrónica del sistema, ρ_0 . Por lo tanto, todas las propiedades del sistema, también llamadas observables, son funcionales también de la densidad electrónica ρ_0 .

Dada una densidad ρ_0 , la función de onda del estado fundamental es aquella que reproduce esa función y además minimiza la energía. Si una densidad, ρ , difiere de ρ_0 , entonces reproduce una función de onda que no minimiza la energía. El teorema enunciado por Pierre Hohenberg y Walter Kohn se basa en [22]:

1. La energía del estado fundamental de un sistema de electrones en un potencial externo, $v(\mathbf{r})$, está determinada por un único funcional de la densidad electrónica, $E = E[\rho]$.
2. Dicho funcional tiene un mínimo para el estado fundamental de la densidad electrónica, es decir, $E[\rho_{fund}] \leq E[\rho]$.

El problema se convierte ahora en minimizar la energía de la parte electrónica correspondiente a una cierta configuración iónica $\{\mathbf{R}_\alpha\}$.

Estos puntos enunciados por Hohenberg y Kohn implican la consideración del funcional de la densidad electrónica $E[\rho]$, el cual no se conoce. Esto se consigue superar con la aportación hecha por Kohn-Sham [23]. El trabajo realizado por estos dos científicos consiste en aproximar el funcional y expresarlo por los siguientes términos:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{en}[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (3.9)$$

El primer término juega el papel de la energía cinética de todos los electrones, obtenido a partir de considerar un sistema ficticio de N electrones no interactuantes descritos por ciertas funciones de onda $\psi_i(\mathbf{r})$:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

En el modelo de Kohn-Sham, el sistema ficticio no interactuante se construye de forma que su densidad electrónica sí sea la misma que la del sistema del problema real $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$. El segundo término es la interacción coulombiana electrón-electrón, en términos de la densidad electrónica:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'.$$

El tercer término corresponde a la interacción coulombiana núcleo-electrón:

$$E_{en}[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}).$$

El último término, $E_{XC}[\rho]$, contiene los términos cuánticos de la energía de intercambio y correlación, englobando todo lo que se desconoce del funcional de la densidad. Los efectos de intercambio tienen su origen en que la función de onda de los electrones debe de ser antisimétrica (ferminones). Como se sabe de la Mecánica Cuántica, los fermiones se rigen por el principio de exclusión de Pauli, el cual postula que dos electrones no pueden tener los mismos números cuánticos. Este principio prohíbe que dos electrones tengan la misma función de onda y, como consecuencia, se construye un "hueco" (agujero de Fermi) alrededor del electrón excluyendo la presencia de otro electrón con la misma orientación de espín. Los efectos de correlación, al contrario, son debidos a las fuerzas de Coulomb entre las posiciones instantáneas de los electrones repelidos unos con otros. La expresión general del funcional de intercambio y correlación se escribe a continuación, denotándose la energía de intercambio y correlación por ϵ_{xc} : $E_{XC}[\rho] = \int \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$.

Energía de intercambio y correlación: Para poder resolver los cálculos referentes a la estructura electrónica de un cierto sistema es necesario resolver las ecuaciones de Kohn-Sham y, para ello, se debe de considerar el funcional de intercambio y correlación. El problema de esto, es que este funcional no se conoce y por tanto debe de realizarse algunas aproximaciones. Dos de las aproximaciones más utilizadas son la Aproximación de la Densidad Local (LDA) y la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA).

LDA considera que, en una cierta posición \mathbf{r} , la energía de intercambio y correlación depende solamente de la densidad electrónica en ese único punto, siendo esta densidad la aproximada por la densidad electrónica correspondiente a un gas homogéneo de electrones no interactuantes. A pesar de la simplificación de esta aproximación, se consigue obtener importantes resultados en sistemas semiconductores.

GGA es una aproximación mejorada de la anterior y es la que se utiliza en este Trabajo Fin de Máster. Se diferencia de la anterior aproximación en que ésta es semilocal porque considera la energía de intercambio y correlación dependiente de la densidad en cada punto y de su gradiente: $\epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$.

Se puede demostrar que, partiendo del funcional de la densidad escrito en términos de orbitales no interactuantes y aplicando el principio variacional, se puede obtener que los orbitales que minimizan la energía son aquellos que satisfacen el siguiente conjunto de ecuaciones, también llamadas ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}). \quad (3.10)$$

Para este conjunto de ecuaciones uno obtiene los autovalores de la energía de cada partícula y su orbital. La densidad electrónica es la formada por los orbitales ocupados:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{occ} |\psi_i|^2. \quad (3.11)$$

El potencial V_{eff} representa el efecto de las cargas positivas y la repulsión de los demás electrones:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (3.12)$$

$V_H(\mathbf{r})$ representa el potencial promedio de la distribución electrónica o potencia de Hartree, obtenido por la derivada funcional de $E_{ee}[\rho]$

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'.$$

El potencial nuclear corresponde al término $V_{ext}(\mathbf{r})$:

$$V_{ext}(r) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\alpha}|}.$$

El potencial de intercambio y correlación $V_{XC}(\mathbf{r})$, determinado por la derivada funcional de $E_{XC}[\rho]$:

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

Las ecuaciones de Kohn-Sham transforman el problema inicial en un conjunto de ecuaciones autoconsistentes cuyas soluciones permiten calcular la densidad ρ_{fund} del sistema en el estado fundamental y, por tanto, la energía del estado fundamental de la parte electrónica del problema. El procedimiento común para resolver estas ecuaciones empieza con una densidad electrónica inicial, después se calcula el potencial correspondiente V_{eff} , y se resuelve las ecuaciones (10). Estas ecuaciones originan una nueva densidad electrónica. Con esta nueva densidad se calcula de nuevo otro potencial efectivo y se resuelven las ecuaciones KS. El proceso se repite hasta que los cálculos convergen. Diferentes criterios de convergencia son utilizados para llegar a la densidad correcta. A esta técnica se la conoce como ciclo autoconsistente.

3.1.3. Pseudopotenciales:

Debido a que las características físicas de un sistema cuántico así como los enlaces entre los átomos están determinados por los electrones de las capas más externas, electrones de valencia, se utiliza una nueva aproximación conocida por el nombre de pseudopotencial. El pseudopotencial es un intento de reemplazar los efectos de los electrones core de un átomo y su núcleo con un potencial efectivo, con el fin de obtener ecuaciones sean más sencillas. Debido a esta simplificación, el tiempo de cálculo se reduce. Esta reducción es debida a la eliminación de un gran número de variables y sus posibles interacciones.

Los pseudopotenciales se caracterizan por:

1. Los autoestados tanto de los potenciales reales como los de los pseudopotenciales tienen los mismo autovalores para una determinada configuración.
2. A partir de una distancia, llamada radio de core o “cutoff”, las funciones de onda y los potenciales tanto reales como los “pseudopotenciales” coinciden.
3. Las pseudo-autofunciones también conservan la norma:

$$4\pi \int_0^{r_c} |\psi_r(r)|^2 r^2 dr = 4\pi \int_0^{r_c} |\psi_{ps}(r)|^2 r^2 dr \quad (3.13)$$

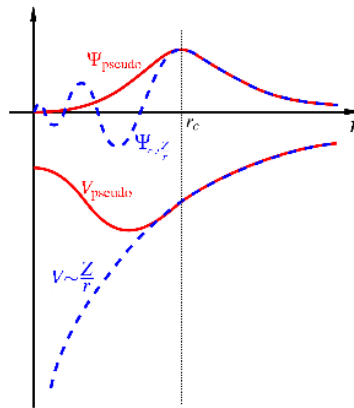


Figura 3.1: Comparación cualitativa entre potenciales y funciones de ondas reales y el modelo.

La figura 3.1 muestra una comparación [24] de la función de onda en el potencial de Coulomb del núcleo con una función de onda en un pseudopotencial. Tanto las funciones de onda como los potenciales reales (color azul) y pseudos (color rojo) coinciden para un cierto radio de corte r_c . En los cálculos realizados se utilizan pseudopotenciales generados con la parametrización de Trouillier-Martins [25].

3.1.4. Resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham:

La resolución de las ecuaciones (10) y (12) se basa en obtener las autofunciones de onda $\psi_i(\mathbf{r})$ y los autovalores ϵ_i correspondientes. Estas autofunciones (pseudofunciones debido a la utilización de pseudopotenciales) se expresan en término de una cierta base de funciones de onda bien conocidas, $B = \{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}_{\gamma=1, \dots, n}$:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\gamma}^n c_{i\gamma} \phi_\gamma(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

Existen varias formas de llevar a cabo el desarrollo anterior. Los dos tipos de bases más utilizados son las bases formadas por ondas planas o por orbitales atómicos.

El desarrollo en ondas planas se utiliza en varios códigos DFT tales como Quantum Espresso o DACAPO. Sin embargo, en este trabajo se utiliza el código SIESTA y, por tanto, la expansión de las funciones de onda en términos de orbitales atómicos es el método utilizado.

La resolución de las ecuaciones KS en términos de orbitales atómicos se resume en:

Primero, las funciones que se van a utilizar como funciones bases deben de estar expresadas por el producto de una función radial numérica y un armónico esférico:

$$\phi(\mathbf{r})_{\alpha l m n} = R_{\alpha l n}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) Y_{lm}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|) \quad (3.15)$$

siendo α el átomo posicionado en \mathbf{R}_{α} y, n, m y l los números cuánticos de los orbitales. En general, a la hora de construir la base se utilizan varios orbitales con la misma dependencia angular pero diferente parte radial, es lo que se conoce como una base de tipo “multiple- ζ ”.

$$\sum_{\gamma} c_{i\gamma} \int \phi_{\beta}^*(\mathbf{r}) f^{KS} \phi_{\gamma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\gamma} c_{i\gamma} \int \phi_{\beta}^*(\mathbf{r}) \epsilon_i \phi_{\gamma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.16)$$

La anterior ecuación muestra las proyecciones del Hamiltoniano problema de las funciones bases en las propias funciones bases para su posterior diagonalización con $1 \leq i \leq n$. Las integrales anteriores definen las matrices F^{KS} y S , con los elementos:

$$\begin{aligned} F_{\beta\gamma}^{KS} &= \int \phi_{\beta}^*(\mathbf{r}) f^{KS} \phi_{\gamma}(\mathbf{r}) \\ S_{\beta\gamma} &= \int \phi_{\beta}^*(\mathbf{r}) \epsilon_i \phi_{\gamma}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Que permite expresar el problema de autovalores en una forma compacta:

$$F^{KS} C = S C \epsilon, \quad (3.17)$$

siendo F^{KS} la matriz de Kohn-Sham y S la matriz de solapamiento. Ahora este problema matricial se resuelve mediante la diagonalización, utilizando la base de los orbitales atómicos vistos anteriormente.

3.1.5. Minimización de la energía total y autoconsistencia:

Ya se ha visto que el estado electrónico originado por la minimización de la parte electrónica determina las fuerzas que actúan sobre los núcleos, ecuación 7, y que son responsables de que el sistema consiga una configuración energética más estable.

Por tanto, obtener la configuración atómica más estable (fundamental) para una determinada densidad electrónica equivale a minimizar la energía del sistema, siendo ésta dependiente de las posiciones de los núcleos $\{\mathbf{R}_{\alpha}\}$. Existen varios métodos para resolver este tipo de problema y, se disponen de varios de ellos en SIESTA. Uno de los más representativos y que es el empleado en este Trabajo Fin de Máster es el método de gradientes conjugados (CG). Este método iterativo se basa en establecer la dirección y sentido de la máxima variación de una función (energía) mediante su gradiente.

Para que este método iterativo sea más rápido se sustituye la nueva dirección de búsqueda por una mezcla del nuevo gradiente y de la anterior dirección que minimizaba la energía.

$$\mathbf{x}_n = \mathbf{x}_{n-1} + \alpha_n \mathbf{d}_n \quad (3.18)$$

$$\mathbf{d}_n = -\nabla E(\mathbf{x}_n) + \gamma_n \mathbf{d}_{n-1} \quad (3.19)$$

$$\gamma_n = \frac{\nabla E(\mathbf{x}_n) \nabla E(\mathbf{x}_n)}{\nabla E(\mathbf{x}_{n-1}) \nabla E(\mathbf{x}_{n-1})} \quad (3.20)$$

Siendo \mathbf{x} el vector que representa las coordenadas de los núcleos del sistema, \mathbf{d}_n el vector desplazamiento de los núcleos del sistema y α un parámetro para modificar las coordenadas.

