



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Física

**Simulación de la adsorción de hidrógeno en materiales laminares.**

*Autor: Adrián Recio Alonso*

*Tutor/es: Estefanía Germán y María José López Santodomingo*



# Índice

<b>1. Resumen</b>	<b>2</b>
<b>2. Introducción</b>	<b>2</b>
2.1. Almacenamiento de Hidrógeno . . . . .	2
2.2. Boro-graphdyino . . . . .	2
2.3. Pd <sub>6</sub> @BGDY . . . . .	3
2.4. Objetivo . . . . .	3
<b>3. Metodología</b>	<b>4</b>
3.1. DFT . . . . .	4
3.2. Minimización de energía . . . . .	6
3.2.1. Densidad electrónica . . . . .	6
3.2.2. Densidad de estados( <i>D.O.S</i> ) . . . . .	7
<b>4. Resultados</b>	<b>8</b>
4.1. Adsorción de una molécula de hidrógeno . . . . .	9
4.1.1. Adsorción . . . . .	10
4.1.2. Densidad electrónica . . . . .	13
4.1.3. Densidad de estados . . . . .	14
4.2. Adsorción de dos moléculas de hidrógeno disociado . . . . .	16
4.2.1. Adsorción . . . . .	17
4.2.2. Densidad de estados . . . . .	18
4.3. Adsorción de tres moléculas de hidrógeno disociado . . . . .	19
4.3.1. Adsorción . . . . .	19
4.3.2. Densidad de estados . . . . .	20
4.4. Adsorción de cuatro moléculas de hidrógeno . . . . .	21
4.4.1. Adsorción . . . . .	21
4.4.2. Densidad de estados . . . . .	23
<b>5. Conclusiones</b>	<b>24</b>
<b>6. Bibliografía</b>	<b>25</b>
<b>A. Script para el cálculo</b>	<b>28</b>
<b>B. Script para el cálculo de la densidad electrónica</b>	<b>29</b>
<b>C. Script para el cálculo de la densidad de estados</b>	<b>29</b>
<b>D. Cálculos realizados</b>	<b>29</b>



## 1. Resumen

Para hacer frente a la probable crisis climáticas se están realizando estudios para desarrollar el uso de hidrógeno como fuente de energía, sobre todo en lo relacionado con el almacenamiento. Gran parte de las propuestas para el almacenamiento de hidrógeno derivan de la nanotecnología, entre estas propuestas se encuentra la utilización de materiales laminares dopados con agregados metálicos. Nosotros nos hemos centrado en el estudio de adsorción de hidrógeno en boro-graphdyino dopado con un cluster de  $\text{Pd}_6$  utilizando la DFT. Hemos estudiado la preferencia entre adsorción molecular o disociativa del hidrógeno y los efectos que tienen cada una sobre la geometría y las densidades electrónica y de estados del sistema completo. Hemos conseguido adsorber tres moléculas de hidrógeno disociadas y una en forma molecular, con resultados muy prometedores que colocan a este material como una opción interesante para el almacenamiento de hidrógeno.

## 2. Introducción

### 2.1. Almacenamiento de Hidrógeno

Debido a las consecuencias de la quema de combustibles fósiles en el medio ambiente se ha propuesto la transición a una economía basada en el hidrógeno, ya que es una energía limpia. Esta energía utiliza hidrógeno molecular y como el agua es el recurso más abundante en el planeta, parece idóneo para conseguirlo. Aunque se conocen métodos de almacenamiento del agua, falta desarrollar métodos eficientes del almacenamiento de hidrógeno.

Aunque se conoce que elementos como el Pd y el Pt son catalizadores para la electrolisis del agua, son muy caros e inestables, por lo que se buscan nuevos posibles catalizadores y los materiales laminares son buenos candidatos, tanto si son puros como si son híbridos (material laminar + otro compuesto). Todos estos compuestos tienen estructuras similares y una prometedora eficiencia catalizadora, aunque algunos pierden la capacidad catalizadora con el uso [1-9].

Actualmente, el hidrógeno es transportado o en tanques de alta presión o en tanques criogénicos, lo cual tiene un coste energético muy alto, además de que en estas condiciones el transporte puede suponer un riesgo para la seguridad. Los estándares adecuados para una transición a una economía basada en el hidrógeno son: densidad gravimétrica de 7,5 wt % (de hidrógeno) y densidad volumétrica de 70g/L a temperatura entre  $-40$  y  $85^\circ\text{C}$  y presión mínima de 12 bar, tiempo de repostaje menor de 3 minutos, que sea seguro y que tenga una vida útil de 1500 ciclos. Todavía no se ha encontrado ningún sistema que cumpla estas condiciones [10]. Por eso se están sintetizando nuevos materiales y realizando estudios sobre su capacidad para almacenar hidrógeno en las condiciones adecuadas.

### 2.2. Boro-graphdyino

Sintetizado por primera vez en 2018 el Boro-Graphdyino (BGDY) es un material laminar poroso en el que se han medido buenos valores para la conductividad y con una alta afinidad a adsorber átomos metálicos. También se han realizado cálculos teóricos que indican que la estructura del material permitiría aumentar la capacidad de almacenamiento de átomos de Na [11].

Los carbonos alótopos son compuestos que gracias a comprometer una gran cantidad de enlaces sp-híbridos cuentan con estructuras electrónicas únicas, buenas propiedades de transporte y afinidades electrónicas y químicas excelentes. [12-14] Con la adición de un elemento de un grupo funcional con diferente electronegatividad se logra optimizar los enlaces y convertir el material en uno que es más estable en condiciones ambientales, el boro-graphdyino es uno de estos compuestos y tiene buenas propiedades medidas tanto experimental como computacionalmente utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [11].



Los enlaces formados entre el hidrógeno y el BGDY son muy débiles, por lo que se deben mejorar para permitir el almacenamiento en condiciones ambientales. Para conseguir estas mejoras se puede utilizar el spillover, creación de defectos, la aplicación de campos eléctricos, inducción de cargas o funcionalización metálica[15-19]

### 2.3. Pd<sub>6</sub>@BGDY

El paladio (Pd) es un material que permite adsorber grandes cantidades de hidrógeno mediante la formación de hidruros a temperatura ambiente y presión atmosférica, además de que esta adsorción ocurre con una energía de activación diminuta. La estructura más estable para un cluster de Pd<sub>6</sub> libre es un octaedro[20] y es capaz de adsorber hidrógeno con una distancia Pd-H de 1,85 Å[21, 22].

Se han realizado estudios sobre la adsorción de un cluster de Pd<sub>6</sub> en una lámina de BGDY en los que se ha comprobado que el sistema no presenta magnetización y tiene una energía de adsorción de 4,21 eV[23].

### 2.4. Objetivo

Vamos a estudiar el proceso de adsorción de moléculas de Hidrógeno y todos los sitios posibles de adsorción mediante simulación computacional utilizando la DFT en Boro-graphdyino dopado con un cluster de Pd<sub>6</sub>. La intención es comprender el proceso de saturación, saber cuántas moléculas es capaz de adsorber, si las adsorbe en forma de molécula o disociada y con qué geometría y energía las adsorbe, y comparar las propiedades que ofrece este sistema comparado con otros de características similares como el grafeno.



### 3. Metodología

#### 3.1. DFT

Para estudiar moléculas necesitamos conocer su energía, su estructura electrónica y cómo cambian con la posición de los átomos. Para ello debemos resolver la ecuación de Schrödinger, que nos dará la función de onda (que contiene toda la información referente a la partícula). Este es un problema de muchos cuerpos en el que núcleos y electrones están acoplados, por lo que para resolverlo necesitaremos realizar simplificaciones.

Debido a que los núcleos son mucho más grandes que los electrones podemos separar el problema en dos partes, una de los núcleos y otra de los electrones (aproximación de Born-Oppenheimer) fijando primero la posición de los núcleos y resolviendo la parte electrónica para esta posición y luego variando la posición de los núcleos. Este proceso se repite hasta conseguir la configuración de mínima energía.

Tenemos que resolver la ecuación de Schrödinger para  $M$  núcleos, siendo un sistema con  $N$  electrones. Para este sistema el Hamiltoniano es:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = H \quad (1)$$

Donde el primer término corresponde a la energía cinética de cada electrón, el segundo a la interacción entre cada electrón y los núcleos atómicos y el tercero a la interacción entre cada electrón y el resto de electrones del sistema.

Resolver la ecuación de Schrödinger para los electrones todavía es muy complicado, ya que tendríamos una función de onda con  $3N$  variables, por eso una alternativa consiste en definir la densidad electrónica  $n(\vec{r})$ :

$$n(\vec{r}) = \int dr^2 dr^3 \dots dr^N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}^2, \dots, \vec{r}^N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}^2, \dots, \vec{r}^N) \quad (2)$$

que nos permite convertir el problema en uno de 3 variables independientemente de cuántas partículas tenga el sistema.

Además, según los teoremas de Hohenberg y Kohn, la densidad electrónica para el estado fundamental nos permite determinar todas las propiedades del sistema [24]. También nos permiten saber que la energía fundamental del sistema es un funcional de la densidad electrónica. Y si la densidad electrónica es la que minimiza la energía, entonces es la densidad electrónica de la ecuación de Schrödinger completa (sin aproximaciones).

Lo complicado ahora es encontrar esta densidad electrónica, por eso es necesario realizar algunas aproximaciones. Se define un conjunto de  $N$  electrones ficticios que satisfacen las ecuaciones de Kohn-Sham (KS)

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i; \quad (3)$$

y proporcionan la densidad electrónica correcta del sistema interactuante mediante:

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (4)$$

$V_H$  es el potencial de Hartree, un potencial de interacción repulsiva entre el electrón del que resolvemos la ecuación y el resto de electrones. Aquí es donde entra en juego la densidad electrónica, como podemos ver en su definición.



$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (5)$$

Vemos que el potencial de Hartree incluye la autointeracción del electrón, lo que se corrige con el término  $V_{XC}$ , referido a la energía de intercambio- correlación, un término de energía que incluye todos los efectos que no son conocidos, aquí es donde debemos realizar aproximaciones. Estas aproximaciones consisten en hacer correcciones al potencial de intercambio-correlación para una gas de electrones(conocido), donde la densidad electrónica es constante. Un tipo de estas aproximaciones son las de aproximación generalizada del gradiente (GGA), en la que el potencial de intercambio y correlación depende tanto de la densidad electrónica como de su gradiente. Dentro de los funcionales tipo GGA nosotros usaremos los PBE( pbe-n-kjpaw\_psl.1.0.0.UPF)[25, 26, 27, 28]. Otra aproximación consiste en el uso de pseudopotenciales que son unos potenciales utilizados para los electrones de valencia en los que se incluye la energía potencial de interacción del núcleo más la de los electrones que no son de valencia.

Para calcular la densidad electrónica y la energía del estado fundamental del sistema, utilizamos un algoritmo iterativo en el que utilizamos una función  $n(\vec{r})$  de prueba; resolvemos las ecuaciones de Kohn-Sham( una para cada electrón) para esta  $n(\vec{r})$ ; calculamos  $\Psi_i$  y con estas funciones de onda calculamos una nueva  $n(\vec{r})$  y la comparamos con la función de prueba. Si podemos considerar que estas dos funciones son idénticas( o que su diferencia sea por ejemplo del orden de  $10^{-6}$ ) entonces el algoritmo se considera completado y tenemos la función  $n(\vec{r})$  que utilizaremos. Si no, utilizaremos otra función prueba, que puede ser la función que hemos obtenido en la última iteración realizada o una mezcla de las dos últimas iteraciones. Estos cálculos se deben realizar computacionalmente y reciben el nombre de cálculo 'scf'( *self consistent field*). Es un problema puramente electrónico que se resuelve para unas posiciones dadas de los iones.

Si también queremos conocer la configuración de mínima energía de una molécula debemos realizar un cálculo 'relax' (relajación de la molécula), que consiste en variar las posiciones de los núcleos atómicos que la forman para ver cómo cambia la energía de la molécula en las distintas configuraciones y así averiguar con cuál tiene menor energía el sistema.

Para llevar a cabo estos cálculos utilizaremos una base de ondas planas. Trabajar con ondas planas tiene sus desventajas porque es un espacio de bases continua y con infinitos elementos, lo que hace imposible trabajar con ella computacionalmente, pero mediante una expansión en series de Fourier podemos discretizar la base, quedando la expresión para sus elementos:

$$\Phi_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} exp \left[ i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r} \right] \quad (6)$$

Aún así, la base sigue teniendo infinitos elementos, pero como cada uno de estos elementos representa un estado con una energía determinada podremos imponer una energía de corte que limite los términos de la base, por lo que tendremos una base discreta y finita con la que podremos trabajar.

