

Simulaciones de Monte Carlo aplicadas al estudio de hidrógeno verde

Seminario de Matemática Aplicada 2025

Andrés R. Saravia

FaMAF, Universidad Nacional de Córdoba










9/IX/2025

- Licenciatura en Cs. de la Computación (2015-2020)
 - Modelos y Simulación (2018)
 - Modelos Matemáticos en Finanzas Cuantitativas (2018)
 - Monte Carlo goes brrrr
- Doctorado en Cs. de la Computación (2020-2024)
 - Logics, Interaction and Intelligent Systems
- Licenciatura en Matemática Aplicada (2020-¿2025?)
 - ¿Investigación de Operaciones? (2023)
 - ¿Optimización? (2023-2024)
 - Seminario (junio 2024)
 - ¿¿¿???
 - Monte Carlo aplicado a hidrógeno verde (diciembre 2024)

If you wish to make an apple pie from scratch...

Hidrógeno:

- el elemento más abundante en el universo
- usos limitados (las naves espaciales de la NASA)
- considerado como fuente de energía limpia
- diferentes tipos de hidrógenos según su método de producción

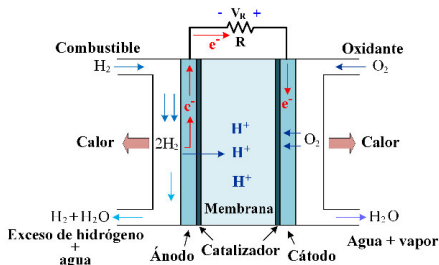
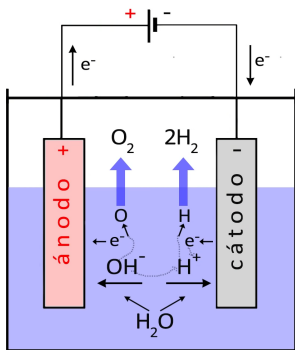
	Colour	Fuel	Process	Products/Emissions
	Brown/Black	Coal	Steam reforming or gasification	$H_2 + CO_2$ (released)
	White/Gold	N/A	Naturally occurring	H_2
	Grey	Natural Gas	Steam reforming	$H_2 + CO_2$ (released)
	Blue	Natural Gas	Steam reforming	$H_2 + CO_2$ (% captured and stored)
	Turquoise	Natural Gas	Pyrolysis	$H_2 + C$ (solid)
	Red	Nuclear Power	Catalytic splitting	$H_2 + O_2$
	Purple/Pink	Nuclear Power	Electrolysis	$H_2 + O_2$
	Yellow	Solar Power	Electrolysis	$H_2 + O_2$
	Green	Renewable Electricity	Electrolysis	$H_2 + O_2$

Electrólisis del agua

Descomposición del agua en oxígeno e hidrógeno con una corriente eléctrica y electrodos/electrocatalizadores ($2\text{H}_2\text{O} + \text{energía eléctrica} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$)

- cátodo (polo negativo), recibe los iones H^+ (cationes) y libera 2H_2
- ánodo (polo positivo), recibe los iones OH^- (aniones) y libera O_2

Proceso inverso con células de combustible ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{energía}$)



- Situación: La **electrólisis del agua** es ideal para la producción de hidrógeno a gran escala (no se producen subproductos contaminantes basados en carbono)
- Objeto de estudio: Los **electrocatalizadores**
- Problema: Los **electrocatalizadores** que se requieren para la **electrólisis** usan metales **escasos/caros** para aplicaciones industriales
- Objetivo: Desarrollar electrocatalizadores con materiales **(1) abundantes** en la tierra y **(2) de bajo costo**
- Posible alternativa: Catalizadores basados en **níquel** (muy asequible)
- ¿Y yo qué estoy haciendo acá?: Estudio, mediante simulaciones de **Monte Carlo**, la adsorción y difusión de átomos de hidrógeno sobre superficies de níquel

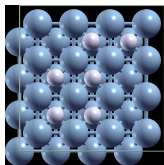
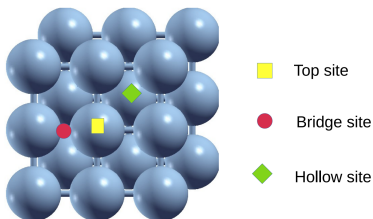
Monte Carlo: Let's go gambling!