Todo el proceso se repetirá hasta que converja a una distribución tal que la diferencia entre la energía total nueva y la anterior sea inferior a una determinada tolerancia. Una explicación más explícita de este método se encuentra en [26]. Una vez encontrada la configuración atómica, se vuelve a calcular la densidad electrónica y se introduce otra vez en el proceso autoconsistente electrónico para lograr la densidad electrónica fundamental para esa nueva configuración. Si la nueva configuración atómica correspondiente a la nueva densidad coincide (con una cierta tolerancia) con la anterior, entonces sí se ha alcanzado el estado fundamental.

En el apéndice A se encuentra un diagrama de flujo que resume todos los procesos vistos en la sección de la Teoría Funcional de la Densidad.

3.2. SIESTA:

Iniciativa española para simulaciones electrónicas con miles de átomos, SIESTA por sus siglas en inglés, es tanto un método como su implementación de programa de computación, para la realización de cálculos de estructuras electrónicas y simulaciones de dinámicas moleculares ab initio de moléculas y sólidos. Sus principales características a destacar son:

1. Utiliza el método funcional de densidad autoconsistente estándar de Kohn-Sham en las aproximaciones LDA y GGA, así como las interacciones de van der Waals (VDW-DF).
2. Usa pseudopotenciales que conservan la norma en sus formas no locales.
3. Usa orbitales atómicos como base. La parte radial de la mayoría de los orbitales son numéricas y cualquier forma puede ser usada y proporcionada por el usuario.
4. Proyecta las funciones de onda de electrones y la densidad en cuadrículas del espacio real para calcular los potenciales de Hartree y, los de intercambio y correlación además de sus elementos de la matriz.
5. El código está escrito en Fortran 95 y la memoria se asigna de manera automática.

Una vez en marcha, los cálculos proporcionan los valores de las energías tanto las totales como las parciales, las fuerzas atómicas, los momentos dipolares eléctricos y las densidades electrónicas. Además se pueden obtener otros tipos de informaciones tales como: relajación geométrica, proyecciones de las densidades de estados, estructuras de bandas. . .

Para realizar un cálculo en SIESTA se deben de utilizar dos archivos de entrada o inputs. Aquí se explica brevemente estos dos archivos:

1. File.psf: estos archivos almacenan los pseudopotenciales que se utilizan en los cálculos. Es decir, almacena la información de las interacciones electrones-núcleo. Estos pseudopotenciales, como ya se ha dicho, conservan la norma, son no locales y deben de ser previamente generados y testados a la realización de las simulaciones. Por cada elemento químico puesto en juego se necesita un archivo de este tipo.
2. File.fdf: Es el archivo principal de entrada de SIESTA. En este archivo se escribe qué se va a realizar y el cómo. Se pueden especificar un gran número de opciones o parámetros. La mayoría de estos parámetros tiene asignados valores por defectos. En el apéndice B se muestra un archivo input de este tipo. En él se muestra los parámetros necesarios para el estudio de la adsorción de una molécula de hidrógeno en un agregado de $AlCo_3^+$.

Una vez descrito estos dos archivos de entrada se va a analizar el archivo con extensión *.fdf (ver apéndice B):

Las tres órdenes primeras describen la geometría del sistema: la supercelda escogida, el formato de las coordenadas atómicas y las posiciones de los átomos en el sistema. Estas coordenadas se pueden escribir aparte en otro archivo input con extensión *.dat o dentro del archivo *.fdf.

Las tres órdenes siguientes describen las características de las funciones de ondas base que se van a utilizar. *PAO.BasisSize* permite la elección entre funciones polarizadas o no polarizadas con “single- ζ ” y “múltiple- ζ ”. *PAO.EnergyShift* define el radio de confinamiento. *PAO.Basis* selecciona un fragmento del archivo de entrada en el que se especifican todos los parámetros necesarios para la creación de la base atómica.

Las dos órdenes con nombre *XC.** describen la aproximación utilizada para los potenciales de intercambio y correlación. En este Trabajo de Fin de Máster se utiliza la aproximación del Gradiente Generalizado descrito por J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof [27].

La orden *MeshCutoff* especifica la anchura del mallado del espacio real para la realización de las integrales y de la representación de los potenciales y de las densidades de carga. La anchura de este mallado se define por un cutoff de ondas planas. Todas las ondas planas con energías superiores a este valor quedan fuera de la representación.

DM.NumberPulay: para alcanzar una alta convergencia se utiliza el método Pulay de combinación de densidades en el cálculo SCF. La siguiente iteración se construye con los $N_p = DM.NumberPulay$ ciclos SCF previos con la siguiente expresión.

$$\rho_{in}^{n+1} = \delta \rho_{out}^n + (1 - \delta) \rho_{in}^n \quad (3.21)$$

Con ρ_{out}^n y ρ_{in}^n construidas a partir de las sumas:

$$\begin{aligned} \rho_{out}^n &= \sum_{i=1}^{N_p} \xi_i \rho_{out}^{n-N_p+i} \\ \rho_{in}^n &= \sum_{i=1}^{N_p} \xi_i \rho_{in}^{n-N_p+i} \end{aligned}$$

Con ξ_i , minimizando la distancia entre las dos anteriores expresiones y el valor δ por *DM.MixingWeight*. Los parámetros MD describen las características de las fuerzas atómicas referentes a la relajación de las estructuras. Las opciones output eligen los tipos de archivos de salida que se van a crear en cada cálculo.

Capítulo 4

Estado fundamental de los agregados $Al_nCo_3^+$

En esta sección se presentan las configuraciones y las propiedades de algunas de las estructuras más estables obtenidas en la búsqueda del estado fundamental de los agregados $Al_nCo_3^+$. Tanto para la búsqueda de estos estados fundamentales, como para su posterior adsorción de hidrógeno, se limita el estudio para $n \leq 3$. Esto es debido principalmente a que cuando se aumenta el número de átomos se está aumentando el tamaño del sistema y con ello, el tiempo de ejecución de los cálculos.

El cálculo de la geometría del estado fundamental consiste en probar diferentes tipos de geometrías y, a partir de sus energías de cohesión, elegir la geometría más estable. Esta geometría es aquella en la que la energía de cohesión es máxima. Las geometrías del estado fundamental de los agregados han sido encontradas probando varias geometrías iniciales diseñadas a partir de diferentes artículos que estudian *clusters* similares o bien, han sido elegidas por uno mismo. En los siguientes apartados se presentan las diferentes geometrías del estado fundamental de los agregados $AlCo_3^+$, $Al_2Co_3^+$ y $Al_3Co_3^+$:

Estructura	E_{coh}/eV	spin/ μ_β	Al-Al/Å	Al-Co/Å	Co-Co/Å
Al1Co3I	8.408	7	-	2.49	2.20
Al1Co3II	8.407	7	-	2.60	2.25
Al2Co3I	8.706	6	2.75	2.57	2.25
Al2Co3II	8.631	6	2.83	2.20	2.55
Al3Co3I	8.754	5	2.78	2.49	2.26
Al3Co3II	8.712	5	2.88	2.50	2.26

Tabla 4.1: Resumen de las propiedades de los agregados.

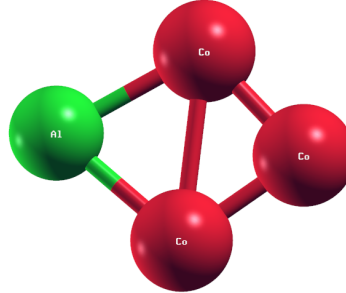
Obtención de las estructuras de aluminio: Cuando se realizan las simulaciones para cada estructura, los átomos se van a mover hasta encontrar el mínimo más cercano (ver figura 2.1). Una vez que los cálculos hayan convergido, se comprueba qué estructura final tiene una mayor energía de cohesión por átomo, definida como:

$$E_{coh} = [(3 \times E_{Co} + n \times E_{Al}) - E\{Al_nCo_3^+\}]/(n + 3) \quad (4.1)$$

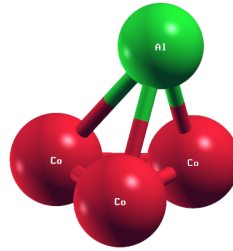
Como ya se ha mencionado aquella estructura con una energía cohesiva máxima es la estructura más estable.

4.1. Estructuras de equilibrio de $AlCo_3^+$:

Las geometrías más estables del agregado con un átomo de aluminio se muestran en la figura 4.1.



(a) $AlCo_3I$.



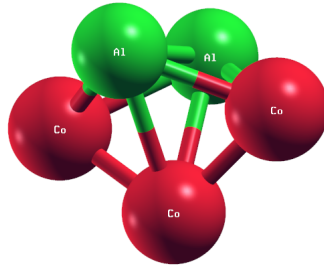
(b) $AlCo_3II$.

Figura 4.1: Geometrías de menor energía del agregado $AlCo_3^+$.
Átomos de cobalto de color rojo y átomos de aluminio en color verde.
Estructura $AlCo_3^+I$, $E_{coh} = 8.408$ eV y spin $7\mu_B$.
Estructura $AlCo_3^+II$, $E_{coh} = 8.407$ eV y spin $7\mu_B$.

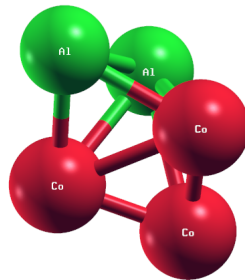
Estas estructuras, con la misma polarización de espín (diferencia entre los estados con spin up y spin down), se diferencian en $\Delta E = 0,001$ eV. La primera configuración (4.1a), es una estructura bidimensional, mientras que, la segunda configuración (4.1b), es una geometría tridimensional con forma piramidal. En la tabla 1 se dan las distancias de enlace Al-Al, Al-Co y Co-Co de los agregados $Al_nCo_3^+$ estudiados en este trabajo. Como se aprecia en la tabla, la base de la pirámide tiene tres lados con longitudes entre 2,20 y 2,30 Å. Los enlaces entre los átomos de cobalto y el de aluminio tienen una longitud de 2,60 Å. En cambio en la primera configuración, los enlaces entre los átomos de cobalto tienen longitudes de 2,20 Å y los enlaces entre los átomos de Al y Co son 2,49 Å. Las dos geometrías difieren en la longitud media de los enlaces entre átomos de cobalto y aluminio: $\langle d_I \rangle = 2,49$ Å y $\langle d_{II} \rangle = 2,60$ Å.

4.2. Estructuras de equilibrio de $Al_2Co_3^+$:

Una vez encontradas las geometrías más estables para los agregados con un átomo de aluminio, se van a buscar las geometrías más estables con dos átomos de aluminio $Al_2Co_3^+$. El procedimiento es el mismo que se ha utilizado con las estructuras de un solo átomo de aluminio; se prueban diferentes posiciones o configuraciones, y se elige aquella cuya energía total sea mínima (o energía de cohesión máxima).



(a) $Al_2Co_3^+ I$.



(b) $Al_2Co_3^+ II$.

Figura 4.2: Geometrías de menor energía del agregado $Al_2Co_3^+$.

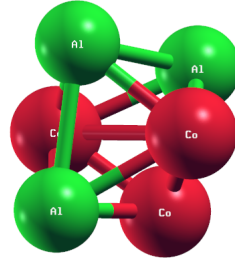
Estructura $Al_2Co_3^+ I$, $E_{coh} = 8.706$ eV y spin $6\mu_B$.

Estructura $Al_2Co_3^+ II$, $E_{coh} = 8.631$ eV y spin $6\mu_B$.