Si el sistema con el que se trabaja presenta una estructura periódica, como es nuestro caso, también tendremos que resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en el espacio recíproco, un espacio que viene determinado por los puntos k. Para resolver las ecuaciones en este espacio tendríamos que integrar para todos los puntos k de la primera zona de Brouillin, siendo estos elementos de una base continua e infinita, aunque debido a la simetría del cristal es suficiente con considerar solo los correspondientes a la primera zona de Brouillin, también tendremos que discretizarla y tomar un límite para estos puntos k.

Como los funcionales de intercambio y correlación habituales utilizados en la DFT, incluido el funcional PBE que nosotros vamos a utilizar, no tiene en cuenta la energía de dispersión, debemos considerarla a parte. Grimme[29, 30] propuso utilizar un tratamiento empírico para incluir la energía de dispersión en los cálculos de la DFT.



## 3.2. Minimización de energía

Para realizar los cálculos de DFT utilizamos el paquete de códigos *Quantum-Espresso* versión 6.4.1 [31] y los pseudopotenciales de los elementos correspondientes de la página [32]. Este paquete de códigos se utilizará para encontrar la configuración de mínima energía del sistema entre varias configuraciones iniciales distintas.

Un ejemplo de un 'script' para realizar los cálculos lo podemos ver en el apéndice A. Hagamos algunos comentarios sobre el código *Quantum-Espresso*.

Recordemos que se busca una solución iterativa autoconsistente. Los pasos que se siguen en el cálculo son los comentados en el apartado anterior y parámetros (datos de entrada para el cálculo) a los que debemos prestar más atención son:

- **calculation:** Debemos indicar que haga un cálculo '*relax*'. El cálculo *relax* incluye cálculos '*scf*' para cada posición de los átomos.
- **ecutrho y ecutwfc:** Indica el valor de la energía de corte de la densidad de carga y de las ondas planas respectivamente. Limitan la expansión de Fourier que se utiliza para las bases.
- **conv thr:** Impone la diferencia máxima que puede haber entre la energía de la nueva densidad electrónica obtenida y la de antes del cálculo.
- **nstep y electron maxstep:** Número máximo de iteraciones del proceso autoconsistente de los núcleos y de los electrones respectivamente que permitimos que haga el programa. Si el sistema no converge llegado a este número de iteraciones se detiene.
- **nat, ntyp:** Indica cuántos átomos hay en la celda unidad y cuántos elementos distintos hay respectivamente.
- **starting magnetization:** Valor inicial de la magnetización.
- **vdw corr="Grimme-D3":** Sirve para calcular la energía de dispersión, que no está incluida en la DFT
- **mixing beta:** Indica qué porcentaje de la nueva densidad queremos introducir en la mezcla para formar la próxima densidad. Normalmente usamos 0.5, pero sí el sistema no converge se cambiará a 0.3.

### 3.2.1. Densidad electrónica

Una vez que obtenemos la configuración de mínima energía analizamos las características del enlace que se forma entre átomos de Pd y la molécula de hidrógeno. Para esto vamos a utilizar un *postprocessing* de la configuración del sistema más estable en dos casos: adsorción de una molécula de hidrógeno y adsorción de una molécula disociada de hidrógeno. Para ello utilizaremos el script del apéndice B y la aplicación de visualización VESTA [33].

Lo primero que necesitamos es un cálculo '*scf*' del sistema en la configuración más estable completo (con el hidrógeno) y sin el hidrógeno, además necesitamos también un cálculo de los dos átomos de hidrógeno en la misma posición en la que están en la configuración más estable.

Para este tipo de cálculo los parámetros importantes son:

- **plot num** indica el tipo de cálculo. Debemos elegir 0 para calcular la densidad electrónica.
- **nfile** indica el número de archivos a leer, en nuestro caso es 1.
- **iflag** indica la dimensión en la que se graficará, para nuestro caso escogemos 3.



- **output format** indica el formato del archivo a crear. Elegimos 6 para que sea *gaussian cube file(3D)*

Una vez terminados estos cálculos en la aplicación VESTA sustraemos los datos de la densidad electrónica de los dos cálculos del sistema por separado al sistema completo. Por último, seleccionamos un valor para la isosuperficie que se va a pintar, es decir, la superficie en la que en todos los puntos de la misma la diferencia de densidades electrónicas tiene un mismo valor determinado. Esto lo hacemos para ver cambios en la densidad electrónica que produce la adsorción de la molécula de hidrógeno en el sistema.

### 3.2.2. Densidad de estados(*D.O.S*)

La densidad de estados de un sistema caracteriza la cantidad de estados que existen en un intervalo de energía  $\Delta E$ , la ocupación de los niveles electrónicos.

El proceso para analizar dicha ocupación es similar al realizado para la densidad electrónica, realizando un cálculo 'scf' para el sistema completo. Después utilizamos el código projwfc.x del paquete *Quantum-Espresso*, un ejemplo se muestra en el 'script' del apéndice C. Este ejecutable calcula la densidad de estados proyectada sobre cada orbital de cada átomo que compone el sistema. Después debemos sumar las densidades de todos los átomos del sistema, de los átomos de Pd y de los átomos de hidrógeno, obteniendo la densidad de estados total y proyectada sobre los átomos de Pd e hidrógeno respectivamente. La suma se hace con otro 'script' sencillo que también está incluido en el paquete de *Quantum-Espresso* Utilizamos la aplicación xmgrace[34] para graficar estas densidades.

Los parámetros importantes para este cálculo son:

- **ngauss** indica el tipo de ensanchamiento de la gaussiana, 0 es para ensanchamiento simple.
- **degauss** es para dar un valor al ensanchamiento gaussiano en *Ry*.
- **DeltaE** es para dar un valor al intervalo de energía en el que se calcula la densidad de estados.

Analizaremos los casos en los que el sistema adsorbe 1, 2, 3 y 4 moléculas de hidrógeno.

## 4. Resultados

En la figura 1 podemos ver una lámina de BGDY. Este material está formado por cadenas acetilénicas de carbono que se unen en vértices donde están los átomos de boro. Forman láminas con poros de forma hexagonal donde se pueden adsorber compuestos metálicos[11].

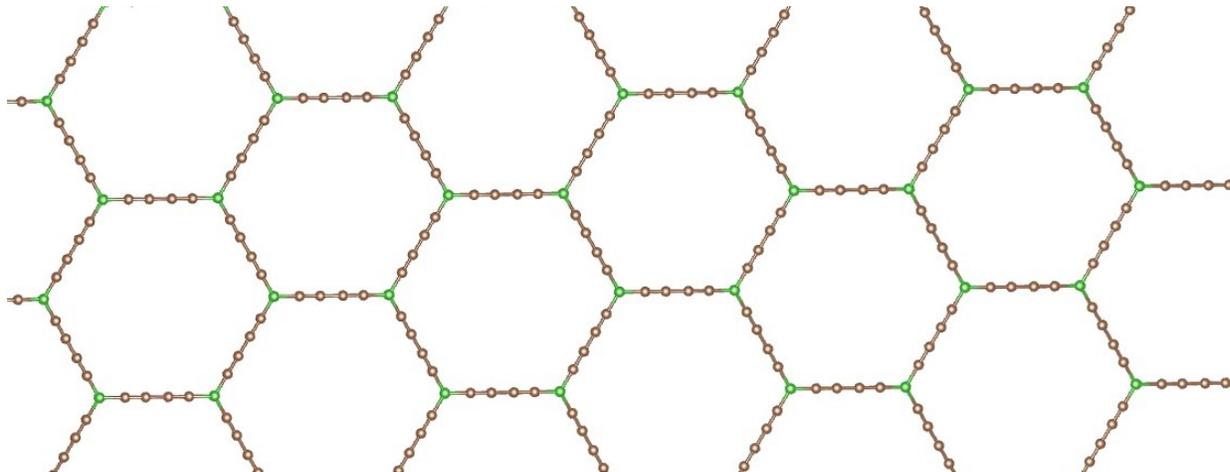


Figura 1: Lámina BGDY. C en marrón y B en verde

En la figura 2 se muestra una vista superior y lateral de la celda unidad del BGDY. Esta celda unidad consta de 12 átomos de C (representados en color marrón) y 2 átomos de B (representados en color verde). Para realizar los cálculos se usa el método de las superceldas, en el que se toma una celda unidad que se repite periódicamente en el plano XY. También se repite en el eje Z, perpendicular a la lámina, pero se elige un valor del espacio vacío entre las diferentes láminas lo suficientemente grande como para que no interactúen entre ellas[23].

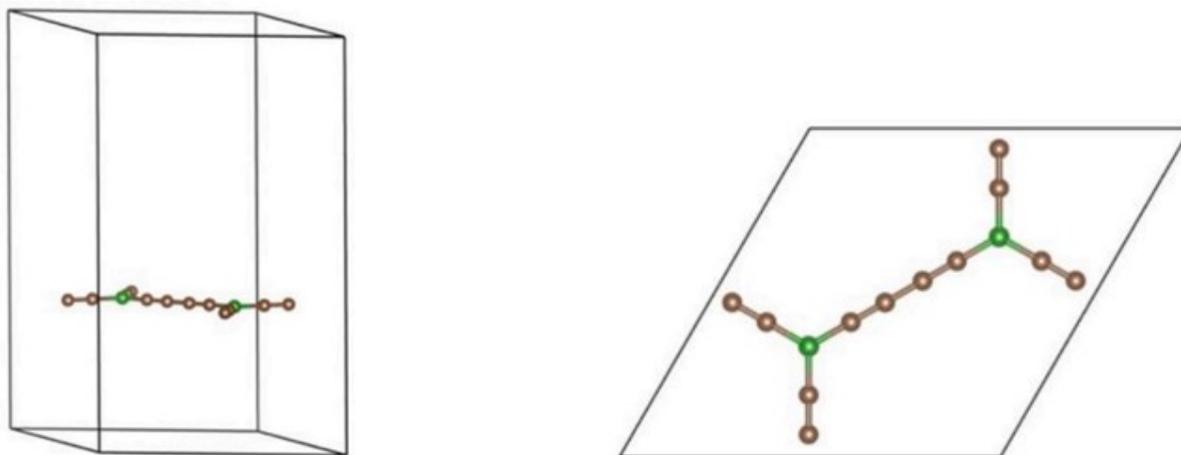


Figura 2: Celda unidad BGDY

Sobre esta lámina se puede adsorber un cluster de  $Pd_6$  con una energía de 4,21 eV[23]. Aunque el cluster de  $Pd_6$  libre es más estable con estructura de octaedro cuando se adsorbe en la lámina cambia la estructura para optimizar la interacción del Pd con las cadenas acetilénicas del BGDY. La nueva estructura es una bipirámide triangular con un átomo de Pd encima de una arista lateral. Cuatro átomos de Pd están en contacto con la superficie de BGDY y los otros dos solo están en contacto con otros átomos de Pd. Todo los átomos del cluster de  $Pd_6$  se ubican por encima del plano definido por la superficie de BGDY, que sufre una deformación por la interacción con el  $Pd_6$ . En la figura 3 se muestra la celda unidad desde una vista lateral y superior.

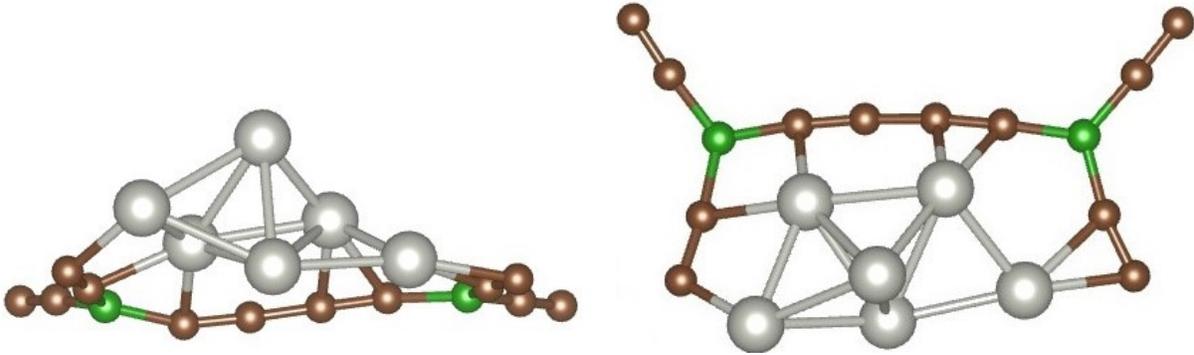


Figura 3:  $Pd_6@BGDY$ . C en marrón, B en verde y Pd en gris

#### 4.1. Adsorción de una molécula de hidrógeno

Anteriormente se han hecho estudios sobre la adsorción de hidrógeno en grafeno dopado con un cluster de  $Pd_6$  en una vacante con una energía de adsorción de 5,62 eV. Este sistema es capaz de adsorber hidrógeno molecular con 0,72 eV y disociado con 1,03 eV[35]. Estos resultados nos servirán para compararlos con nuestro sistema a estudiar.