- Clase de procedimientos no deterministas utilizados para aproximar expresiones matemáticas complejas y/o costosas de calcular con exactitud
- Uso extenso de números aleatorios para el muestreo y el cálculo de estas expresiones
- Recomendable para modelar fenómenos con incertidumbre, pero que cuentan con distribuciones de probabilidad
 - Aproximación de integrales y constantes (por ejemplo, π)
 - Cálculo del valor esperado del precio de una acción en el tiempo
 - La simulación de fenómenos físico-químicos
- Modelar y simular la dinámica del hidrógeno sobre una placa de níquel

¿Qué componentes modelamos?

■ Elementos:

- la placa de níquel \rightarrow matriz de sitios “hollow” ($A \in M_{n \times n}(\{0, 1\})$)
- los átomos de hidrógeno \rightarrow unos en la matriz ($A_{ij} = 1$)



\rightarrow

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

¿Qué componentes modelamos? 2

■ Acciones:

- seleccionar un sitio \rightarrow variables uniformes discretas ($U\{1, n\}$)
- agregar un hidrógeno \rightarrow Bernoulli ($B(p)$)
- quitar un hidrógeno \rightarrow Bernoulli ($B(p)$)
- mover un hidrógeno \rightarrow ¡y más Bernoulli! ($B(p)$)

$$p = \min\left\{1, \exp\left(\frac{-(dE - \mu dN)}{k_B T}\right)\right\}$$

- constante de Boltzmann (k_B)
- temperatura (T)
- potencial químico (μ)
- cambio neto en el número de átomos del sistema ($dN \in \{+1, -1, 0\}$)
- cambio neto en la energía (dE)

¿Cómo se calcula dE ?

Dada una posición “hollow” (i,j) , dE depende de la energía en esa posición

- $E_{H/slab,(i,j)}$: energía en (i,j) si $A_{ij} = 1$
- $E_{slab,(i,j)}$: energía en (i,j) si $A_{ij} = 0$
- E_{H_2} : energía de una molécula de H_2 en el vacío

Valores conseguidos con Quantum ESPRESSO

$$dE = E_{\text{futura}} - E_{\text{actual}}$$

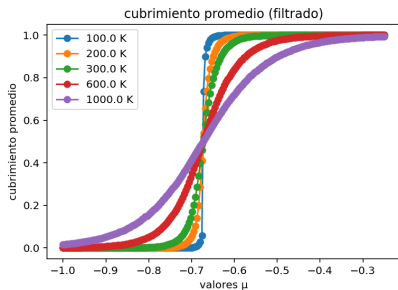
- si $dN = +1 \rightarrow dE = (E_{H/slab}) - (E_{slab} + \frac{1}{2}E_{H_2}) = E_{ads}$
- si $dN = -1 \rightarrow dE = (E_{slab} + \frac{1}{2}E_{H_2}) - (E_{H/slab}) = -E_{ads}$
- si $dN = 0$, (k,l) vacía y (i,j) ocupada
 $\rightarrow dE = (E_{H/slab,(k,l)} + E_{slab,(i,j)}) - (E_{H/slab,(i,j)} + E_{slab,(k,l)})$

Gran Canónico: Adsorción del hidrógeno sobre una superficie de níquel. Fijando una temperatura T , potencial químico μ y una matriz $A = [0]_{n \times n}$, se ejecutan una cantidad de pasos S y se realizan n^2 intentos de lo siguiente:

1. Seleccionar (i, j) aleatoriamente
2. Tomar las energías $E_{H/slabb}$, E_{slabb} , E_{H_2} de la posición $A_{i,j}$
3. Si $A_{i,j} = 0$, entonces $dN \leftarrow +1$ y $dE \leftarrow E_{H/slabb} - (E_{slabb} + \frac{1}{2}E_{H_2})$
4. Si $A_{i,j} = 1$, entonces $dN \leftarrow -1$ y $dE \leftarrow (E_{slabb} + \frac{1}{2}E_{H_2}) - E_{H/slabb}$
5. Calcular $p \leftarrow \min\{1, \exp(\frac{-(dE - \mu dN)}{k_B T})\}$
6. Calcular $res \leftarrow B(p)$
7. Si $res = 1$, se acepta el cambio; caso contrario, se lo rechaza

Gráficos Monte Carlo Gran Canónico

Variables: $n = 200$, $S = 100$, $T = 100 \text{ K}, 200 \text{ K}, 300 \text{ K}, \dots, 1000 \text{ K}$,
 $\mu \in [-1.0 \text{ eV}, -0.25 \text{ eV}]$