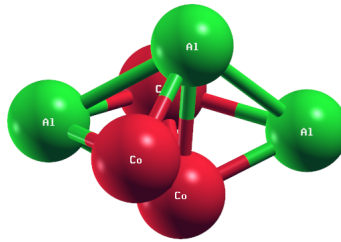
Las dos estructuras más estables con dos átomos de aluminio son las que se muestran en la figura 4.2. Como se puede ver, las geometrías son parecidas pero cambia la posición de un átomo de cobalto y un átomo de aluminio. En la estructura 4.2a, los átomos de cobalto se encuentran separados, mientras que, los átomos de la estructura 4.2b se encuentran juntos. La figura 4.2a es una estructura tridimensional con los dos átomos de aluminio unidos entre sí y en sus lados los átomos de cobalto. Como se observa en la tabla 1, la distancia entre los átomos de aluminio es $d(Al - Al) = 2,75$ Å, los enlaces Co-Al tienen una longitud de $d(Co - Al) = 2,45$ y $d(Co - Al) = 2,69$ Å, y las longitudes entre los átomos de cobalto son $d(Co - Co) = 2,25$ Å. La segunda estructura más estable tiene una energía de cohesión menor que la primera, $\Delta E = 0,075$ eV. En ella, los átomos de cobalto se encuentran unidos entre sí, originando una separación entre átomos de cobalto y átomos de aluminio. La longitud media de los enlaces, en este caso, es: $d(Al - Al) = 2,83$ Å, $d(Al - Co) = 2,20$ Å y $d(Co - Co) = 2,55$ Å.

4.3. Estructuras de equilibrio de $Al_3Co_3^+$:

Por último se presentan en la figura 4.3 las geometrías de menor energía para el sistema de 3 átomos de aluminio y 3 átomos de cobalto.



(a) $Al_3Co_3^+ I$.



(b) $Al_3Co_3^+ II$

Figura 4.3: Geometrías de menor energía del agregado $Al_3Co_3^+$.

Estructura $Al_3Co_3^+ I$, $E_{coh} = 8.754$ eV y spin $5\mu_B$.

Estructura $Al_3Co_3^+ II$, $E_{coh} = 8.712$ eV y spin $5\mu_B$.

Como se puede ver en la situación más estable, 4.3a, los átomos tienden a juntarse dando lugar a una estructura en la que cada uno de ellos forma enlaces con los vecinos, resultando así, una estructura compacta y cerrada. Las longitudes de los enlaces entre los átomos de aluminio, entre cobalto y aluminio, y entre los átomos de cobalto son 2.78, 2.49 y 2.26 Å, respectivamente. La segunda estructura más estable, 4.3b, se caracteriza por tener la misma disposición de átomos que la geometría del estado fundamental pero se encuentra más alargada (forma oblate con respecto a la anterior). Esta configuración tiene una energía de cohesión menor que la anterior, $\Delta E = 0,042$ eV. La longitud media de los enlaces de esta segunda estructura son: $d(Al - Al) = 2,88$ Å $d(Co - Al) = 2,50$ Å y $d(Co - Co) = 2,26$ Å.

4.4. Propiedades de los agregados $Al_nCo_3^+$:

Hasta ahora se ha visto cómo se organizan 3 átomos de cobalto con uno, dos y tres átomos de aluminio. Como se puede ver, comparando la estructura del estado fundamental para cada tamaño representadas en la primera columna de las figuras 4.1-4.3, los átomos tienden a agruparse en estructuras cerradas, enlazándose los uno con los otros. Son más estables aquellas configuraciones dónde los átomos de los diferentes elementos no están intercalados.

Aunque ya se han comentado las distancias de enlace de las estructuras más estable en el apartado anterior, para una mejor comparación entre los diferentes tamaños de agregados, en la figura 4.4 se muestra cómo varían las longitudes de los enlaces (Å) en función del número de átomos de aluminio. Como se puede ver, la distancia entre átomos del mismo elemento aumenta a medida que el número de átomos del agregado aumenta. En cambio, la distancia entre átomos de diferentes elementos, Al-Co, varía un 3% entorno a una distancia de 2,516 Å.

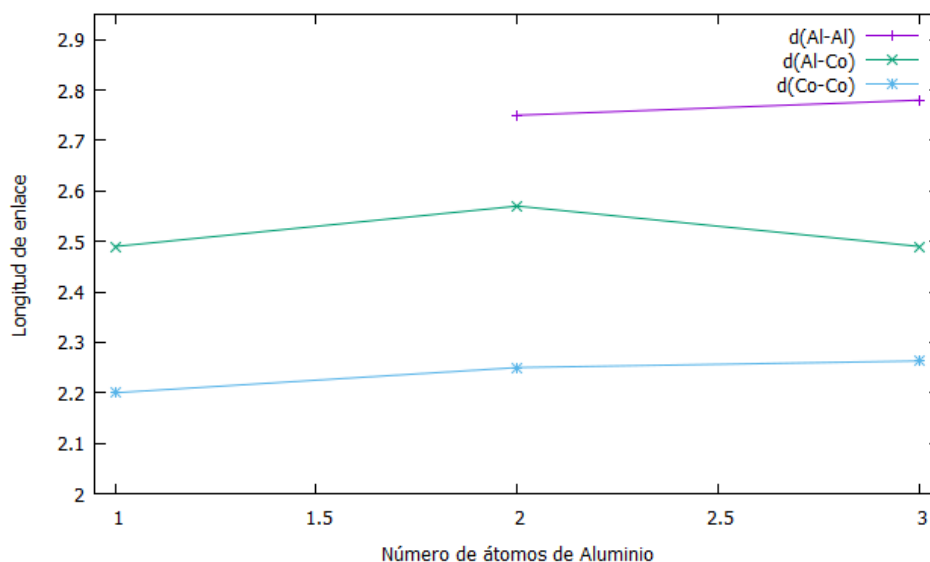


Figura 4.4: Longitud de los enlaces en función del número de átomos de aluminio. En color morado se representan las longitudes de los enlaces Al-Al, en color verde las longitudes de los enlaces Al-Co y en color azul las longitudes entre Co-Co.

Comparando con la bibliografía vemos que las geometrías más favorables concuerdan con aquellas obtenidas para otros tipos de agregados. La primera estructura, $AlCo_3^+$, concuerda con la geometría obtenida para Au_3Pt y Au_2Mg_2 [28, 29]. La segunda estructura $Al_2Co_3^+$, con dos átomos de Al, tiene una distribución atómica parecida al estado fundamental del agregado Au_2Mg_2 [29]. Por último, el agregado $Al_3Co_3^+$ presenta la misma geometría pero sustituyendo el Pt por el Al que el agregado Pt_3Co_3 [30].

Capítulo 5

Adsorción de hidrógeno en los agregados



Una vez obtenido las geometrías de los agregados se va a estudiar cómo interaccionan en presencia de hidrógeno. La adsorción de hidrógeno se va a estudiar añadiendo una y dos moléculas (o 2 y 4 átomos en el caso de hidrógeno atómico) de hidrógeno a los tres agregados. Después de encontrar las situaciones más favorables (menor energía total o mayor energía de adhesión) se comparan las distintas propiedades entre las diferentes estructuras.

Obtención de las estructuras de aluminio en presencia de hidrógeno: Tanto en el caso de hidrógeno molecular como hidrógeno disociado, se sitúan los átomos de hidrógeno en distintos lugares de las estructuras obtenidas en la sección anterior hasta encontrar aquellas situaciones en la que la energía de adsorción sea máxima.

$$E_{ads}[H_2] = (E[(Al_nCo_3^+ + H_2(m-1))GS] + E[H_2]) - E[Al_nCo_3^+ + H_2(m)], \quad (5.1)$$

siendo n el número de átomos de aluminio y m el número de moléculas de hidrógeno.

Aquella estructura con una energía de adsorción máxima es la configuración más estable. Esta fórmula se aplicará tanto al estudio de la adsorción de hidrógeno molecular como disociado.

5.1. Adsorción de H_2 en $AlCo_3^+$:

Una vez visto cómo se presenta el agregado metálico formado por un átomo de aluminio y tres de cobalto se añade hidrógeno tanto atómico como molecular.

En el conjunto de geometrías de la figura 5.1 se muestran las posiciones más estables tanto del hidrógeno atómico, como del hidrógeno molecular (color azulado). Los valores en las energías de adsorción muestran que la situación más estable es aquella en la cual la molécula de hidrógeno se encuentra disociada y sus átomos se encuentran unidos a dos átomos de cobalto, posición conocida como puente. Por tanto, la situación más estable es aquella en la que los hidrógenos son capturados por los átomos de cobalto y no por el átomo de aluminio.

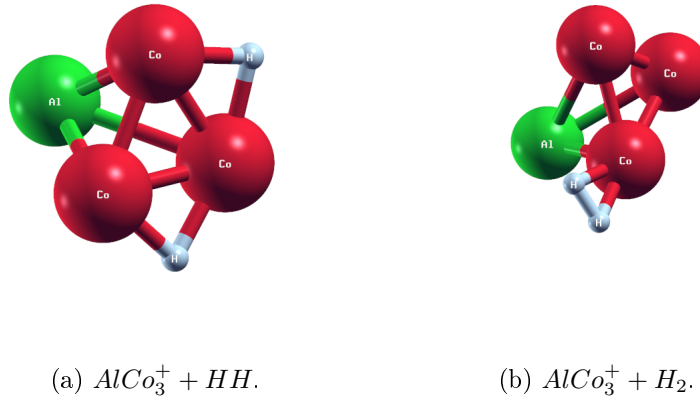


Figura 5.1: Geometrías de menor energía del agregado $AlCo_3^+$ en presencia de una molécula H_2 . Átomos de cobalto de color rojo, átomos de aluminio en color verde y átomos de hidrógeno en color azulado.

Estructura $AlCo_3^+ + HH, E_{ads} = 1.310$ eV y spin $5\mu_B$.

Estructura $AlCo_3^+ + H_2, E_{ads} = 0.264$ eV y spin $5\mu_B$.

En la segunda situación, adsorción de hidrógeno molecular, la molécula se adhiere a uno de los átomos de cobalto orientándose en el mismo plano que la base formada por los átomos de cobalto (posición top). La longitud media de los enlaces entre los átomos de cobalto y los hidrógenos son: $d(Co - H_2) = 1,70$ Å y $d(Co - HH) = 1,68$ Å. La longitud entre los átomos de hidrógeno: $d(H - H) = 0,88$ Å.

En la tabla 5.1 se representan las variaciones de las longitudes de los enlaces para las diferentes estructuras:

Estructura	d(Al-Co)/Å	d(Co-Co)/Å
$AlCo_3^+$	2.49	2.20
$AlCo_3^+ + HH$	2.65	2.26
$AlCo_3^+ + H_2$	2.72	2.26

Tabla 5.1: Longitud de enlace del agregado $AlCo_3^+$ en presencia de una molécula H_2 .

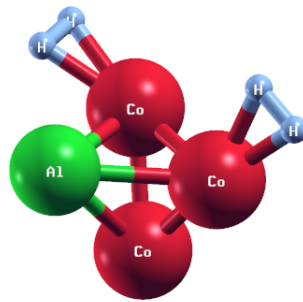
El sistema en presencia de hidrógeno modifica sus enlaces, provocando que las distancias entre átomos sean mayores que en ausencia de hidrógeno. En este caso, las distancias no varían de igual forma para cada tipo de átomo, la longitud de los enlaces entre los átomos de cobalto varía menos que la longitud entre los átomos de cobalto y el aluminio. No solo se modifican los enlaces entre los átomos Al y Co sino que también se modifica la distancia entre los átomos de hidrógeno. En una molécula de hidrógeno libre sus átomos están separados por una distancia de 0.79 Å, mientras que, cuando la molécula es absorbida, la distancia entre sus átomos aumentan en 0.09 Å. La presencia de hidrógeno no modifica el espín del sistema.

Una vez analizada la adsorción de una molécula de H_2 se procede a estudiar la adsorción de una segunda molécula. En este caso se prueban tres situaciones diferentes: Agregado con dos hidrógenos moleculares, agregado con hidrógeno molecular y una molécula disociada, y con dos moléculas de hidrógeno disociadas.