Lo primero que hemos hecho es estudiar la adsorción de una molécula de hidrógeno tanto en forma molecular como en forma disociada. Para indicar los sitios de adsorción del hidrógeno sobre el Pd numeramos los átomos del cluster de  $Pd_6$  como en la figura 4.

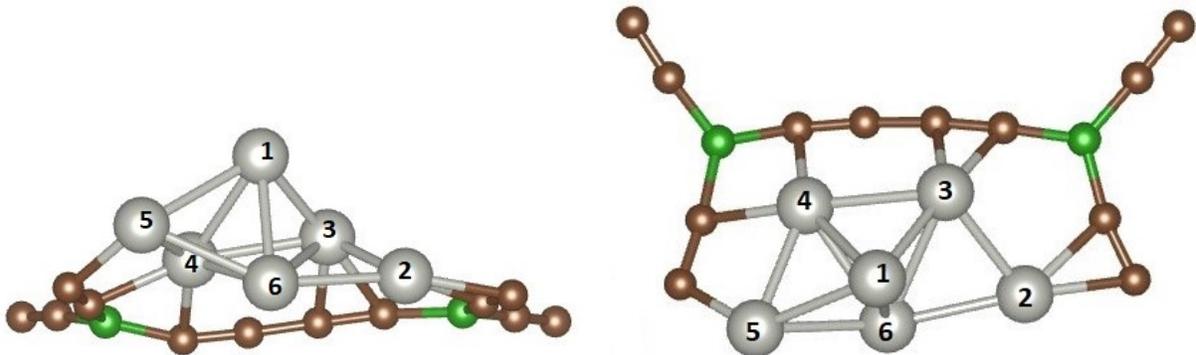


Figura 4:  $Pd_6@BGDY$  numerado

Para estudiar la adsorción molecular debemos colocar la molécula *on top* de los átomos de Pd, ya que



de reportes de otros trabajos previos[35, 22] sabemos que es más probable que se adsorban cuando los dos átomos de hidrógeno estén a la misma distancia y con la prolongación del enlace en dirección al centro de masas de la molécula, pero para estudiar la adsorción de la molécula disociada debemos colocar cada átomo de hidrógeno o bien en la arista que se forma entre dos átomos distintos de Pd o bien en la cara que forman tres de estos átomos distintos.

Tenemos 12 aristas y 8 caras, por lo tanto, tendremos  $\binom{20}{2} = 190$  configuraciones distintas, además de los 6 cálculos que se realizan en la adsorción molecular. Hemos minimizado la energía de 196 configuraciones iniciales diferentes para cubrir todos los posibles sitios de adsorción de hidrógeno sobre el Pd<sub>6</sub>@BGDY y hallar la configuración de adsorción más probable energéticamente hablando. Los resultados de todos los cálculos realizados se pueden ver en el apéndice D, es interesante ver que configuraciones iniciales diferentes dan lugar a la misma configuración final. Aunque solo nos interese el más estable los demás también nos proporcionarán información interesante sobre todo para realizar cálculos con más moléculas de hidrógeno.

En ambos casos se deben colocar los átomos de hidrógeno a una distancia de entre 1,6 y 1,9 Å de los átomos de Pd y optimizar las configuraciones iniciales para encontrar las estructuras de mínima energía con un cálculo tipo 'relax' para cada configuración inicial.

#### 4.1.1. Adsorción

Nos interesa sobre todo aquella configuración que sea la más estable, esto es, la que tenga una energía de adsorción mayor, siendo la definición de la energía de adsorción:

$$E_{ads}(H_2) = (E_{final}^{Pd_6BGDY} + E_{final}^{H_2}) - E_{final}^{Pd_6BGDYH_2} \quad (7)$$

Aunque esta expresión es específica para sólo una molécula de hidrógeno nos da una idea intuitiva de cómo generalizarla para calcular la energía de adsorción de la última molécula de hidrógeno(molécula N-ésima) en un sistema en el que se han adsorbido  $N$  moléculas.

$$E_{ads}(H_2) = (E_{final}^{Pd_6BGDY(N-1)H_2} + E_{final}^{H_2}) - E_{final}^{Pd_6BGDYNH_2} \quad (8)$$

Por como hemos definido la energía de adsorción, esta magnitud debe ser positiva para que la molécula se adsorba. En el apéndice (D) podemos observar los resultados que se obtienen para cada configuración realizando un cálculo 'relax', excepto sobre el Pd(4) en el caso molecular (el número entre paréntesis es el número de la figura 4), donde no se produce adsorción(es el único unido a dos carbonos de cadenas acetilínicas distintas, situado en una esquina del hexágono, y por esto probablemente sea muy poco reactivo y no adsorbe la molécula de hidrógeno).

En la figura 5 se muestra la configuración más estable para la adsorción de hidrógeno molecular. Aquí la molécula se une al átomo de Pd que hemos numerado como átomo 6. A partir de ahora la numeración de los átomos de Pd indicada en la figura 4 se indicará entre paréntesis después del símbolo químico, es decir, Pd(6).

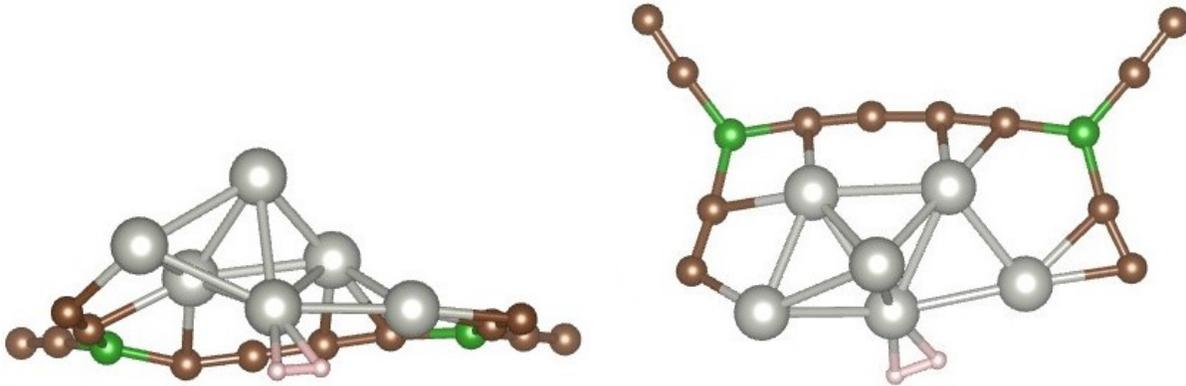


Figura 5: Pd<sub>6</sub>@BGDY +H<sub>2</sub> molecular. C en marrón, B en verde, Pd en gris y H en rosa

Los valores de energía y distancias interatómicas que se pueden obtener de los cálculos y que nos interesan a lo largo de todo el trabajo son:

- $E_{ads}(H_2)$ , la energía con la que se adsorbe la última molécula de hidrógeno, ya definido antes.
- $\%E_{disp}(H_2)$  el porcentaje que tiene en la energía de adsorción la energía de dispersión. La energía de dispersión se calcula igual que la de adsorción solo que con los valores de 'DFT-D3 Dispersion' que obtenemos en el cálculo.
- $dPd - H$  la longitud del enlace que se forma entre un átomo de hidrógeno y un átomo de Pd al adsorberse el primero sobre el segundo.

Para el caso de la molécula adsorbida en el Pd(6) obtenemos:

Pd <sub>6</sub> @BGDY + H <sub>2</sub> molecular		
$E_{ads}(H_2)/eV$	$\% E_{disp}$	d Pd-H/ Å
0,7132	6,3939	1,72

Tabla 1: Pd<sub>6</sub>@BGDY + H<sub>2</sub> molecular

La energía de adsorción es parecida a los 0,72 eV con que se adsorbe una molécula de hidrógeno en el grafeno dopado con Pd<sub>6</sub>[35] y además en nuestro sistema la distancia entre hidrógenos es de 0,88 Å, ligeramente mayor a la distancia de 0,74 Å (aumento del 17%) que existe en la molécula libre, es decir, se produce una activación de la molécula, pero no se llega a romper.

Se produce adsorción molecular también sobre los otros átomos de Pd, excepto en el Pd(4) (es el único unido a dos carbonos de cadenas acetilínicas distintas, situado en una esquina del hexágono, y por esto probablemente sea muy poco reactivo y no adsorbe la molécula de hidrógeno). El rango de energías de adsorción sobre los otros átomos es de 0,24 a 0,69 eV (ver apéndice D para más información), por lo que es factible que se produzca adsorción también sobre estos átomos, aunque la adsorción más favorable es sobre el Pd(6).

En la figura 6 se muestra la configuración más estable para la adsorción de la molécula de hidrógeno disociada, que aparece cuando colocamos inicialmente un átomo en la cara que forman los Pd 3 4 y 6(C346) y el otro átomo en la cara que forman los Pd 4 5 y 6(C456).

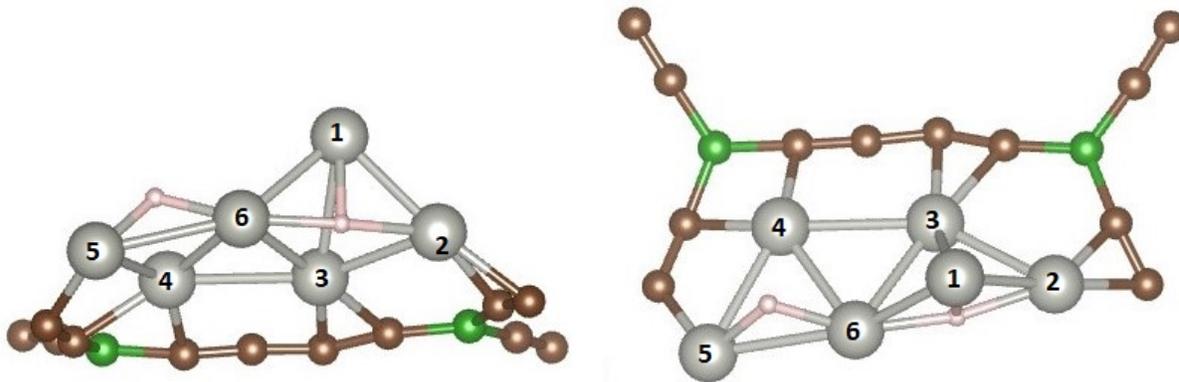


Figura 6: Configuración más estable con una molécula disociada adsorbida sobre Pd<sub>6</sub>@BGDY

Vemos que la estructura del cluster de Pd<sub>6</sub> se deforma enormemente y los átomos de hidrógeno no se quedan en el lugar inicial. Utilizando la aplicación XCrysDen [36] podemos visualizar una animación del movimiento de los átomos del sistema a lo largo de la relajación.

El átomo de H que inició en C456 se desplaza hacia arriba, se aleja del Pd(4) y acaba en una arista entre Pd(5) y Pd(6).

El que inicialmente estaba en C346 se va moviendo hacia arriba y cuando se encuentra entre el Pd(6) y el Pd(3) se empieza a mover hacia el Pd(2) formando un enlace entre Pd(1) Pd(2) y Pd(6) , en este movimiento le acompaña el Pd(1), por eso vemos se deforma mucho el cluster.

También el cluster de Pd<sub>6</sub> se eleva respecto a la lámina de BGDY y pierde su estructura inicial tendiendo a aplanarse.

La vista superior nos permite observar mejor cómo el Pd(1) se desplaza hacia el Pd(2) formando un enlace con él y rompiendo los enlaces que tenía con Pd(4) y Pd(5). También observamos que la lámina de BGDY se deforma un poco en la zona en la que se enlaza con el Pd(3).