- $p = 1$ sii $\exp\left(\frac{-(dE - \mu dN)}{k_B T}\right) \geq 1$ sii $\mu dN \geq dE$ ($\approx -0.675 \pm 0.025 \text{ eV}$)
- Transición de fase de primer orden en el cubrimiento
- Se “suaviza” al superar una temperatura crítica (entre 39 K y 46 K)

Gráficos Monte Carlo Gran Canónico (histéresis)

Variables: $n = 200$, $S = 100$, $T = 1 \text{ K}, 5 \text{ K}, 10 \text{ K}, 15 \text{ K}, 20 \text{ K}, 30 \text{ K}, 40 \text{ K}, \dots, 100 \text{ K}$, $\mu \in [-0.69 \text{ eV}, -0.655 \text{ eV}]$

Simulaciones de Monte Carlo 2

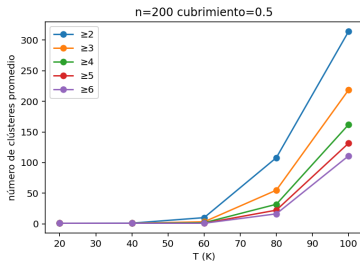
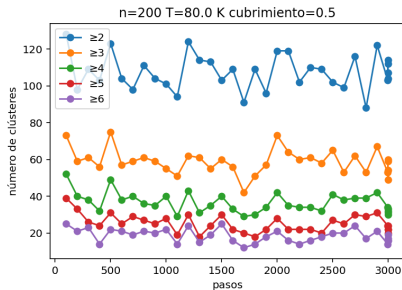
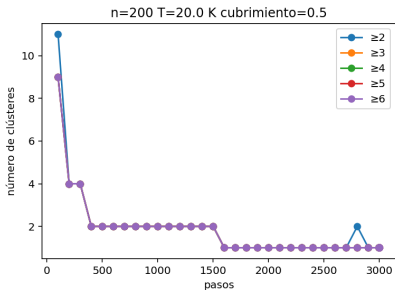
Canónico: El agrupamiento de un número fijo de átomos sobre la superficie. Fijando una temperatura T y una matriz A cubierta aleatoriamente de 1's en qn^2 ($q \in [0, 1]$), se ejecutan una cantidad de pasos S y se realizan n^2 intentos de lo siguiente:

1. Seleccionar (i, j) y (k, l) aleatoriamente
2. Si $A_{i,j} = A_{k,l}$, terminar intento
3. Caso $A_{i,j} = 1$ y $A_{k,l} = 0$
 - 3.1. Tomar las energías $E_{H/slab,(i,j)}$, $E_{slab,(i,j)}$ de la posición $A_{i,j}$
 - 3.2. $A_{i,j} \leftarrow 0$
 - 3.3. Tomar las energías $E_{H/slab,(k,l)}$, $E_{slab,(k,l)}$ de la posición $A_{k,l}$
 - 3.4. $dE \leftarrow (E_{H/slab,(k,l)} + E_{slab,(i,j)}) - (E_{H/slab,(i,j)} + E_{slab,(k,l)})$
 - 3.5. Calcular $p \leftarrow \min\{1, \exp(\frac{-dE}{k_B T})\}$
 - 3.6. Calcular $res \leftarrow B(p)$
 - 3.7. Si $res = 1$, se acepta el cambio; caso contrario, se lo rechaza
4. Caso $A_{i,j} = 0$ y $A_{k,l} = 1$: Análogo

Gráficos Monte Carlo Canónico

Variables: $n = 200$, $S = 3000$, $T = 20$ K, 40 K, 60 K, 80 K, 100 K y los cubrimientos $q \in \{0.3, 0.5, 0.7\}$.

Gráficos Monte Carlo Canónico 2



- Simulaciones de Monte Carlo para el análisis y el estudio de la adsorción y difusión de átomos de hidrógeno sobre superficies de níquel
- La transición de fase de las isothermas se “suaviza” a medida que las temperaturas sobrepasan la crítica ($\approx 42.5 \pm 3.5$ K)
- Gráficos de la histéresis entre -0.68 eV y -0.66 eV
- Diferencia marcada en la evolución de los clústeres
(+ temperatura \rightarrow + caótico, + cantidad de clústeres)
- No es tan eficiente como el paladio o el platino, pero se puede mejorar

- Tener en cuenta las posiciones “bridge” y “top”
- Simular la inserción/remoción de moléculas de hidrógeno y no átomos
los hidrógenos pueden formar moléculas y abandonar la superficie
- Monte Carlo cinético (evolución temporal)
- Iterar la implementación en C
 - Aplicar opciones de optimización
 - Paralelizar secciones
 - Mejorar la generación de números aleatorios