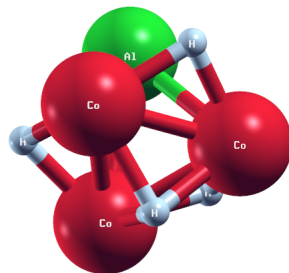
La figura 5.2 muestra las tres geometrías de menores energías en presencia de dos moléculas de hidrógeno o cuatro átomos en caso de hidrógeno atómico.

La estructura más estable en presencia de dos moléculas de hidrógeno es aquella en la que dos átomos de Co enlazan las dos moléculas, en posiciones top, ver figura 5.2a. La segunda imagen, 5.2b, muestra al agregado con dos moléculas de hidrógeno disociadas. En esta imagen se puede ver que la situación más estable es aquella en la que los átomos de hidrógeno están adsorbidos en posición puente sobre los átomos de cobalto. Por último, la tercera estructura (imagen 5.2c) es menos estable comparada con el estado fundamental con una diferencia en la energía de enlace de $\Delta E_{ads} = 0,225$ eV. En esta situación el agregado absorbe tanto hidrógeno molecular como hidrógeno disociado, encontrándose ambos ligados a los átomos de cobalto. Con estas dos situaciones se puede concluir que el agregado $AlCo_3^+$ en presencia de hidrógeno molecular disocia, como mínimo, una molécula de hidrógeno. Este primer agregado captura las moléculas de hidrógeno para después separarlas.

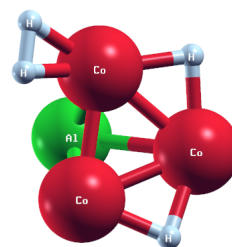
La longitud media de los enlaces entre los átomos de cobalto y los hidrógenos son: $d(Co-H_2) = 1,69$ Å y $d(Co-HH) = 1,68$ Å. La longitud entre los átomos de hidrógeno: $d(H-H) = 0,87$ Å.



(a) $AlCo_3^+ + 2H_2$.



(b) $AlCo_3^+ + 2HH$.



(c) $AlCo_3^+ + H_2 + HH$.

Figura 5.2: Geometrías de menor energía del agregado $AlCo_3^+$ en presencia de dos moléculas H_2 .

Estructura $AlCo_3^+ + 2H_2, E_{ads} = 0.242$ eV y spin $5\mu_B$.

Estructura $AlCo_3^+ + 2HH, E_{ads} = 1.097$ eV y spin $5\mu_B$.

Estructura $AlCo_3^+ + H_2 + HH, E_{ads} = 0.851$ eV y spin $5\mu_B$.

Estructura	d(Al-Co)/Å	d(Co-Co)/Å
$AlCo_3^+$	2.49	2.20
$AlCo_3^+ + HH$	2.65	2.26
$AlCo_3^+ + 2HH$	2.53	2.36
$AlCo_3^+ + H_2 + HH$	2.61	2.29
$AlCo_3^+ + 2H_2$	2.67	2.26

Tabla 5.2: Longitud de enlace del agregado $AlCo_3$ en presencia de dos moléculas H_2 .

En el gráfico, figura 5.3, se representan las variaciones de las longitudes de los enlaces para las diferentes estructuras, tabla 5.2. Se puede ver cómo varían los enlaces de los elementos Al y Co al aumentar el número de hidrógenos. Como se puede ver, el tener una configuración de dos tipos de moléculas de hidrógeno distintas varía las longitudes de los enlaces. Para las dos situaciones estables anteriormente descritas, $AlCo_3^+ + 2HH$, y $AlCo_3^+ + H_2 + HH$, la longitud entre los átomos de cobalto aumenta, mientras que, la longitud del enlace Al-Co disminuye. Cuando se añade una segunda molécula la distancia entre los átomos de hidrógeno disminuye 0.01 Å respecto a la distancia H-H en el agregado, manteniéndose ésta por encima de la longitud de la molécula libre.

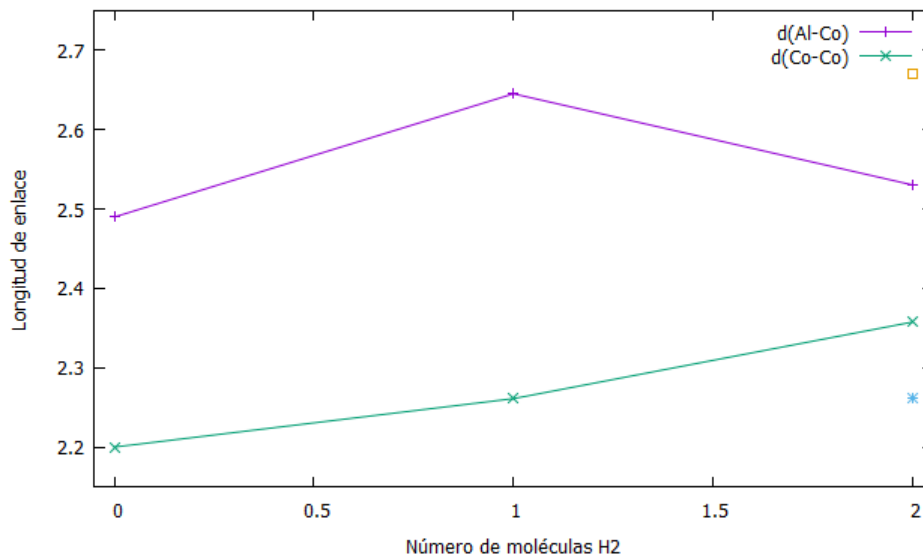


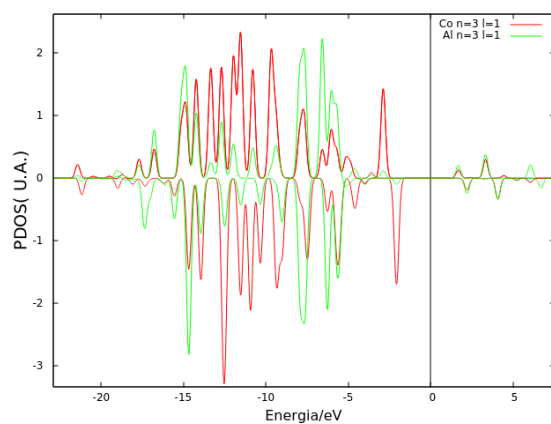
Figura 5.3: Longitud de los enlaces en función del número de moléculas de hidrógeno para el agregado $AlCo_3^+$.

Siendo los dos puntos sueltos correspondientes a la segunda estructura más estable con dos moléculas de hidrógeno disociadas, figura 5.2c: color amarillo d(Al-Co) y color azul d(Co-Co).

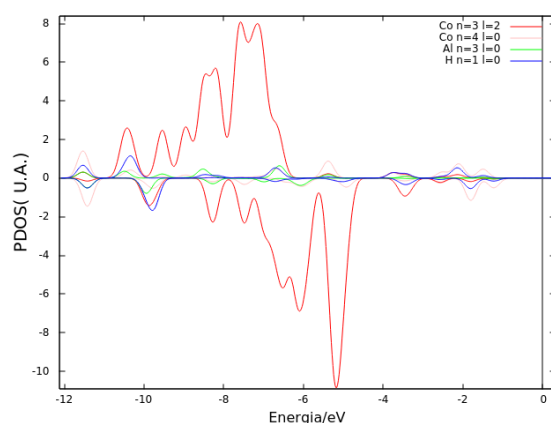
Una vez encontrado cómo el agregado adsorbe una y dos moléculas de hidrógeno se comparan las densidades de estados de las diferentes situaciones. En el Apéndice F se muestran las densidades de estados proyectadas del agregado (PDOS). En la figura F.1a se representa la densidad de estados proyectada sobre los átomos de Al y de Co del agregado libre. En un primer vistazo se aprecia la no simetría entre las energía de los estados up y los down originando un momento magnético. En esta situación se muestra que los estados/orbitales más profundos son los correspondientes a los átomos de Co, mientras que, los átomos de Al se encuentran en las capas más externas.

Si se representa la densidad de estados proyectada sobre los diferentes orbitales se pueden ver aquellos que se encuentran cerca del nivel de Fermi (ver figura 5.4a). En esta figura se muestra que el orbital $3p$ del aluminio se encuentra más externo y que el orbital $4p$ del cobalto se encuentra más próximo al nivel de Fermi.

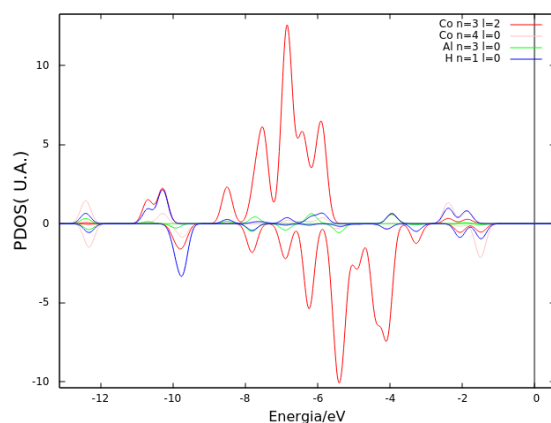
Más adelante se compararán estas representaciones con las correspondientes a la adsorción de una y dos moléculas de hidrógeno dadas en las figuras F.1b y F.1c del Apéndice F.



(a)



(b)



(c)

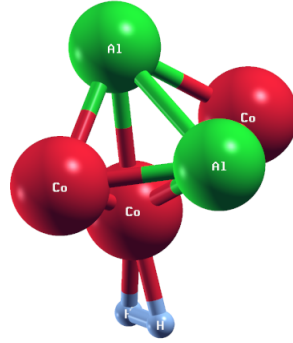
Figura 5.4: Densidad de estados proyectada sobre el Al y el Co para el estado fundamental de: a) $AlCo_3^+$, b) $AlCo_3^+ + 2H$ y c) $AlCo_3^+ + 4H$.

El nivel de Fermi se indica mediante una línea vertical.

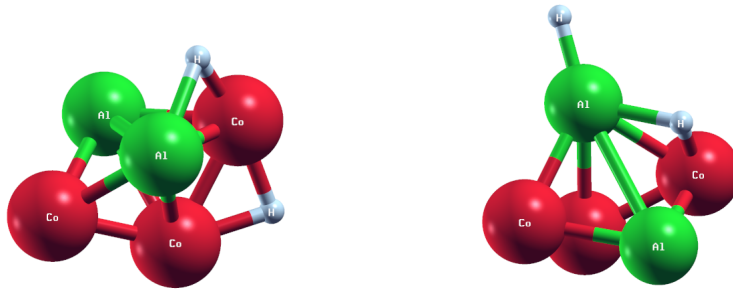
Como se puede ver, los estados de hidrógeno $1s$ se encuentran en los niveles más profundos. Para saber qué orbitales enlazan con éstos, se representan proyecciones de los diferentes orbitales de los elementos Al y Co, ver figuras 5.4b y 5.4c. Gracias a estas proyecciones, se puede ver que los orbitales $4s$ y $3d$ de los átomos Co interaccionan con los átomos de hidrógeno. A medida que los átomos de hidrógeno aumentan las interacciones con los orbitales $3d$ se hacen más fuerte, aumentando el solapamiento entre ellos.

5.2. Adsorción de H_2 en $Al_2Co_3^+$:

A continuación se estudia la adsorción de hidrógeno en el agregado $Al_2Co_3^+$ procediendo de forma similar al caso del agregado $AlCo_3^+$.



(a) $Al_2Co_3^+ + H_2$.



(b) $Al_2Co_3^+ + HH$ (I).

(c) $Al_2Co_3^+ + HH$ (II).

Figura 5.5: Geometrías de menor energía del agregado $Al_2Co_3^+$ en presencia de una molécula H_2 .

Estructura $Al_2Co_3^+ + H_2$, $E_{ads} = 0.389$ eV y spin $5\mu_B$.

Estructura $Al_2Co_3^+ + HH$ (I), $E_{ads} = 0.708$ eV y spin $4\mu_B$.

Estructura $Al_2Co_3^+ + HH$ (II), $E_{ads} = 0.629$ eV y spin $6\mu_B$.