Los valores de energía y distancias interatómicas que obtenemos son:

Pd6@BGDY + H <sub>2</sub> disociado			
$E_{ads}(H_2)/eV$	% $E_{disp}$	d Pd-H(5-6)/ Å	d Pd-H(1-2-6)/ Å
1,1810	-0,3091	1,74	1,85

Tabla 2: Pd<sub>6</sub>@BGDY + H<sub>2</sub> disociado

Es interesante hacer algunos comentarios antes de pasar a analizar la densidad electrónica.

Obtenemos 22 configuraciones finales distintas, incluyendo la más estable, con valores de la energía de adsorción que van desde 0,34 eV hasta los 1,18 eV de la más estable, aunque los valores más comunes son de 1 eV y de 1,16 eV(ver apéndice D para información más detallada). En un nivel general, los átomos se adsorben más sobre aristas que sobre caras, aunque en variadas ocasiones se adsorbe en ambas a la vez. En ninguna configuración el átomo de hidrógeno se ha adsorbido sobre las aristas 1-4, 3-4 o 4-5 ni sobre las caras C346 o C456.

Las distancias Pd-H que se muestran se calculan como la media de la longitud de los enlaces que se forman. Vemos que es menor cuando el átomo solo se une a dos átomos de Pd que cuando se une a tres átomos distintos.

El porcentaje de la energía de adsorción que corresponde a la energía de dispersión es negativo para el

caso de la molécula disociada y positivo cuando está en forma molecular. Esto se debe a que las fuerzas de dispersión son fuerzas que tienden a separar a los átomos cuando están muy cerca y a acercarlos cuando están lejos, es decir, que en este caso las fuerzas de dispersión disminuyen ligeramente el efecto de la adsorción de la molécula de hidrógeno.

La energía de adsorción es mayor cuando la molécula está disociada que cuando el hidrógeno se adsorbe en forma molecular y por tanto el sistema es más estable, además es menor que los 1,25 eV con los que se adsorbe una molécula de hidrógeno disociada sobre grafeno con Pd<sub>6</sub> en una vacante[35]. Gracias a esto también podemos intuir que nos conviene seguir añadiendo más moléculas en forma disociada, por lo menos hasta que la adsorción tenga lugar con una energía menor a la que hemos visto para el caso molecular.

Estudiaremos la adsorción de más moléculas de hidrógeno en la sección 3.2 y siguientes.

#### 4.1.2. Densidad electrónica

Vamos a estudiar el efecto que tiene la adsorción del hidrógeno en la densidad electrónica del sistema.

El procedimiento a seguir es el de la sección 2.2.1. Elegimos una isosuperficie de 0,005 eV/Å<sup>3</sup>. El color amarillo corresponde a un aumento de la densidad electrónica y el azul a una disminución. La diferencia de densidad electrónica viene dada por:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho[H_2@Pd_6@BGDY](\vec{r}) - \rho[Pd_6@BGDY](\vec{r}) - \rho[H_2](\vec{r}) \quad (9)$$

En la figura 7 se muestra el cambio en la densidad electrónica para la adsorción molecular. Por claridad solo se representan los átomos de Pd y de hidrógeno, ya que no se aprecia ningún cambio en la densidad electrónica de la lámina de BGDY.

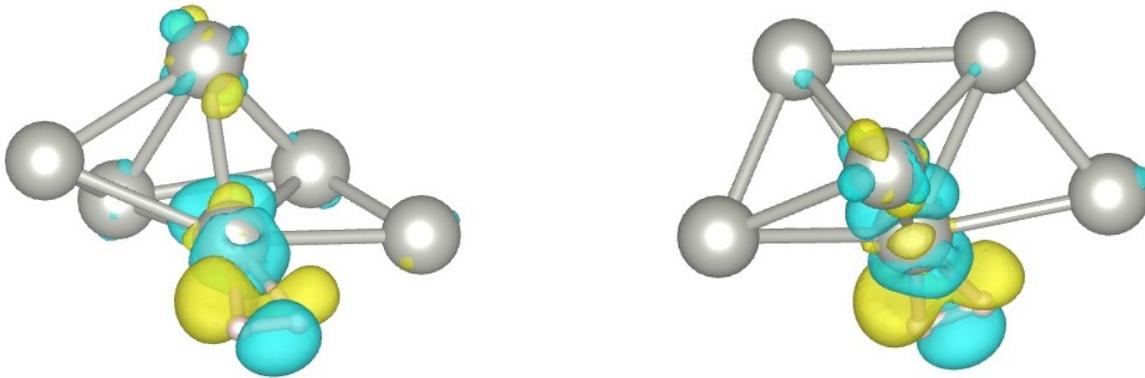


Figura 7: Diferencia en la densidad de carga Pd<sub>6</sub>@BGDY +H<sub>2</sub> molecular

Se puede ver que se produce un aumento de la densidad electrónica en la zona intermedia entre la molécula de hidrógeno y el átomo de Pd al que se adsorbe, mientras que disminuye alrededor de todo el átomo de Pd(6). El hidrógeno también disminuye su densidad en la zona más alejada del Pd(6) dando lugar a una polarización del enlace. El Pd(6) polariza la carga de la molécula de H<sub>2</sub> y el resto de átomos no participan en el enlace con la molécula de hidrógeno, aunque el Pd(1) sufre algunos cambios en la distribución de su densidad electrónica.

Los cambios de la densidad electrónica de la molécula son una confirmación de la activación comentada en la sección anterior.

En la figura 8 se muestra el cambio en la densidad electrónica para la adsorción de una molécula de hidrógeno disociada.

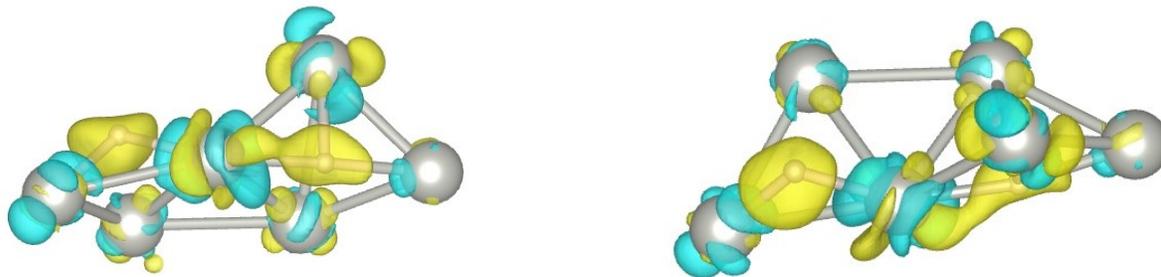


Figura 8: Diferencia en la densidad de carga  $\text{Pd}_6\text{@BGDY} + \text{H}_2$  disociado

Vemos que alrededor de los dos átomos de hidrógeno se produce un aumento de la densidad electrónica con su correspondiente descenso en los átomos de Pd con los que se enlaza, esto es algo característico de los enlaces tipo hidruro, como también se puede ver en la adsorción de hidrógeno disociado en fullereno dopado con Co[37].

#### 4.1.3. Densidad de estados

En la figura 9 se muestra la densidad de estados en función de la energía para el sistema completo y la proyección sobre los átomos de Pd y en la figura 10 la proyección sobre los átomos de hidrógeno en vez de los de Pd.

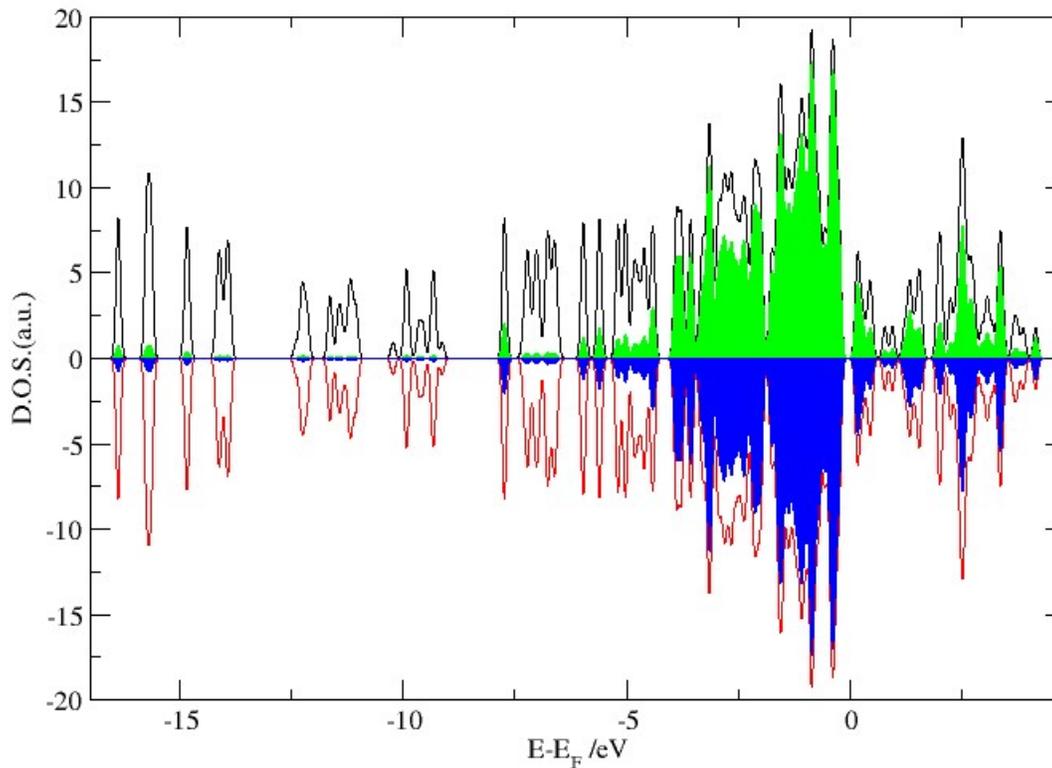


Figura 9: Densidad de estados  $\text{Pd}_6\text{@BGDY} + \text{H}_2$  molecular y proyectada sobre  $\text{Pd}_6$

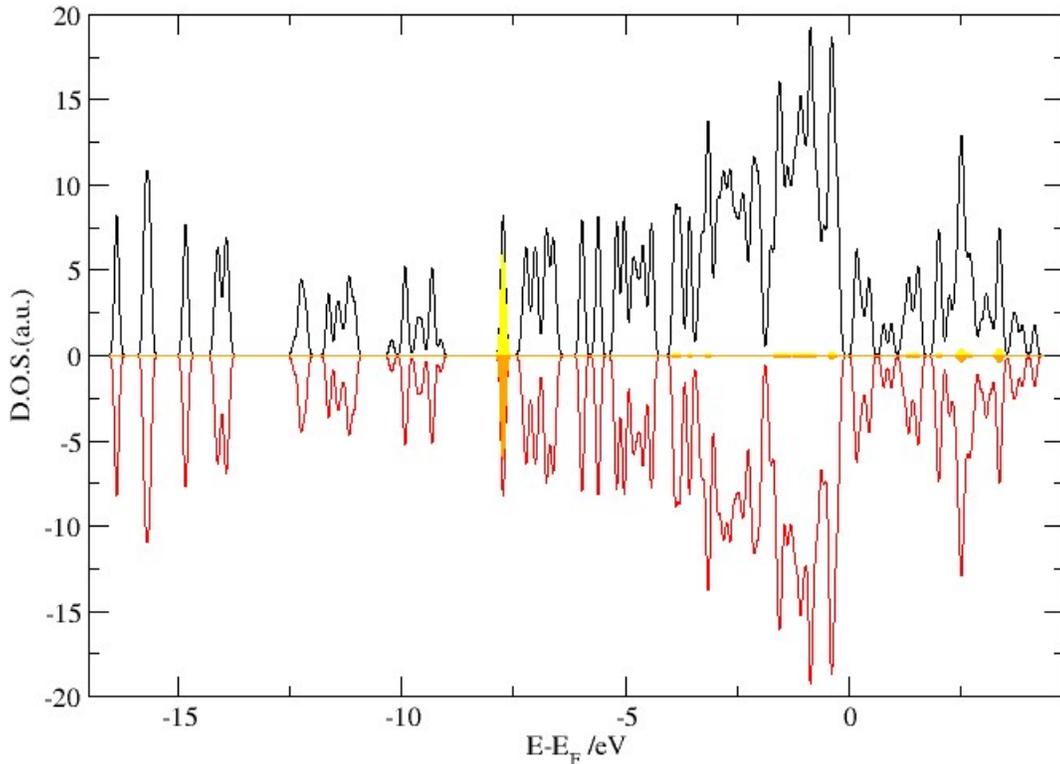


Figura 10: Densidad de estados  $\text{Pd}_6\text{@BGDY}+\text{H}_2$  molecular y proyectada sobre  $\text{H}_2$

Hemos tomado como origen de energías la energía de Fermi ( $E_F$ ). Se ha graficado tanto la densidad para los estados con espín *up* como con espín *down*. En color negro representamos la densidad del sistema completo con espín *up* y en rojo con espín *down*. Las áreas verde y azul corresponden a los estados del cluster de  $\text{Pd}_6$  con espín *up* y *down* respectivamente y en amarillo y naranja vemos los estados correspondientes a la molécula de  $\text{H}_2$  con espín *up* y *down* respectivamente. Estos colores se mantienen a lo largo de todo el trabajo.