Como paso previo a la disociación del H_2 , la molécula debe ser adsorbida. La situación más estable, en este caso, es la geometría de la figura 5.5a. La longitud entre los átomos de hidrógeno es $d(H - H) = 0,84$ Å. La adsorción de una molécula de H_2 por parte de este agregado aumenta la distancia entre los átomos de hidrógeno de la molécula libre ($d_0(H - H) = 0,79$ Å).

En la figura 5.5 también se muestran las estructuras más estables del agregado $Al_2Co_3^+$ en presencia de una molécula de hidrógeno. Como se puede ver, las dos estructuras más estables son aquellas en las que la molécula de hidrógeno se encuentra disociada. En la situación más estable (5.5b), los átomos de hidrógeno se encuentran formando un puente entre dos átomos de cobalto y entre un átomo de cobalto y uno de aluminio, mientras que, en la segunda situación más estable (5.5c), con $\Delta E_{ads} = 0,079$ eV, uno de los átomos de H se encuentra en posición top sobre uno de los átomos de aluminio y el otro H se encuentra en posición puente entre un átomo de Al y uno de Co.

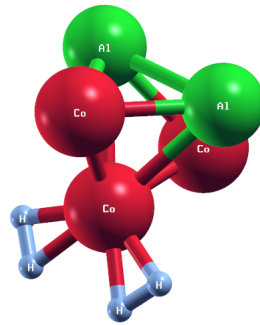
Las longitudes medias de los enlaces entre los átomos de cobalto y los hidrógenos de las dos estructuras son: $d(\text{Co} - \text{HH}) = 1,67 \text{ \AA}$ y $d(\text{Al} - \text{HH}) = 1,78 \text{ \AA}$. En la situación más estable la presencia de hidrógeno disminuye la polarización de espín.

En la tabla 5.3 se muestran las longitudes de los enlaces para las diferentes estructuras. En esta tabla se puede ver cómo varía la distancia de los enlaces en función del número de moléculas de hidrógeno. La presencia de hidrógeno no altera los enlaces Al-Co y los enlaces Co-Co, pero sí altera el enlace Al-Al, de tal forma que la distancia entre los átomos de aluminio aumenta.

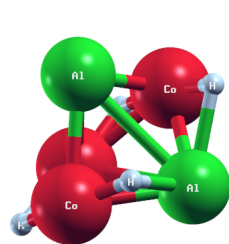
Estructura	d(Al-Al)/ \AA	d(Al-Co)/ \AA	d(Co-Co)/ \AA
Al_2Co_3^+	2.75	2.57	2.25
$\text{Al}_2\text{Co}_3^+ + \text{HH}(\text{I})$	3.06	2.51	2.27
$\text{Al}_2\text{Co}_3^+ + \text{HH}(\text{II})$	3.04	2.45	2.25

Tabla 5.3: Longitud de enlace del agregado Al_2Co_3^+ en presencia de una molécula H_2 .

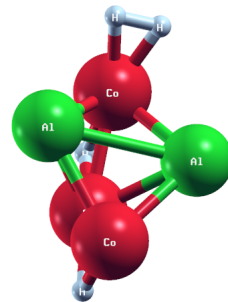
A continuación, se estudia la adsorción de dos moléculas de hidrógeno. Se prueban diferentes disposiciones, tanto de hidrógeno atómico como molecular.



(a) $\text{Al}_2\text{Co}_3^+ + 2\text{H}_2$.



(b) $\text{Al}_2\text{Co}_3^+ + 2\text{HH}$.



(c) $\text{Al}_2\text{Co}_3^+ + \text{H}_2 + \text{HH}$.

Figura 5.6: Geometrías de menor energía del agregado Al_2Co_3^+ en presencia de dos moléculas H_2 .

Estructura $\text{Al}_2\text{Co}_3^+ + 2\text{H}_2$, $E_{ads} = 0.204 \text{ eV}$ y spin $5\mu_B$.

Estructura $\text{Al}_2\text{Co}_3^+ + 2\text{HH}$, $E_{ads} = 1.249 \text{ eV}$ y spin $4\mu_B$.

Estructura $\text{Al}_2\text{Co}_3^+ + \text{H}_2 + \text{HH}$, $E_{ads} = 1.059 \text{ eV}$ y spin $4\mu_B$.

En la figura 5.6 se muestran las estructuras más estables del agregado $Al_2Co_3^+$ tanto con moléculas de hidrógenos disociadas como con hidrógenos molecular.

Como se puede ver, las dos disposiciones más estables son aquellas en las que, como mínimo, una molécula de hidrógeno se encuentra disociada. En el estado fundamental (5.6b) de los átomos de hidrógeno se encuentran en posición puente entre un átomo de Co y uno de Al o entre dos átomos de Co. La segunda estructura más estable (5.6b), con $\Delta E_{ads} = 0,19eV$, tiene una molécula disociada con los átomos H formando dos puentes entre átomos de Co y una molécula de hidrógeno absorbida en un átomo de cobalto (posición top). La longitud media de los enlaces entre los átomos de cobalto y los de hidrógeno son: $d(Co - H_2) = 1,65 \text{ \AA}$, $d(Co - HH) = 1,66 \text{ \AA}$ y $d(Al - HH) = 1,93 \text{ \AA}$. La longitud entre los átomos de hidrógeno es $d(H - H) = 0,86 \text{ \AA}$, siendo ésta superior a la longitud característica de la molécula libre. La presencia de hidrógeno provoca una disminución en la polarización de espín con respecto a la estructura en ausencia de hidrógeno.

En la figura 5.7, se comparan las variaciones de las longitudes de los enlaces para las diferentes estructuras (tabla 5.4), siendo los tres puntos sueltos correspondientes a la segunda geometría más estable con dos moléculas de hidrógeno: círculo azul $d(Al-Al)$, cuadrado amarillo $d(Co-Co)$ y cuadrado amarillo relleno $d(Al-Co)$:

Estructura	$d(Al-Al)/\text{\AA}$	$d(Al-Co)/\text{\AA}$	$d(Co-Co)/\text{\AA}$
$Al_2Co_3^+$	2.75	2.57	2.25
$Al_2Co_3^+ + HH(I)$	3.06	2.51	2.27
$Al_2Co_3^+ + 2HH$	2.99	2.49	2.30
$Al_2Co_3^+ + H_2 + HH$	3.02	2.49	2.29

Tabla 5.4: Longitud de enlace del agregado $Al_2Co_3^+$ en presencia de dos moléculas H_2 .

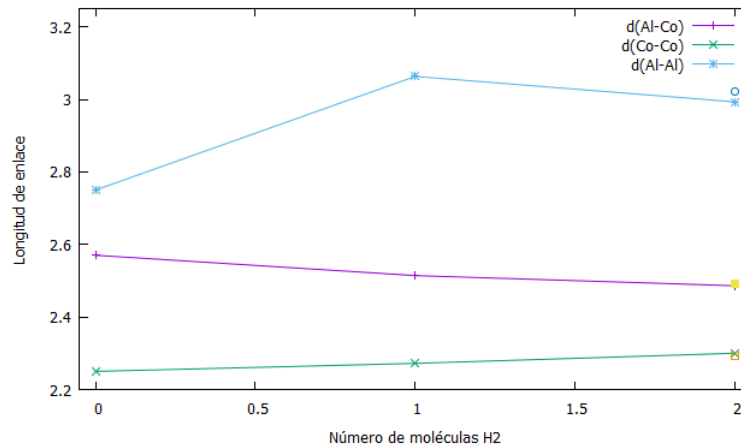
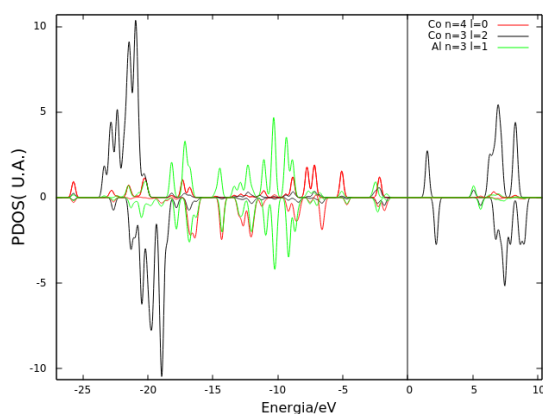


Figura 5.7: Longitud de los enlaces en función del número de moléculas de hidrógeno para el agregado $Al_2Co_3^+$.

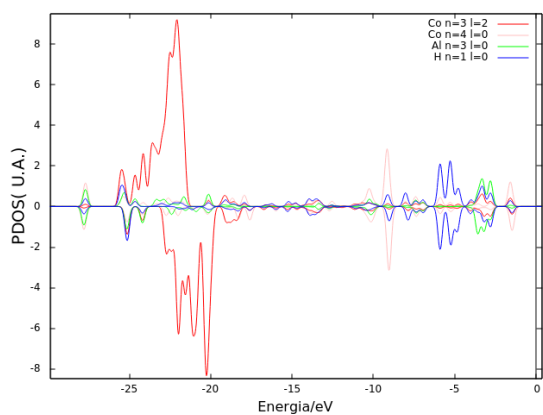
Como se puede ver, los enlaces en presencia de una segunda molécula de hidrógeno no modifican, significativamente, las longitudes de éstos. La máxima variación se produce en la longitud de los enlaces Co-Co con un 2,1 %.

En cuanto a la densidad de estados, ver figura G.1 en el Apéndice G, los estados más profundos corresponden a los átomos de Co y los estados más externos a los átomos de Al. También en estos agregados, al igual que en los casos del agregado $AlCo_3^+$, la densidad de estados entre los estados up y down presentan una asimetría, originando así un momento magnético.

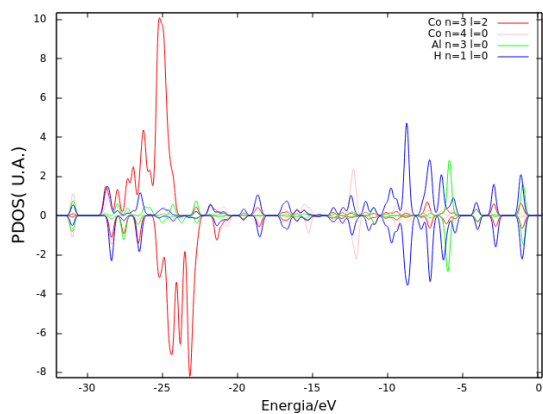
Si se proyectan los diferentes orbitales atómicos en el agregado libre (figura 5.8a), se muestra la misma disposición que en el agregado de un solo átomo de aluminio ($AlCo_3^+$), los orbitales más externos corresponden a los niveles $3p$ y $4s$ de los átomos Al y Co, respectivamente. Las dos representaciones, figuras G.1b y G.1c, muestran las densidades de estados para la adsorción de una y dos moléculas de hidrógeno. Al igual que en el caso del agregado $AlCo_3^+$, los estados de hidrógeno $1s$ se encuentran en los niveles más profundos. Gracias a las proyecciones de los orbitales atómicos, figuras 5.8b y 5.8c, se puede demostrar que los orbitales $1s$ de los hidrógenos interactúan (solapando) con los estados correspondientes a los orbitales $4s$ y $3d$ de los átomos Co. A medida que el número de átomos de hidrógeno aumentan, las interacciones con los orbitales $3d$ se hacen más fuerte, aumentando así el solapamiento entre ellos.



(a)



(b)

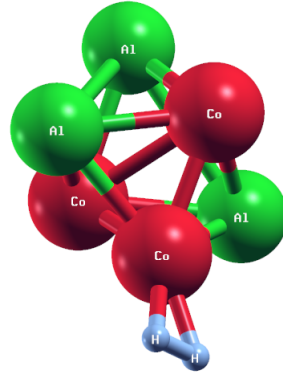


(c)

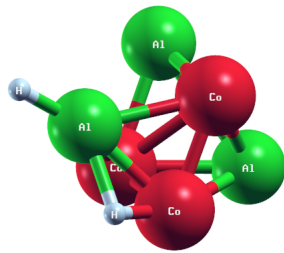
Figura 5.8: Densidad de estados proyectada sobre el Al y el Co para el estado fundamental de: a) $Al_2Co_3^+$, b) $Al_2Co_3^+ + 2H$ y c) $Al_2Co_3^+ + 4H$.

5.3. Adsorción de H_2 en $Al_3Co_3^+$:

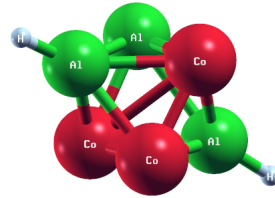
Por último se estudia cómo interacciona el agregado $Al_3Co_3^+$ con las moléculas de hidrógeno. Las dos situaciones más estable del agregado con 3 átomos de aluminio son aquellas en las que el sistema disocia la molécula.



(a) $Al_3Co_3^+ + H_2$.



(b) $Al_3Co_3^+ + HH$ (I).



(c) $Al_3Co_3^+ + HH$ (II).

Figura 5.9: Geometrías de menor energía del agregado $Al_3Co_3^+$ en presencia de una molécula H_2

Estructura $Al_3Co_3^+ + H_2$, $E_{ads} = 0.740$ eV y spin $5\mu_B$.

Estructura $Al_3Co_3^+ + HH$ (I), $E_{ads} = 0.954$ eV y spin $5\mu_B$.

Estructura $Al_3Co_3^+ + HH$ (II), $E_{ads} = 0.868$ eV y spin $5\mu_B$.

La situación más favorable de absorción de la molécula de hidrógeno por parte del agregado $Al_3Co_3^+$ es la representada por la figura 5.9a. En este caso, la molécula de hidrógeno se encuentra doblemente enlazada al átomo de Co, aumentando la distancia entre los átomos de hidrógeno, $d(H - H) = 0,87$ Å, respecto a la distancia entre los átomos de la molécula libre ($d_0 = 0,79$ Å). Como se puede ver la presencia de hidrógeno no varía el espín del agregado.

La geometría 5.9b muestra la situación más estable. En esta geometría, uno de los átomos se encuentra unido solo a un átomo de Al, posición top, mientras que el segundo átomo se encuentra enlazado por átomos de Al y Co. En cambio, la segunda situación más estable con $\Delta E_{ads} = 0,086$ eV, figura 5.9c, es aquella en que los dos átomos de hidrógeno se encuentran enlazados por átomos de Al, en posiciones top. La longitud media de los enlaces entre los átomos de cobalto y los hidrógenos son: $d(Co - HH) = 1,66$ Å y $d(Al - HH) = 1,60$ Å.

La tabla 5.5 representa las variaciones de las longitudes de los enlaces para las diferentes estructuras. En lo que respecta a la situación más estable (5.9b), la distancia entre los átomos de aluminio aumenta, mientras que, los enlaces entre Co-Co y Al-Co permanecen constantes. En la segunda situación de menor energía (figura 5.9c) la distancia de los enlaces entre los aluminio son menores, mientras que las longitudes de los demás tipos enlaces permanecen inalterados (variaciones inferiores a un 1,5 %).

Estructura	d(Al-Al)/Å	d(Al-Co)/Å	d(Co-Co)/Å
$Al_3Co_3^+$	2.78	2.49	2.26
$Al_3Co_3^+ + HH(I)$	3.09	2.49	2.26
$Al_3Co_3^+ + HH(II)$	2.68	2.53	2.28

Tabla 5.5: Longitud de enlace del agregado $Al_3Co_3^+$ en presencia de una molécula H_2 .

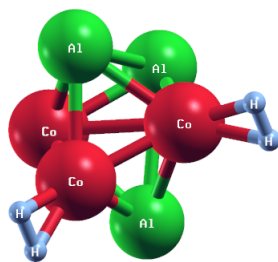
Finalmente, se estudia la adsorción de dos moléculas de hidrógeno. Se prueban diferentes disposiciones, tanto moléculas de hidrógenos disociadas como hidrógenos moleculares y se obtienen las estructuras estables representadas en la figura 5.10. La adsorción de las dos moléculas de hidrógeno se representa en la figura 5.10a. Para este tamaño del agregado, las dos moléculas de H_2 se sitúan en posición sobre dos átomos de Co distintos (ver figura 5.10a). La longitud entre los átomos de hidrógeno en este último agregado, $d(H - H) = 0,85 \text{ \AA}$, aumenta respecto a la distancia en la molécula libre.

La presencia de una segunda molécula modifica considerablemente las estructuras. La geometría en ausencia de las moléculas de hidrógeno es una especie de bipirámide hexagonal (figura 4.3a) que, a medida que aumenta el número de moléculas adsorbidas, se va deformando hasta organizar las estructuras de las figuras 5.10. La estructura 5.10c, con $\Delta E_{ads} = 0,128 \text{ eV}$, todavía puede entenderse como una bipirámide con una de las aristas muy extendida, mientras que, la estructura más estable a 5.10b difiere mucho de las anteriores geometrías. La diferencia entre los dos isómeros radica en que la estructura más estable adhiere uno de los átomos de hidrógeno en una cara de la geometría donde solo existe cobalto, mientras que en la segunda estructura los átomos de hidrógeno son ligados tanto por átomos de cobalto como por átomos de aluminio. La longitud media de los enlaces entre los átomos de cobalto y los hidrógenos son: $d(Co - HH) = 1,69 \text{ \AA}$ y $d(Al - HH) = 1,75 \text{ \AA}$.

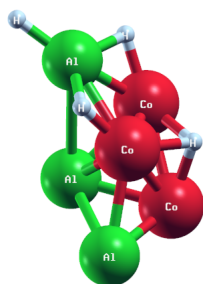
Estructura	d(Al-Al)/Å	d(Al-Co)/Å	d(Co-Co)/Å
$Al_3Co_3^+$	2.78	2.49	2.26
$Al_3Co_3^+ + HH(I)$	3.09	2.49	2.26
$Al_3Co_3^+ + 2HH(I)$	3.00	2.46	2.36
$Al_3Co_3^+ + 2HH(II)$	3.06	2.51	2.28

Tabla 5.6: Longitud de enlace del agregado Al_3Co_3 en presencia de dos moléculas H_2 .

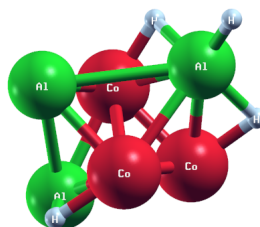
Como se puede ver en la figura 5.11 (valores numéricos en la tabla 5.6, la presencia de una segunda molécula genera cambios en las longitudes de los enlaces, siendo el penúltimo trío de datos los correspondientes a la estructura más estable (5.10b) y el último trío de datos los de la segunda estructura estable (5.10c).



(a) $Al_3Co_3^+ + 2H_2$.



(b) $Al_3Co_3^+ + 2HH$ (I).



(c) $Al_3Co_3^+ + 2HH$ (II).

Figura 5.10: Geometrías de menor energía del agregado $Al_3Co_3^+$ en presencia de dos moléculas H_2 .

Estructura $Al_3Co_3^+ + 2H_2$, $E_{ads} = 0.248$ eV y spin $5\mu_B$.

Estructura $Al_3Co_3^+ + 2HH$ (I), $E_{ads} = 0.990$ eV y spin $5\mu_B$.

Estructura $Al_3Co_3^+ + 2HH$ (II), $E_{ads} = 0.862$ eV y spin $5\mu_B$.

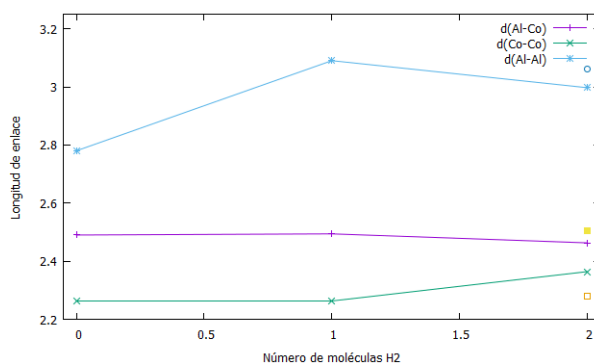
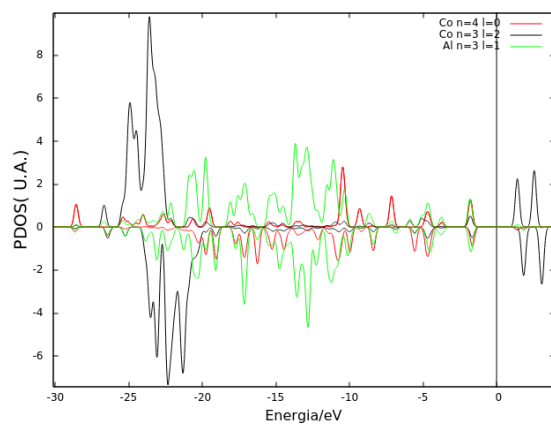


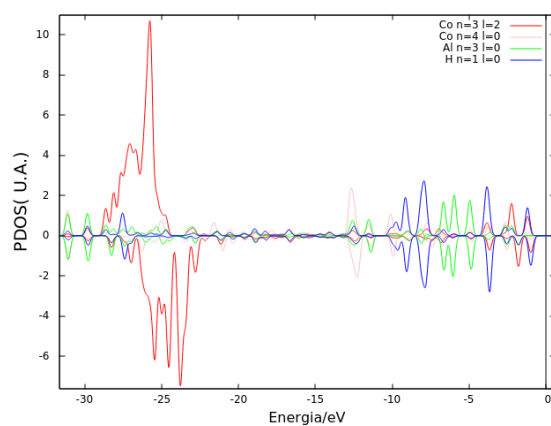
Figura 5.11: Longitud de los enlaces en función del número de moléculas de hidrógeno para el agregado $Al_3Co_3^+$.

Siendo los tres puntos sueltos corresponden a la segunda geometría más estable con dos moléculas de hidrógeno: círculo azul $d(Al-Al)$, cuadrado amarillo $d(Co-Co)$ y cuadrado amarillo relleno $d(Al-Co)$

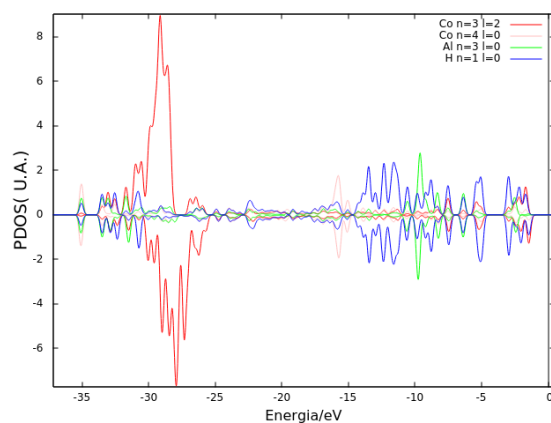
Por último se presenta la densidad de estados de este último agregado, ver figura H.1a Apéndice H. Al igual que los anteriores agregados, $Al_3Co_3^+$ presenta una asimetría entre las densidades de estados up y down, originando un momento magnético. Sin embargo, los estados más internos del agregado corresponden a los dos átomos Al y Co. En la figura 5.12a se muestra los diferentes orbitales atómicos del agregado libre: el orbital más externo de Al es $3p$ y $4s$ para el átomo de Co.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.12: Densidad de estados proyectada sobre el Al y el Co para el estado fundamental de: a) $Al_3Co_3^+$, b) $Al_3Co_3^+ + 2H$ y c) $Al_3Co_3^+ + 4H$.

Las dos representaciones, figuras H.1b y H.1c, muestran las densidades de estados proyectadas para la adsorción de una y dos moléculas de hidrógeno. Al igual que ocurre con los dos agregados anteriores, los estados correspondientes a los niveles más profundos corresponden a los estados $1s$ de los átomos de hidrógeno. Proyectando los diferentes orbitales atómicos se puede saber, de nuevo, qué orbitales enlazan con los átomos de hidrógeno, ver figuras 5.12b y 5.12c. Gracias a estas proyecciones, se encuentran diferencias con las proyecciones de los anteriores agregados. Al contrario que en los casos anteriores, se aprecia un solapamiento apreciable entre los estados de Al y H. Además de las interacciones entre los orbitales $1s$ de los átomos H con los orbitales $3d$ y $4s$ de los átomos Co, existe interacciones entre los orbitales del hidrógeno y los $3s$ del aluminio. A medida que el número de átomos de hidrógeno aumentan las interacciones con los orbitales de los dos tipos de átomos (Al y Co) se hacen más fuertes, aumentando el solapamiento entre ellos.