La primera observación que podemos hacer es sobre la magnetización del sistema. El sistema no tiene magnetización y eso se explica con la densidad de estados del sistema completo, ya que obtenemos la misma ocupación para estados con espín *up* que con espín *down*.

Sabemos que cada átomo de Pd aporta 10 electrones, por eso el área que corresponde al cluster de  $\text{Pd}_6$  ocupa prácticamente la totalidad de la densidad de estados del sistema completo en torno al origen que hemos tomado de la energía.

También aparece cierta densidad de estados correspondiente al cluster de  $\text{Pd}_6$  en torno a  $E - E_F = -15\text{eV}$ . Estos estados corresponden al BGDY (por la figura 10 sabemos que no son del hidrógeno) y por tanto nos permite suponer que los estados de los átomos de Pd están ligeramente hibridados (por el solapamiento de estados) con los estados del BGDY y viendo la figura 10, también podemos ver que se produce hibridación de los estados de la molécula de hidrógeno con los estados del  $\text{Pd}_6$ .

En cuanto a la molécula de hidrógeno, sabemos que tiene dos electrones y vemos un pico claramente diferenciado en la figura 10 en torno a  $E - E_F = -7,5\text{eV}$  que corresponde a esos electrones, aunque se produce cierta hibridación con los estados del  $\text{Pd}_6$ , y no se produce hibridación con el BGDY, algo de esperar ya que se une únicamente a un átomo de Pd.

Será interesante comparar la densidad de estados para la adsorción molecular y la disociada.



En la figura 11 se muestra la gráfica de la densidad total de estados y las proyecciones sobre los átomos de Pd e hidrógeno en función de la energía para la adsorción de una molécula de hidrógeno disociada.

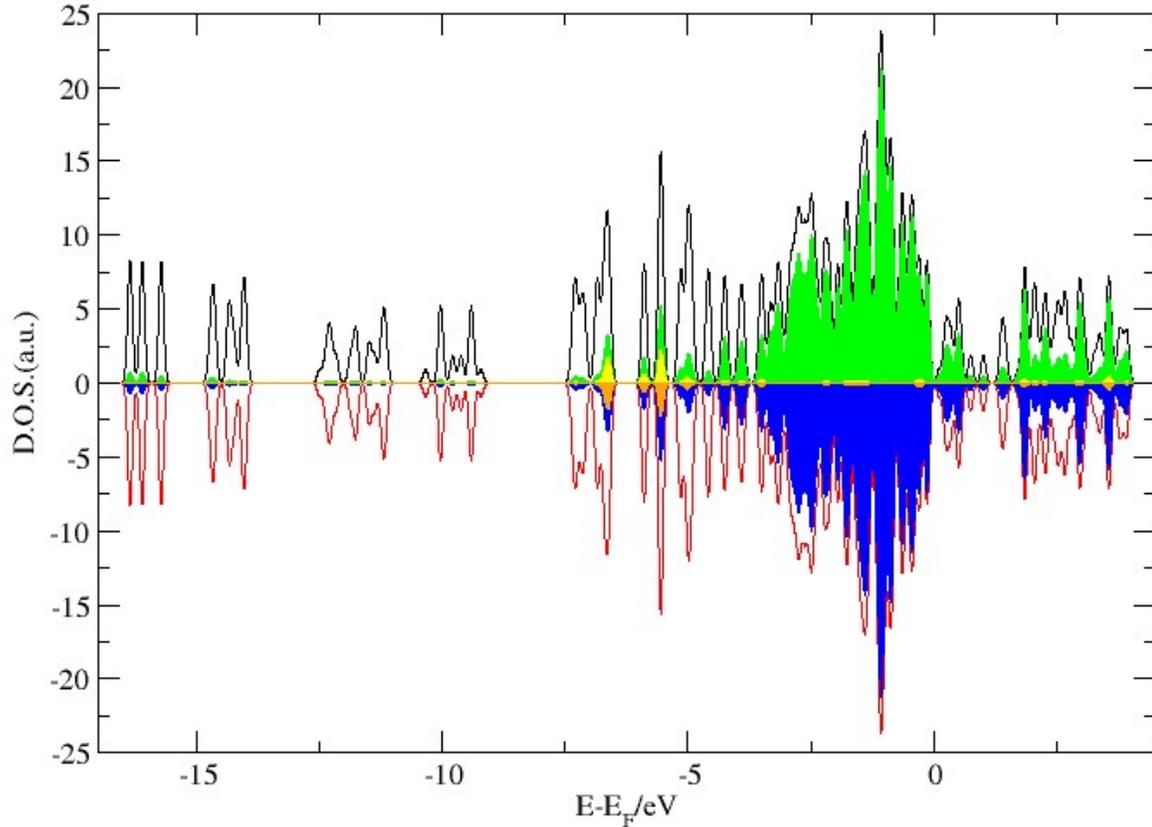


Figura 11: Densidad de estados Pd<sub>6</sub>@BGDY+H<sub>2</sub> disociado

Ahora hemos representado los estados correspondientes al Pd<sub>6</sub> y a la molécula de hidrógeno en la misma gráfica, ya que no aparece el pico bien diferenciado que vimos para el hidrógeno molecular entorno  $E - E_F = -7,5 eV$ . Se aprecian dos estados de espín *up* y dos estados de espín *down* correspondientes a los dos átomos de hidrógeno y se produce una mayor hibridación entre los estados del Pd<sub>6</sub> y los del hidrógeno. Esta es la única diferencia notable que podemos encontrar entre los dos casos, ya que los estados de Pd<sub>6</sub> siguen produciendo una ligera hibridación con los del BGDY y con los del hidrógeno, pero a nivel general los niveles de los átomos de hidrógeno se sitúan a energías más bajas que los niveles de Pd<sub>6</sub>.

#### 4.2. Adsorción de dos moléculas de hidrógeno disociado

Hemos visto que la energía de adsorción es mayor cuando la molécula de hidrógeno se disocia, continuaremos adsorbiendo otra molécula más sobre la configuración más estable vista antes (figura 6). En la figura 12 se muestra la estructura numerando los átomos de Pd nuevamente.

Por los cálculos realizados con una molécula (apéndice D) y la deformación que sufre la estructura del Pd<sub>6</sub> se reduce el número de configuraciones con las que realizar cálculos, de modo que al tener 10 posiciones en las que colocar los átomos de hidrógeno (la combinaciones de las aristas 1-2, 1-3, 2-3, 3-6, 4-6

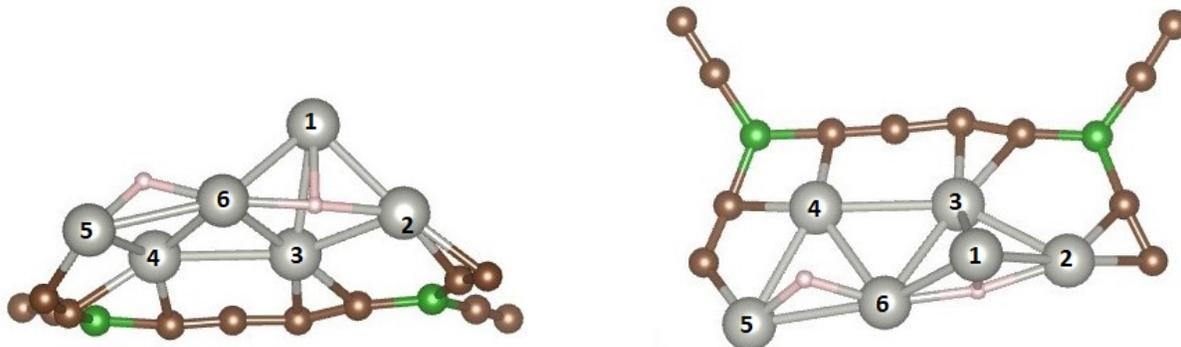


Figura 12: Configuración más estable con una molécula de hidrógeno disociada adsorbida sobre Pd<sub>6</sub>@BGDY y los Pd numerados

y las caras C123, C136, C346u y C346d) probamos con 45 configuraciones cuyos resultados e indicaciones referentes a sus posiciones iniciales se pueden ver en el apéndice D.

#### 4.2.1. Adsorción

La configuración más estable aparece cuando colocamos los nuevos hidrógenos en las aristas formadas entre el Pd(1) y Pd(2) y el Pd(1) y el Pd(3). En la figura 13 vemos con vistas lateral y superior cómo queda el sistema tras la relajación.

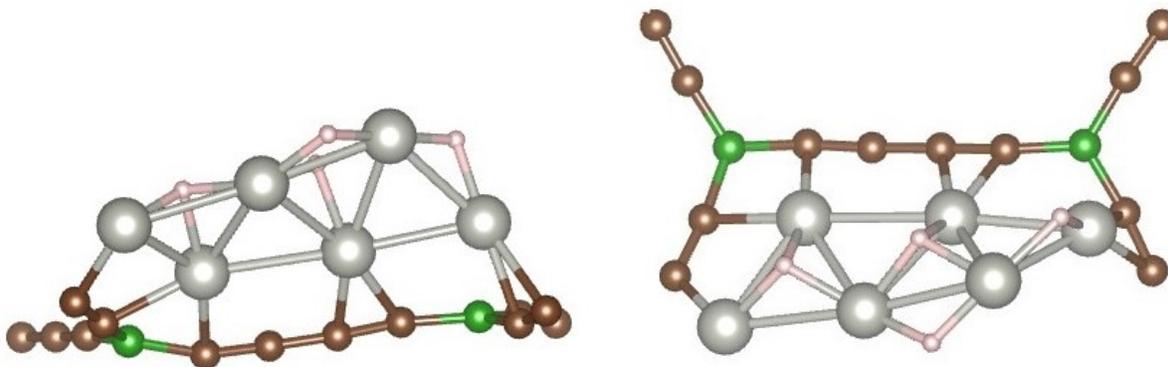


Figura 13: Configuración más estable con dos moléculas de hidrógeno adsorbidas sobre Pd<sub>6</sub>@BGDY

El hidrógeno que antes del cálculo estaba en la arista entre Pd(5) y Pd(6) ahora está en la cara C456 y el que estaba en la cara C126 es el que se ha movido a la arista formada por Pd(1) y Pd(6). En cuanto a los otros dos, que son los que corresponden a la segunda molécula: el que estaba en la arista formada por Pd(1) y Pd(2) se queda en la misma posición y el otro se mueve hacia la cara C136.

El cluster de Pd<sub>6</sub> se deforma aún más, el Pd(1) se va acercando al plano que forman los demás átomos de Pd, el Pd(2) se dirige hacia la posición de los átomos de C del BGDY y el cluster de Pd<sub>6</sub> se eleva más respecto a la lámina, que también se deforma notablemente.



Los valores de energía y distancias interatómicas que obtenemos son:

Pd <sub>6</sub> @BGDY + 2H <sub>2</sub> disociado					
$E_{ads}(H_2)/eV$	% $E_{disp}$	d Pd-H(4-5-6)/ Å	d Pd-H(1-3-6)/ Å	d Pd-H(1-6)/ Å	d Pd-H(1-2)/ Å
1,1650	0,5201	1,81	1,79	1,71	1,75

Tabla 3: Pd<sub>6</sub>@BGDY + 2H<sub>2</sub> disociado

Vemos que la energía con la que se adsorbe esta última molécula de hidrógeno es ligeramente menor que con la que se adsorbe la primera. También podemos calcular la energía promedio con la que se adsorbe una molécula de hidrógeno, que es de 1,1730eV

Las distancias entre los átomos de Pd y los de hidrógeno siguen siendo parecidas a las que vimos en la tabla 3, aunque algo menores.

La energía de dispersión es ahora positiva, es decir, es atractiva.