Capítulo 6

Conclusión y trabajo futuro

6.1. Conclusiones

La ciencia de los agregados es, actualmente, uno de los campos más activos de la investigación en las áreas de física y química. Sin ninguna duda, esta nueva rama juega un papel importante en el rápido progreso de la nanotecnología. Entre las innumerables aplicaciones de este campo cabe destacar: electrónica a escala nanométrica, artilugios ópticos o dieléctricos, nanoarquitecturas con estructuras complejas de carbono, etc.

En comparación con las especies monometálicas, los agregados bimetalicos tienen propiedades químicas y físicas únicas, como las propiedades catalíticas, magnéticas, eléctricas y ópticas, por lo que se han realizado esfuerzos considerables para estudiar los grupos bimetalicos en las últimas décadas. Los estudios experimentales y teóricos han demostrado que las propiedades de los materiales pueden cambiar drásticamente con el dopaje. Debido al magnetismo del cobalto, los clusters bimetalicos basados en Co han sido ampliamente investigados.

Este Trabajo de Fin de Máster permite entender qué son los agregados nanométricos y cómo las propiedades de los materiales pueden ser modificadas drásticamente en función del tamaño de las estructuras que los componen. Debido a sus tamaños pequeños, las propiedades de los agregados son, en general, diferentes a éstos en las fases sólida/bulk. Este trabajo permite conocer cuáles son las aplicaciones de estos agregados y el por qué resulta interesante aumentar sus propiedades catalíticas con el objeto de mejorar la eficiencia de la tecnología de las pilas de combustible.

Para la realización de este trabajo se ha aprendido cómo se ejecutan las simulaciones mediante el código SIESTA. La primera parte de los cálculos ha sido realizada con el objetivo de obtener las geometrías más estables de los agregados de aluminio dopado con cobalto. Aun a pesar que los tres agregados dopados tienen una energía de cohesión parecida, la estructura más estable es aquella en la que el agregado está formado por tres átomos de Al y tres átomos de Co ($Al_3Co_3^+$), siendo su energía de cohesión máxima. La comparación de los resultados obtenidos con otros trabajos que estudian la organización de otros diferentes elementos resulta satisfactoria en la medida en la que las geometrías de los agregados coinciden.

El estudio de la adsorción de una y dos moléculas de H_2 en diferentes posiciones y en diferentes formas (tanto adsorción molecular como atómica) permite establecer que estos fenómenos son, para todos los casos estudiados, más favorables cuando los agregados adsorben hidrógeno atómico. Los átomos de hidrógeno adsorbidos por el agregado de un solo átomo de aluminio se encuentran en posición puente entre los átomos de cobalto, mientras que, para los demás tamaños los hidrógenos se adsorben también en configuraciones top sobre los átomos de Co o Al. El agregado con un solo átomo de aluminio tiene una mayor tendencia a disociar una molécula de hidrógeno, mientras que, el agregado de dos átomos de aluminio la tiene para disociar dos moléculas de hidrógeno. En cambio, el agregado de tres átomos de Al no presenta cambios en la tendencia de adsorber una o dos moléculas.

Por otra parte, mediante el cálculo de las longitudes de los enlaces en las estructuras con H adsorbido se observa que las distancias de los enlaces H-H en todos los agregados son mayores que la distancia de la molécula libre. El hecho de que la distancia entre los átomos de hidrógeno de la molécula adsorbida sea mayor en este caso hace que la disociaciones en este agregado sean más favorable. Además de modificar las longitudes de los enlaces entre los átomos de hidrógeno, también se modifican las longitudes de los enlaces entre los demás tipos de átomos. La distancia entre átomos de Al y Co, así como la distancia entre átomos del mismo elementos, se ven modificadas aumentando sus longitudes.

6.2. Desarrollo futuro y aspectos a mejorar.

El análisis realizado en este Trabajo Fin de Máster podría ser considerado como el inicio de una investigación más exhaustiva y extensa.

En primera lugar, se debería de realizar un estudio más detallado de las geometrías de equilibrio de los agregados. El probar una mayor cantidad de geometrías permitiría confirmar si las estructuras presentadas son realmente las más estables. Esto mismo se puede aplicar al caso de la adsorción de las moléculas de hidrógeno con el número de éstas. La principal limitación es el tiempo de cálculo. Aunque la preparación de las simulaciones son sencillas, el obtener los cálculos requiere un tiempo de computación elevado.

Un aspecto fundamental en el estudio de la adsorción que no se ha realizado en este trabajo, consiste en la caracterización de más propiedades electrónicas de los agregados libres y en presencia del hidrógeno. El estudio de la distribución de carga daría respuestas sobre la tendencia de ciertas estructuras a ser más estables que otras o permitiría responder el por qué los átomos de hidrógeno se sitúan en las posiciones descritas y no en otras.

El Máster en Física de Sistemas Complejos está orientado a una introducción al ámbito investigador, por lo que este trabajo podría ser el comienzo de un estudio de doctorado sobre el análisis de agregados nanométricos.

Bibliografía

- [1] G.W.Crabtree, M. S. Dresselhaus, M. V. Buchanan, *Phys. Today* 57, 39-45 (2004).
- [2] D.J. Durbin, *Int. J. Hydrogen Energy* 38, 14595-14617 (2013).
- [3] M. Ball, M. Weeda, *Int. J. Hydrogen Energy* 40, 7903-7919 (2015).
- [4] J.A. Alonso *Structure and Properties of Atomic Nanoclusters* , Imperial College Press.
- [5] W.A. de Heer *Reviews of Modern Physics*, Vol. 65, No. 3, July (1993).
- [6] W.A de Heer, W. A., Knight, W.D., Chou, M Y., & Cohen, M. L., *Solid State Physics*, 40, 93 (1987).
- [7] Näher U., & Hansen, K., *J. Chhem Phys.*, 101, 5367 (1994).
- [8] Hansen, K., & Näher, U., *Phys. Rev. A*, 60, 1240 (1999).
- [9] H. Wang, W. Zhou, J.-X. Liu, R. Si, G. Sun, M.-Q. Zhong, H.-Y. Su, H.-B. Zhao, J.A. Rodriguez, S.J. Pennycook, J.-C. Idrobo, W.-X. Li, Y. Kou, D. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* 135 4149 (2013).
- [10] V.R. Calderone, N.R. Shiju, D. Curulla-Ferre, S. Chambrey, A. Khodakov, A. Rose, J. Thiessen, A. Jess, G. Rothenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 4397 (2013).
- [11] C. Hou, G. Xia, X. Sun, Y. Wu, C. Jin, Z. Yan, M. Li, Z. Hu, H. Nie, D. Li, *Catal. Today* 264 91 (2016).
- [12] M. Wei, K. Okabe, H. Arakawa, Y. Teraoka, *New J. Chem.* 26, 20 (2002).
- [13] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón y D. Sánchez- Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 2745 (2002).
- [14] D. S. Sholl & J. A. Steckel, *Density Functional Theory: a practical introduction*, John Wiley & Sons, Inc., (2009).
- [15] C.Fiolhai, F. Nogueira & M.Marques , *A Primer in Density Functional Theory*, Springer 2002.
- [16] U, Röthlisberger & I.Tavernelli, *Lecture notes Introduction to Electronic Structure Methods*, 2011.
- [17] J. M. Thijssen, *Computational Physics*, Cambridge University Press, 1999.
- [18] Web de SIESTA : <http://www.icmab.es/siesta/>
- [19] http://etd.fcla.edu/CF/CFE0000403/Wallace_David_B_200505_MS.pdf
- [20] P.Atkins & J.Paula, *Physical Chemistry*, Eight Edition, Oxford University Press, 2006.
- [21] M. Born & J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 457 (1927).

- [22] P. Hohenberg & W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [23] W. Kohn & L. J. Sham Phys. Rev. 140 (4A): A1133–A1138 (1965).
- [24] <https://en.wikipedia.org/wiki/Pseudopotential>
- [25] N. Troullier & J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1991 (1993).
- [26] P. E. Gill, W. Murray y M. H. Wright, Practical Optimization, Academic, London, (1981).
- [27] J. P. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [28] F. Shojaei, M. Mousavi, F. Nazari and F. Illas, Phys. Chem. Chem. Phys., (2014).
- [29] D. Bhattacharjee, B. K. Mishra and R. Deka, RSC Adv., (2014).
- [30] W.F. Hu, H.K. Yuan, H. Chen, G.Z. Wang, G.L. Zhang Phys. Lett. A 378 198–206 (2014).

Apéndice A

Diagrama del proceso de autoconsistencia total en un cálculo de DFT:

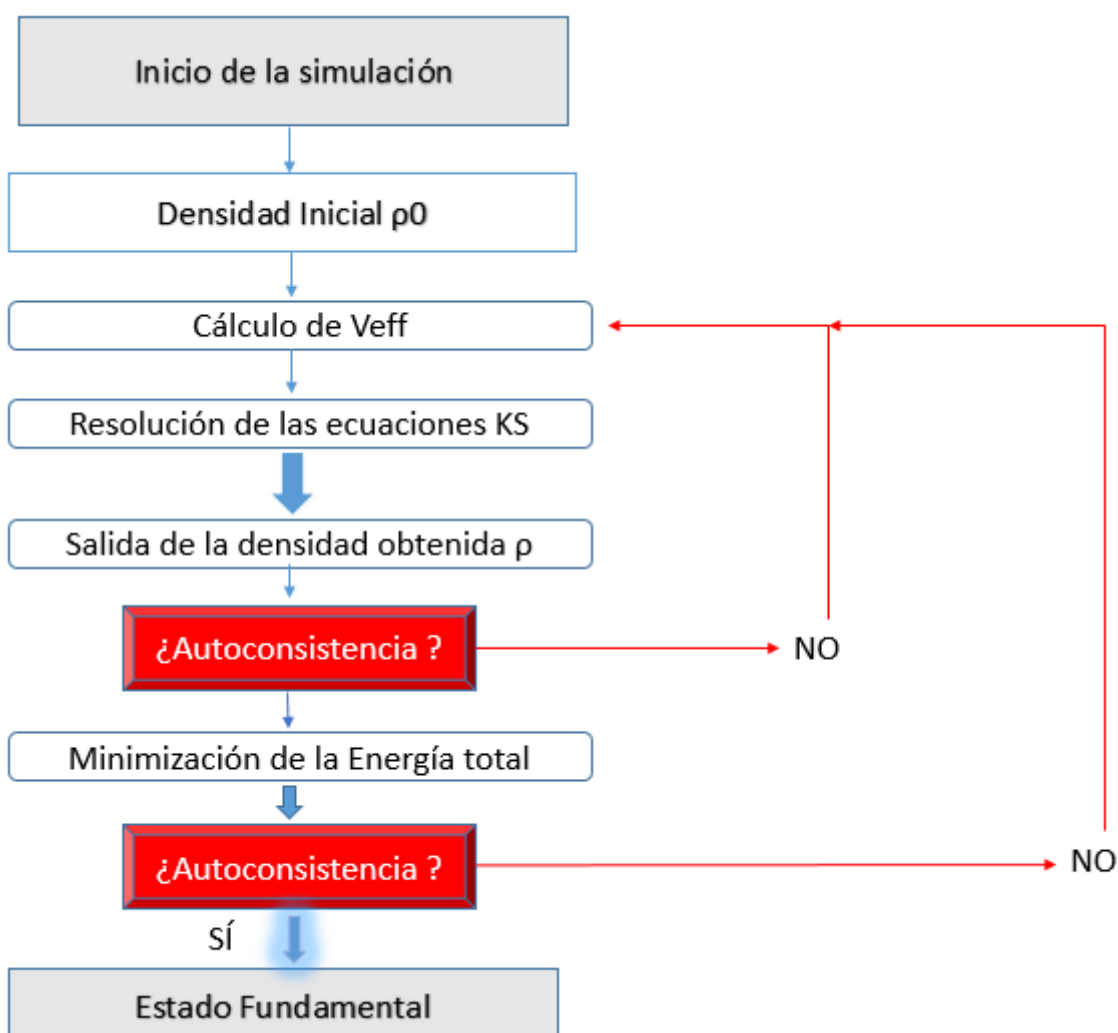


Figura A.1: Diagrama del proceso de autoconsistencia total en un cálculo de DFT.

Apéndice B

Archivo file.fdf:

```
Al1Co31H2III.fdf x
LatticeConstant      20.00 Ang
AtomicCoordinatesFormat  Ang
%include atomAl1Co31H2III.dat
PA0.EnergyShift      50 meV
BasisSize            DZP
%block PA0.Basis
Co                   3          # Species label, number of l-shells
n=4  0  2           # n, l, Nzeta
  8.100  6.715
  1.000  1.000
n=4  1  1           # n, l, Nzeta
  8.100
  1.000
n=3  2  2           # n, l, Nzeta
  8.100  2.597
  1.000  1.000
Al                   2          # Species label, number of l-shells
n=3  0  2           # n, l, Nzeta
  7.652  5.066
  1.000  1.000
n=3  1  2 P  1     # n, l, Nzeta, Polarization, NzetaPol
  10.330  6.265
  1.000  1.000
%endblock PA0.Basis
XC.functional        GGA
XC.authors           PBE
MeshCutoff           250.0000000 Ry
MaxSCFIterations     550
DM.NumberPulay       3
DM.UseSaveDM         T
DM.MixingWeight      0.1500000000E-01
```

Figura B.1: Archivo input 1/2.

```
DM.MixingWeight      0.1500000000E-01
DM.Tolerance         3.d-4
DM.NumberKick        0      # Default value

SolutionMethod       diagon      # OrderN or Diagon
ElectronicTemperature 25 meV      # Temp. for Fermi smearing

# MD options

MD.TypeOfRun         CG
MD.NumCGsteps        2500
MD.MaxCGDispl        0.05 Ang
MD.MaxForceTol       0.003 eV/Ang

NetCharge 1

SpinPolarized        T
DM.InitSpinAF        false

#Output options

WriteCoorStep        T
WriteForces           true
MD.UseSaveCG         T
WriteCoorXmol        T
```

Figura B.2: Archivo input 2/2.

Apéndice C

Promedio de las longitudes de los enlaces en el agregado $AlCo_3^+$:

Estructura	d(Al-Co)/Å	d(Co-Co)/Å
$AlCo_3^+$	2.49	2.2
$AlCo_3^+ + HH$	2.64536	2.261
$AlCo_3^+ + H_2$	2.7223	2.257

Tabla C.1: Longitud de enlace del agregado $AlCo_3^+$ en presencia de una molécula H_2 .

Estructura	d(Al-Co)/Å	d(Co-Co)/Å
$AlCo_3^+$	2.49	2.2
$AlCo_3^+ + HH$	2.64536	2.261
$AlCo_3^+ + 2HH$	2.5304	2.3575
$AlCo_3^+ + H_2 + HH$	2.6137	2.2916
$AlCo_3^+ + 2H_2$	2.6713	2.262

Tabla C.2: Longitud de enlace del agregado $AlCo_3^+$ en presencia de dos moléculas H_2 .

Apéndice D

Promedio de las longitudes de los enlaces en el agregado $Al_2Co_3^+$:

Estructura	d(Al-Al)/Å	d(Al-Co)/Å	d(Co-Co)/Å
$Al_2Co_3^+$	2.75	2.57	2.25
$Al_2Co_3^+ + HH(I)$	3.063	2.514	2.272
$Al_2Co_3^+ + HH(II)$	3.038	2.447	2.250

Tabla D.1: Longitud de enlace del agregado $Al_2Co_3^+$ en presencia de una molécula H_2 .

Estructura	d(Al-Al)/Å	d(Al-Co)/Å	d(Co-Co)/Å
$Al_2Co_3^+$	2.75	2.57	2.25
$Al_2Co_3^+ + HH(I)$	3.063	2.514	2.272
$Al_2Co_3^+ + 2HH$	2.993	2.486	2.300
$Al_2Co_3^+ + H_2 + HH$	3.022	2.492	2.292

Tabla D.2: Longitud de enlace del agregado $Al_2Co_3^+$ en presencia de dos moléculas H_2 .

Apéndice E

Promedio de las longitudes de los enlaces en el agregado $Al_3Co_3^+$:

Estructura	d(Al-Al)/Å	d(Al-Co)/Å	d(Co-Co)/Å
$Al_3Co_3^+$	2.78	2.49	2.263
$Al_3Co_3^+ + HH(I)$	3.090	2.494	2.263
$Al_3Co_3^+ + HH(II)$	2.678	2.527	2.279

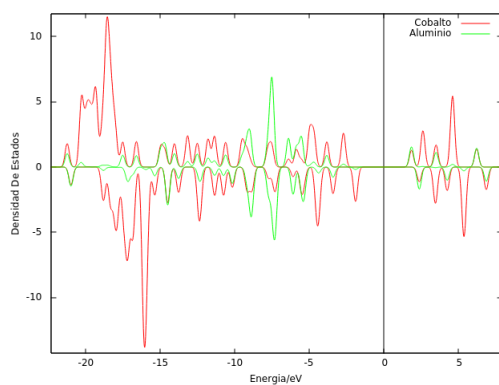
Tabla E.1: Longitud de enlace del agregado $Al_3Co_3^+$ en presencia de una molécula H_2 .

Estructura	d(Al-Al)/Å	d(Al-Co)/Å	d(Co-Co)/Å
$Al_3Co_3^+$	2.78	2.49	2.263
$Al_3Co_3^+ + HH(I)$	3.090	2.494	2.263
$Al_3Co_3^+ + 2HH(I)$	2.997	2.463	2.364
$Al_3Co_3^+ + 2HH(II)$	3.0614	2.5052	2.281

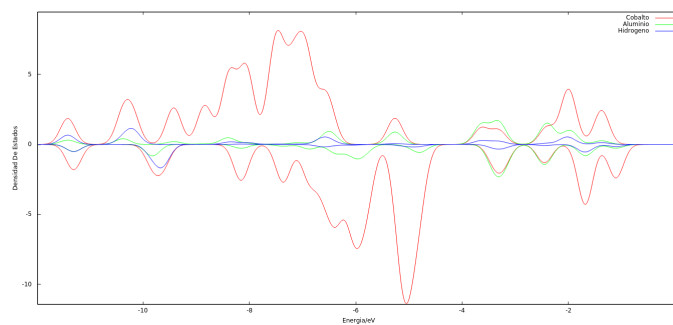
Tabla E.2: Longitud de enlace del agregado $Al_3Co_3^+$ en presencia de dos molécula H_2 .

Apéndice F

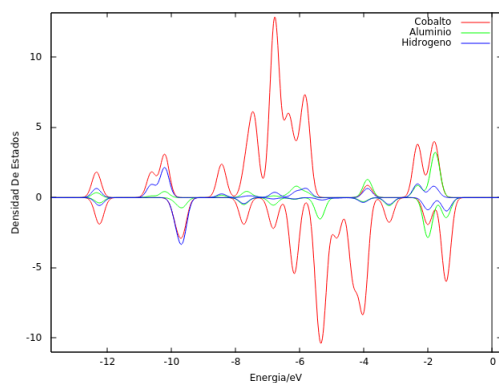
Densidad de estados proyectada para $AlCo_3^+$:



(a)



(b)

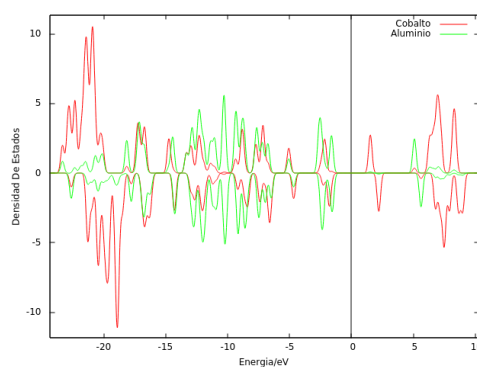


(c)

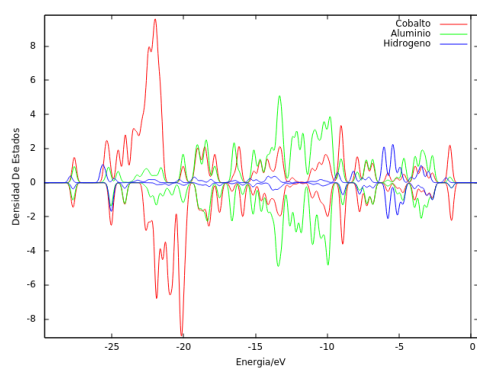
Figura F.1: Proyecciones en la Densidad de Estados sobre los diferentes tipos de átomos en la geometría $AlCo_3^+$ en ausencia, con una y dos moléculas de H_2 , respectivamente.

Apéndice G

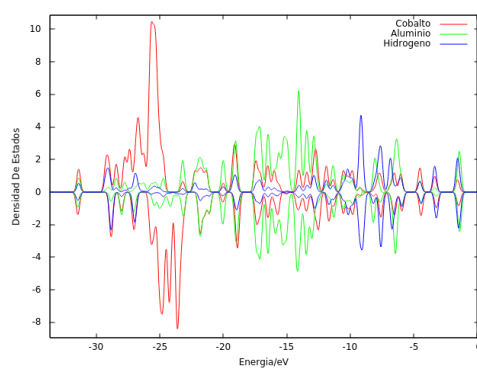
Densidad de estados proyectada para $Al_2Co_3^+$:



(a)



(b)

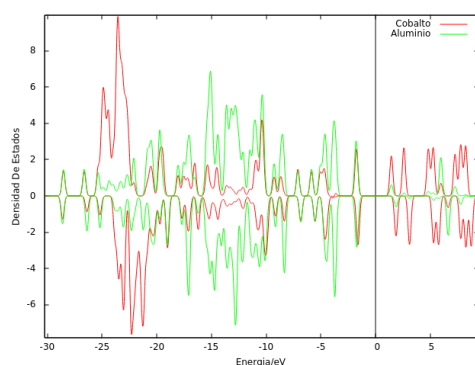


(c)

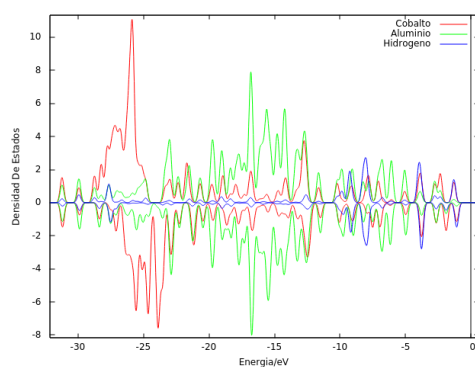
Figura G.1: Proyecciones en la Densidad de Estados sobre los diferentes tipos de átomos en la geometría $Al_2Co_3^+$ en ausencia, con una y dos moléculas de H_2 .

Apéndice H

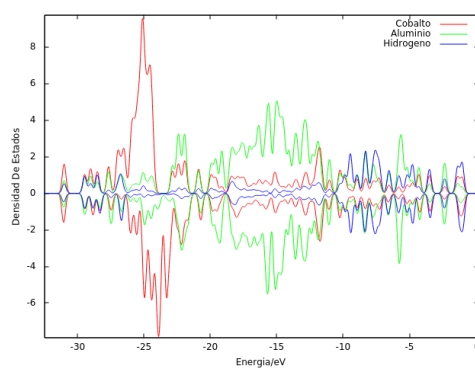
Densidad de estados proyectada para $Al_3Co_3^+$:



(a)



(b)



(c)

Figura H.1: Proyecciones en la Densidad de Estados sobre los diferentes tipos de átomos en la geometría $Al_3Co_3^+$ en ausencia, con una y dos moléculas de H_2 .