#### 4.2.2. Densidad de estados

En la figura 14 se muestra la densidad de estados y las proyecciones sobre los átomos de Pd e hidrógeno en función de la energía, otra vez con el origen en la energía de Fermi.

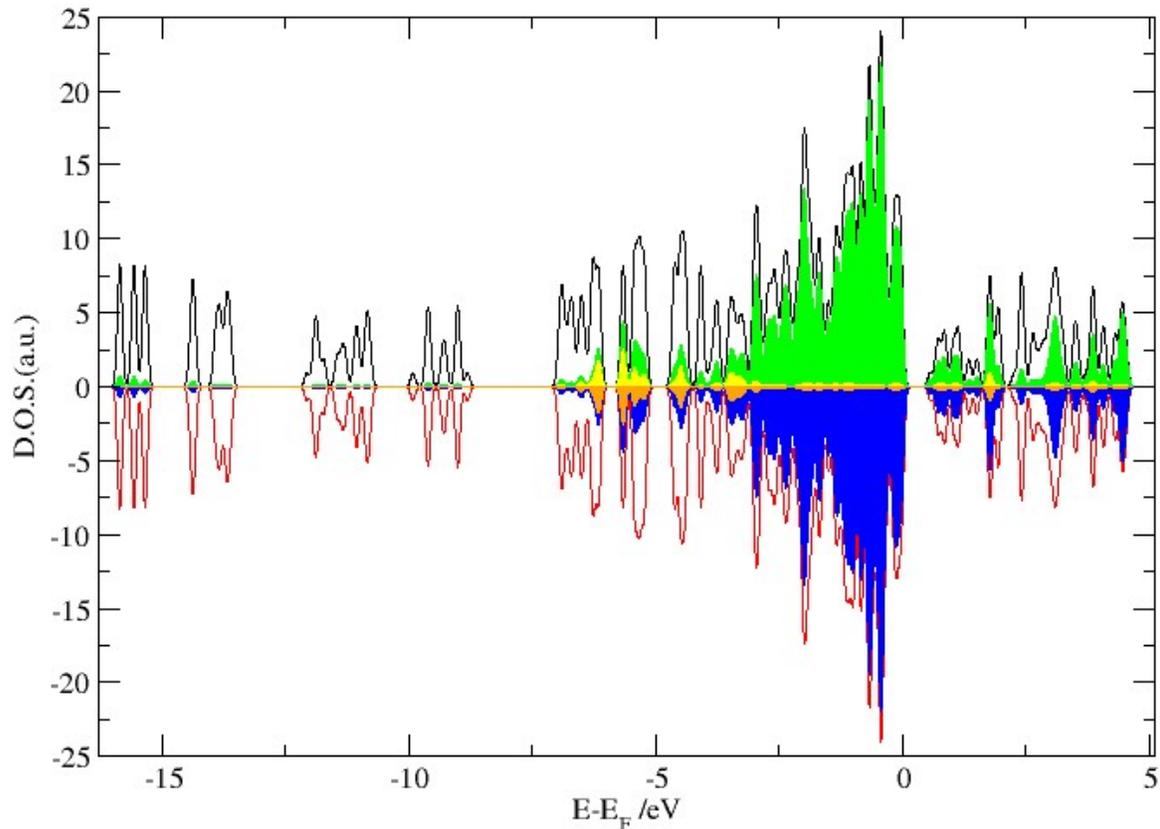


Figura 14: Densidad de estados Pd<sub>6</sub>@BGDY con las dos moléculas de hidrógeno disociadas



Vemos que aumenta el número de picos del sistema completo respecto al caso de solo una molécula, algo de esperar porque hemos añadido dos electrones más al sistema.

Los estados correspondientes al Pd<sub>6</sub> siguen siendo prácticamente idénticos aunque vemos que hay mayor hibridación entre estos y los estados de los átomos de hidrógeno que comentamos a continuación.

Los estados correspondientes a los átomos de hidrógeno que vimos en el caso de una molécula siguen estando en la misma posición, pero vemos que aumenta el área correspondiente al hidrógeno en las hibridaciones con los estados de Pd<sub>6</sub> sobre todo en los estados cercanos a  $E - E_F = -5eV$ .

### 4.3. Adsorción de tres moléculas de hidrógeno disociado

En vista de los buenos resultados de la adsorción disociada vamos a continuar añadiendo otra molécula disociada. En la figura 15 se muestra la configuración más estable con dos moléculas y los átomos de Pd numerados.

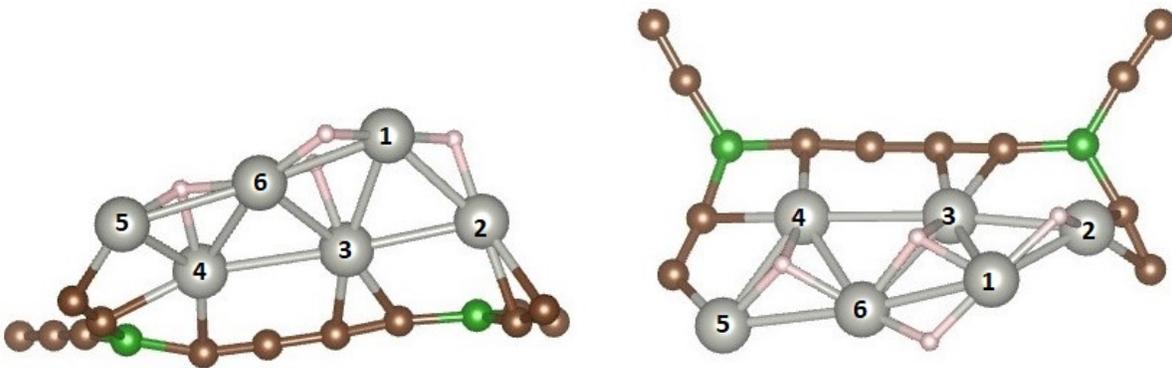


Figura 15: Configuración más estable con dos moléculas de hidrógeno adsorbidas sobre Pd<sub>6</sub>@BGDY y los átomos de Pd numerados

Como solo quedan ya pocos huecos en los que colocar átomos de hidrógeno, vamos a probar a colocarlos en las combinaciones de la arista formada por Pd(1) y Pd (2) por debajo, la arista formada por Pd(5) y Pd (6) por debajo y las caras C123 y C346, aunque la combinación entre C123 y la arista formada por Pd(1) y Pd (2) la podemos ignorar ya que los átomos de hidrógeno quedarían demasiado cerca. Los cálculos que no son el más estable se pueden ver otra vez en el apéndice D.

#### 4.3.1. Adsorción

La configuración más estable aparece cuando colocamos los átomos en la arista formada por Pd(5) y Pd (6) y la cara C346.

En la figura 16 se muestra cómo queda el sistema después de la relajación.

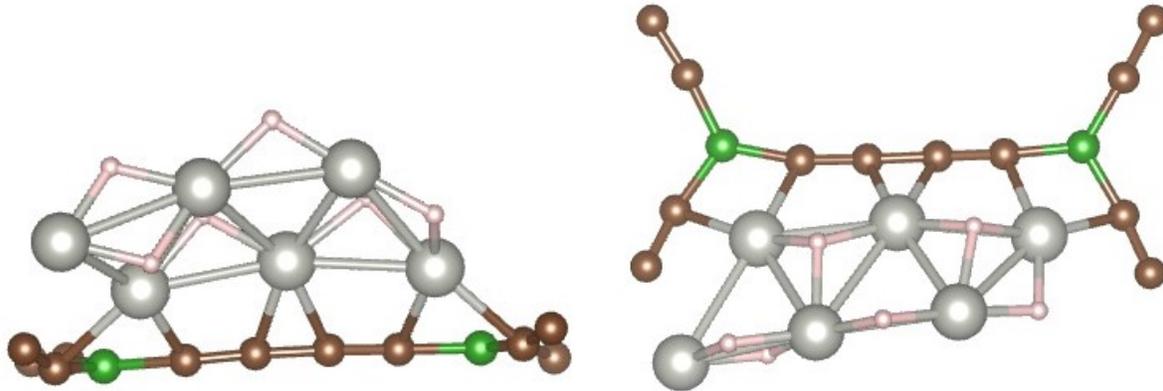


Figura 16: Configuración más estable con tres moléculas de hidrógeno adsorbidas sobre Pd<sub>6</sub>@BGDY

Vemos que apenas hay cambios en las posiciones de los átomos de hidrógeno. El que se encontraba en la cara C456 se ha movido un poco y está en la arista formada por el Pd(5) y el Pd(6) y el que se encontraba en la cara C136 se ha movido a la cara C126. El resto se han quedado en las posiciones iniciales, solo moviéndose un poco para dar forma al cluster.

En cuanto al cluster, ya no se eleva más respecto a la lámina, pero el Pd(1) sigue desplazándose hacia el Pd(2) y la estructura está cada vez más cerca de convertirse en plana.

Los valores de energía y distancias interatómicas que se obtienen son:

Pd <sub>6</sub> @BGDY + 2H <sub>2</sub> disociado						
$E_{ads}(H_2)/eV$	% $E_{disp}$	d Pd-H(5-6)/ Å	d Pd-H(3-4-6)/ Å	d Pd-H(1-6)/ Å	d Pd-H(1-2)/ Å	d Pd-H(1-2-3)/ Å
1,1746	6,4902	1,71	1,78	1,75	1,75	1,80

Tabla 4: Pd<sub>6</sub>@BGDY + 3H<sub>2</sub> disociado

Aumenta la energía de adsorción 9,6 meV respecto al caso de adsorción de dos moléculas y la energía promedio con la que se adsorbe una molécula es de 1,1735eV.

Las distancias Pd-H siguen siendo parecidas, pero vemos que comienzan a aumentar un poco.

El porcentaje de la energía de adsorción que corresponde a la de dispersión aumenta y sigue siendo atractiva.

#### 4.3.2. Densidad de estados

En la figura 17 se muestra la densidad de estados y las proyecciones sobre los átomos de Pd e hidrógeno en función de la energía, con el origen en la energía de Fermi.

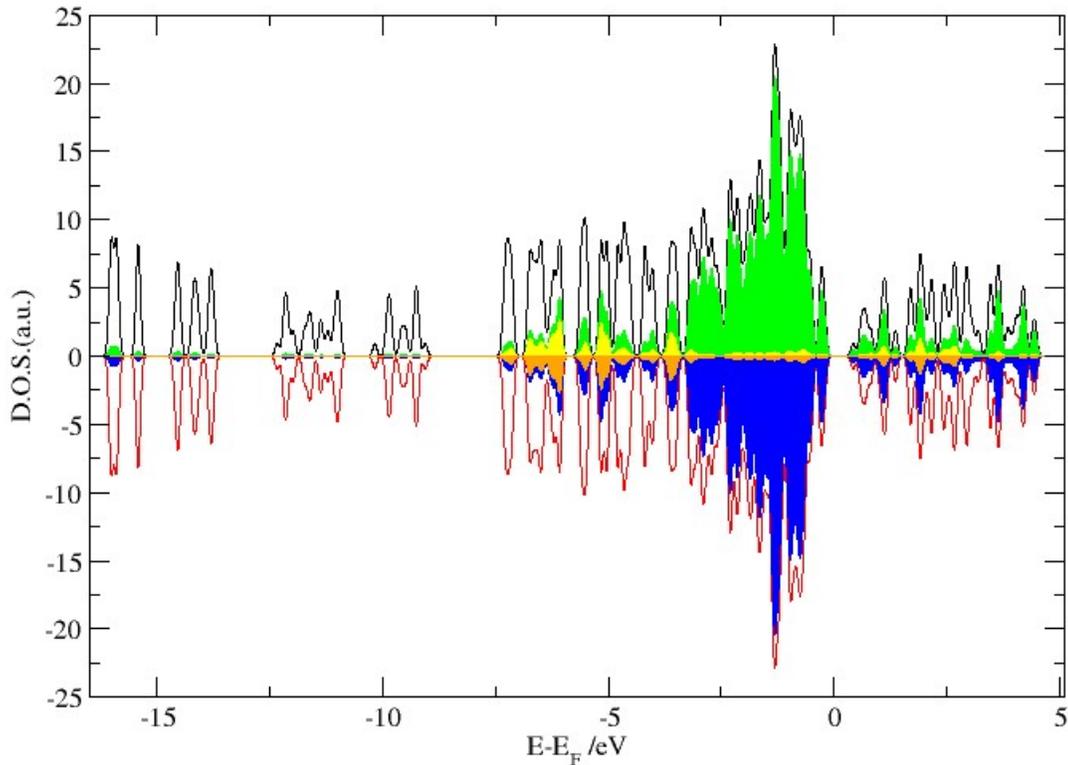


Figura 17: Densidad de estados  $\text{Pd}_6\text{@BGDY}$  con las tres moléculas de hidrógeno disociadas

Vemos que aparecen dos picos nuevos del sistema completo que no aparecían antes. Estos se encuentran en torno a  $E - E_F = -7,5\text{eV}$  y  $E - E_F = -5\text{eV}$  y aparece hibridación en estos estados con los estados del  $\text{Pd}_6$  y los de los átomos de hidrógeno.

Las áreas asociadas a los estados de los átomos de hidrógeno que aparecían antes aumentan. En el nuevo pico cerca de  $E - E_F = -5\text{eV}$  vemos un estado bien diferenciado, los niveles correspondientes a los átomos de hidrógeno se sitúan en la región entre  $E - E_F = -7\text{eV}$  y  $E - E_F = -3\text{eV}$ , que presentan un grado alto de hibridación.

#### 4.4. Adsorción de cuatro moléculas de hidrógeno

Como los resultados para la adsorción de tres moléculas disociadas siguen siendo buenos, vamos a seguir probando a adsorber moléculas disociadas.

En la figura 18 se muestra el sistema más estable con tres moléculas adsorbidas con los átomos de Pd numerados.

Como ya están ocupadas las posiciones en las que, viendo otros cálculos, el hidrógeno parece ser más favorable a adsorberse, intentaremos colocarlo en posiciones menos favorables. Los cálculos y las indicaciones sobre las posiciones iniciales de los mismos se pueden ver en el apéndice D.

##### 4.4.1. Adsorción

En la figura 19 se muestra la configuración más estable con cuatro moléculas adsorbidas, que se obtiene cuando colocamos inicialmente un átomo de hidrógeno entre Pd(4) y Pd(5) y el otro en C346.

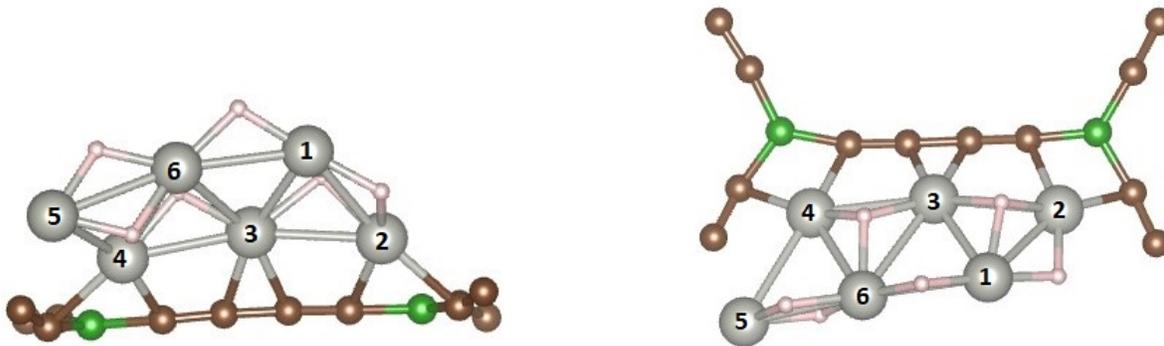


Figura 18: Configuración más estable con tres moléculas de hidrógeno adsorbidas sobre Pd<sub>6</sub>@BGDY y los átomos Pd numerados

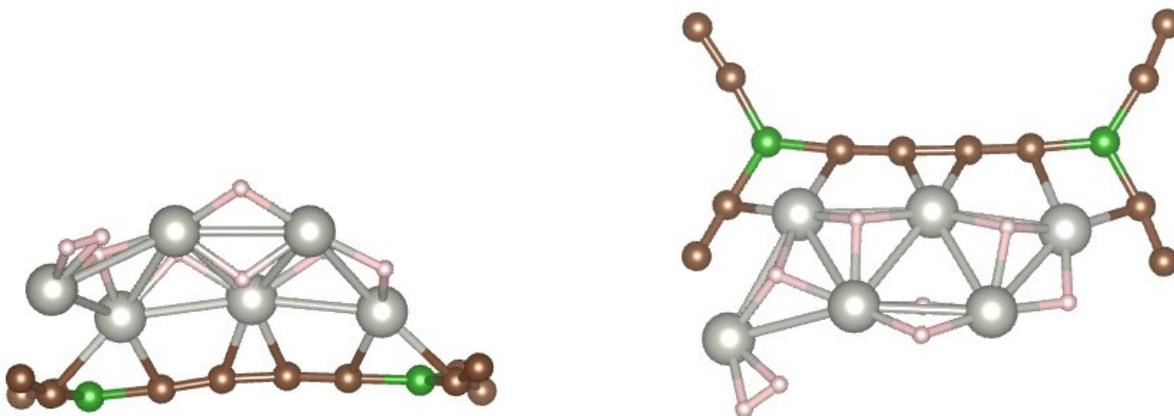


Figura 19: Configuración más estable con cuatro moléculas de hidrógeno adsorbidas sobre Pd<sub>6</sub>@BGDY

Nos llevamos una sorpresa al ver que se reconstruye una molécula de H<sub>2</sub> a partir de dos átomos de hidrógeno que inicialmente estaban separados (en el apéndice D podemos ver que en la configuración en la que todas las moléculas están disociadas la energía de adsorción es negativa, no se produce adsorción). El hidrógeno colocado entre Pd(4) y Pd(5) es el que se mueve hacia C456 y el de C346 es el que se mueve debajo del enlace entre Pd(1) y Pd(6). Los dos átomos que estaban en la arista entre Pd(5) y Pd(6) son los que se unen formando la molécula y se enlazan con el Pd(5).

Los valores de energía y distancias interatómicas que obtenemos son:

Pd <sub>6</sub> @BGDY + 2H <sub>2</sub> disociado							
$E_{ads}(H_2)/eV$	% $E_{disp}$	d Pd-H(1-6)/ Å	d Pd-H(3-4-6)/ Å	d Pd-H(4-5-6)/ Å	d Pd-H(1-2)/ Å	d Pd-H(1-2-3)/ Å	d Pd-H <sub>2</sub> / Å
0,6476	9,3298	1,73	1,80	1,80	1,75	1,80	1,74

Tabla 5: Pd<sub>6</sub>@BGDY + 4H<sub>2</sub>

La energía de adsorción de la última molécula de hidrógeno disminuye hasta un valor similar al que tomaba cuando estudiábamos la adsorción de una sola molécula en forma molecular, y la energía de adsorción promedio es de 1,0420eV, similar al valor de 1,0300eV del grafeno dopado en una vacante[35]. El porcentaje correspondiente a la dispersión sigue aumentando y las distancias Pd-H siguen siendo



similares a las que veíamos para menos moléculas de hidrógeno adsorbidas.

#### 4.4.2. Densidad de estados

En la figura 20 vemos la densidad de estados del sistema completo y la proyección de los átomos del  $\text{Pd}_6$  y en la figura 21 la del sistema completo y la proyección de los átomos de hidrógeno.

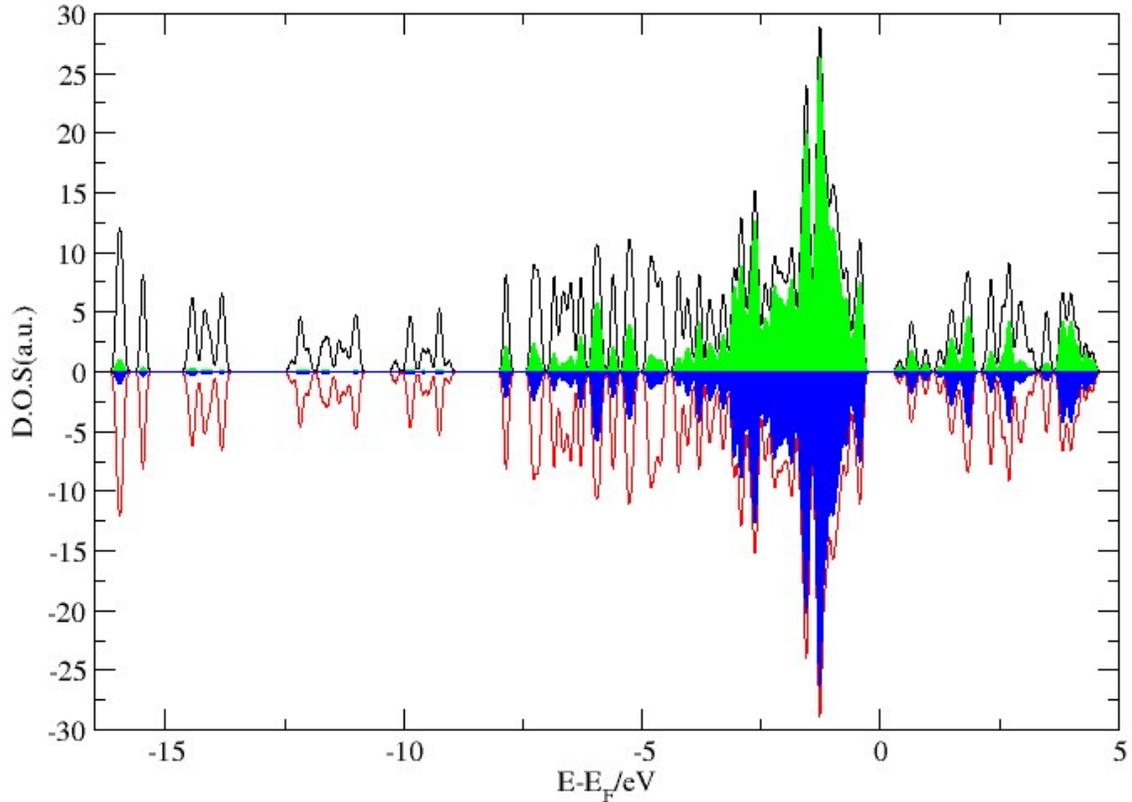


Figura 20: Densidad de estados  $\text{Pd}_6@BGDY+4\text{H}_2$  y proyectada sobre  $\text{Pd}_6$

El caso del  $\text{Pd}_6$  es similar a los visto en todo el trabajo, nos interesa sobre todo la gráfica de la proyección de los átomos de hidrógeno. Vemos que se presenta el pico que aparecía al estudiar la adsorción molecular de una sola molécula y que se hibrida muy ligeramente con los niveles del cluster de  $\text{Pd}_6$  en los valores entorno a  $E - E_F = -7,5\text{eV}$  que es donde aparecía mayor solapamiento de las áreas. Los estados de los átomos de hidrógeno están más localizados con picos más claros repartidos por las zonas en las que para menos moléculas de hidrógeno adsorbidas encontrábamos mayor área, es decir, en torno a  $E - E_F = -5\text{eV}$ .

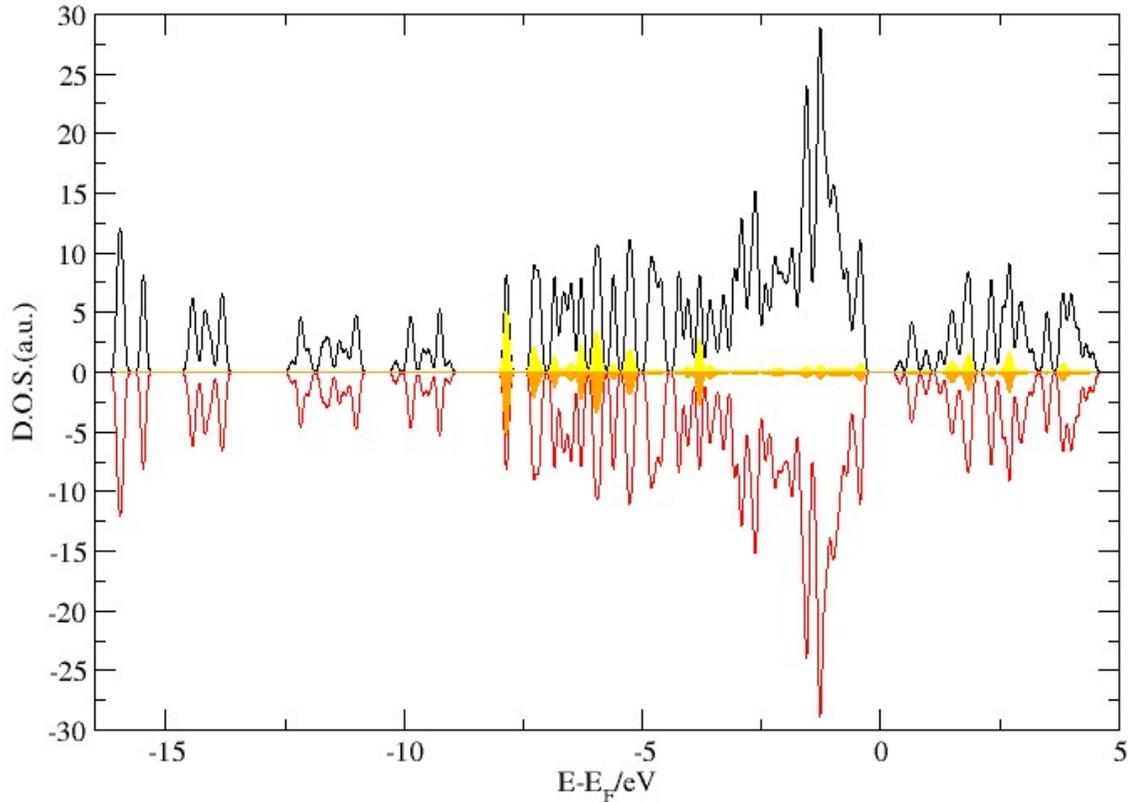


Figura 21: Densidad de estados  $\text{Pd}_6\text{@BGDY}+4\text{H}_2$  y proyectada sobre  $\text{H}_2$

## 5. Conclusiones

Se ha estudiado la adsorción de hidrógeno en una celda de BGDY dopada con un cluster de  $\text{Pd}_6$  utilizando la DFT, que se basa en conceptos como la aproximación de Born-Oppenheimer, la densidad electrónica o la primera zona de Brillouin que conocemos de la Física Atómica, la Física Cuántica y la Física del Estado Sólido respectivamente.

El hidrógeno se puede adsorber en el BGDY dopado con Pd, sobre el agregado de Pd, tanto en forma molecular como disociada, siendo más estable la adsorción disociativa, que tiene lugar con energías del mismo orden que las que se obtiene en otras superficies de tipo grafitico dopadas con Pd .

En la adsorción molecular observamos una polarización del enlace molecular y en la disociativa observamos un enlace tipo hidruro.

Los sitios preferenciales para la adsorción molecular son *on top* de los átomos de Pd y para la adsorción disociativa es en una arista del cluster de  $\text{Pd}_6$ , aunque a medida que aumenta la cantidad de moléculas de hidrógeno adsorbidas también aumenta la preferencia hacia la adsorción en las caras.

Tanto la adsorción disociativa como la molecular inducen transformaciones estructurales en el cluster de  $\text{Pd}_6$ , aunque las inducidas por el primer tipo son mucho más notorias.

En  $\text{Pd}_6$  soportado sobre una vacante de grafeno se han conseguido adsorber 10 moléculas de hidrógeno[38]. En el futuro estudiaremos si este material es competitivo o no completando la saturación del sistema con más moléculas de hidrógeno, pero por el momento parece una buena apuesta.



## 6. Bibliografía

### Referencias

- [1] Zhang L, Zhu J Y, Wang Z, Zhang W. 2D MoSe<sub>2</sub>/CoP intercalated nanosheets for efficient electrocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020** 45, 19246 -19256
- [2] Lu Y, Geng GH, Wang SJ, Rao SC, Huang Y, Zou XL, Zhang YW, Xu Q, Lu XG. Electrodeposition of Ni-Mo-Cu coatings from roasted nickel matte in deep eutectic solvent for hydrogen evolution reaction. *International Hydrogen Energy* **2019** 44, 5704 -5716
- [3] Mishra IK, Zhou HQ, Sun JY, Qin F, Dahal K, Bao JM, Chen S, Ren ZF. Hierarchical CoP/Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub>/CoP microsheet arrays as robust pH-universal electrocatalyst for efficient hydrogen generation. *Energy of Enviromental Science* **2018** 11, 2246 -2252
- [4] Ren XP, Ma Q, Ren PY, Wang YH. Synthesis of nitrogen-doped MoSe<sub>2</sub> nanosheets with enhanced electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018** 43, 15275 -15280
- [5] Tsai C, Chan K, Pedersen FA, Morskov JK. Active edge sites in MoSe<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> catalysts for the hydrogen evolution reaction: a density functional study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014** 16, 13156 -13164
- [6] Tian J, Liu Q, Asiri AM, Sun X. Self-supported nanoporous cobalt phosphide nanowire arrays: an efficient 3D hydrogen-evolving cathode over the wide range of pH 0-14. *Journal of American Chemical Society* **2014** 136, 7587 -7590
- [7] Pei Y, Cheng Y, Chen YW, Smith W, Dong P, Ajayan PM, Ye MX, Shen JF. Recent developments of transition metal phosphides as catalysts in the energy conversion field. *Journal of Materials Chemistry A* **2018** 6, 23220 -23243
- [8] Wang JM, Liu Z, Zheng YW, Cui L, Yang WR, Liu JQ. Recent advances in cobalt phosphide based materials for energy-related applications. *Journal of Materials Chemistry A* **2017** 5, 22913 -22932
- [9] Boppella R, Tan JW, Yang W, Moon J. Homologous CoP/NiCoP heterostructure on N-doped carbon for highly efficient and pH-universal hydrogen evolution electrocatalysts. *Advanced Functional Materials* **2019** 29, 1807976
- [10] Puru J. Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011** 2, 206 -221
- [11] Wang N, Li X, Tu Z, Zhao F, He J, Guan Z, Huang C, Yi Y, Li Y. Synthesis and electronic structure of boron-graphdiyne with an sp-hybridized carbon skeleton and its application in sodium storage. *Angewandte Chemie International Edition* **2018** 57, 1-7
- [12] Jia Z, Li Y, Zuo Z, Liu H, Huang C, Li Y. Synthesis and Properties of 2D Carbon—Graphdiyne. *Accounts of Chemical Research* **2017** 50, 247-2478
- [13] Yue Q, Chang S, Tan J, Qin S, Kang J, Li J. Symmetry-dependent transport properties and bipolar spin filtering in zigzag  $\alpha$ -graphyne nanoribbons. *Physical Reviews B* **2012** 86, 235448
- [14] Li J, Gao X, Jiang X, Li X-B, Liu Z, Zhang J, Tung C-H, Wu L-Z. Graphdiyne: A Promising Catalyst-Support To Stabilize Cobalt Nanoparticles for Oxygen Evolution *ACS Catalysis* **2017** 7, 5209-5213



- [15] Hussain T, Mortazavi B, Bae H, Rabczuk T, Lee H, Karton A. Enhancement in hydrogen storage capacities of light metal functionalized Boron-Graphdiyne nanosheets. *Carbon* **2019** 147,199-205
- [16] A J Lachawiec, G Qi, R T Yang, Hydrogen storage in nanostructured carbons by Spillover: bridge-building enhancement. *Langmuir* **2005** 21, 11418-11424
- [17] S Yadav, Z Zhu, C V Singh. Defect engineering of graphene for effective hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014** 39, 4981-4995
- [18] J Zhou, Q Wang, Q Sun, P Jena, X S Chen. Electric field enhanced hydrogen storage on polarizable materials substrates. *PNAS* **2010** 107, 2801 - 2806
- [19] T Hussain, M Hankel, D J Searles. Graphenylene monolayers doped with alkali or alkaline earth metals: promising materials for clean energy storage. *Journal of Physical Chemistry* **2017** 121, 14393-14400
- [20] Kumar, V. Kawazoe Y. Icosahedral growth, magnetic behavior, and adsorbate-induced metal-nonmetal transition in palladium clusters. *Phys. Rev. B.***2002** 66, 144413.
- [21] Wang, Y. Cao, Z. Zhang, Q. Density functional study of multiple H<sub>2</sub> adsorption and activation on a Pd<sub>6</sub> cluster. *Chemical Physics Letter* **2003** 376, 96-102
- [22] Granja, A. Alonso, J.A. López, M.J. Steric and chemical effects on the hydrogen adsorption and dissociation on free and graphene-supported palladium clusters. *Computational and Theoretical Chemistry* **2017** 1107, 23-29
- [23] Germán, E. Alvarez-Yenes, A. Alonso, J.A. López, M.J. Adsorption of transition metal clusters on Boron-graphdiyne. *Applied Surface Science* **2021** 548, 149270
- [24] Sholl D. S., J. A. Steckel.(2009) *Density functional theory. A practical introduction*. Hoboken, Nueva Jersey. John Willey & Sons, Inc.
- [25] [https://www.quantum-espresso.org/upf\\_files/C.pbe-n-kjpaw\\_psl.1.0.0.UPF](https://www.quantum-espresso.org/upf_files/C.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF)
- [26] [https://www.quantum-espresso.org/upf\\_files/H.pbe-kjpaw\\_psl.1.0.0.UPF](https://www.quantum-espresso.org/upf_files/H.pbe-kjpaw_psl.1.0.0.UPF)
- [27] [https://www.quantum-espresso.org/upf\\_files/B.pbe-n-kjpaw\\_psl.1.0.0.UPF](https://www.quantum-espresso.org/upf_files/B.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF)
- [28] [https://www.quantum-espresso.org/upf\\_files/Pd.pbe-n-kjpaw\\_psl.1.0.0.UPF](https://www.quantum-espresso.org/upf_files/Pd.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF)
- [29] Grimme, S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *Journal of Chemical Physics* **2006** 124 034108
- [30] Grimme, S. Antony, J. Ehrlich, S. Krieg, H. DFT-D3 - A dispersion correction for density functionals, Hartree-Fock and semi-empirical quantum chemical methods DFT-D3. *Journal of Chemical Physics* **2010** 132, 154104
- [31] P Ganozzi et al. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009** 395502
- [32] <https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials>
- [33] <https://jp-minerals.org/vesta/en/>
- [34] <https://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>



- [35] Granja, A. Alonso, J.A. Cabria, I. López, M.J. Competition between molecular and dissociative adsorption of hydrogen on palladium clusters deposited on defective graphene. *Royal Society of Chemistry* **2015** 5, 47945
- [36] <http://www.xcrysden.org/XCrySDen.html>
- [37] Germán, E. Alonso, J.A. Janssens, E. López, M.J. C60Con complexes as hydrogen adsorbing materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2021** 46, 20594-20606
- [38] Granja, A. Alducin, M. Juatisti, J.I. López, M.J. Alonso, J.A. Absence of spillover of hydrogen adsorbed on small palladium clusters anchored to graphene vacancies. *Applied Surface Science* **2021** 559, 149835



## A. Script para el cálculo

El fichero de entrada para correr el código Quantum-Espresso es:

```
cat > input.pw <<EOF
&control
calculation = 'relax'
restart_mode='from_scratch',
prefix='BGDY',
pseudo_dir = '/home/adrian/PP',
outdir='./tmp'
nstep=500
/
&system
ibrav=0,
a=11.846760904,
nat=20,
ntyp=3,
ecutwfc=45.0, ecutrho=350.0
nspin=2
starting_magnetization(1)=0.1d0
starting_magnetization(2)=0.1d0
starting_magnetization(3)=0.5d0
vdw_corr="Grimme-D3"
occupations= 'smearing',
smearing='mv'
degauss=0.0015
/
&electrons
electron_maxstep=350
mixing_mode = 'plain'
mixing_beta = 0.5
conv_thr = 1.0d-6
/
&IONS
/
ATOMIC_SPECIES
C 12.011 C.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
B 10.811 B.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
Pd 106.4 Pd.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
```

```
ATOMIC_SPECIES
C 12.011 C.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
B 10.811 B.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
Pd 106.4 Pd.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
CELL_PARAMETERSalat
1.002905818 -0.000026137 -0.000001043
0.501430273 0.868482350 -0.000002012
-0.000001762 -0.000002902 1.687795996
ATOMIC_POSITIONSangstrom
C 13.33338 8.40048 9.42886
C 13.40619 7.16224 9.49164
C 8.20549 0.74431 9.38052
C 9.16926 1.60942 9.58296
C 10.46558 2.08334 9.50062
C 11.63198 2.53598 9.49099
C 13.49337 4.52835 9.49799
C 13.59047 5.81429 9.53264
C 5.73633 0.10516 8.89962
C 4.59890 0.65915 9.04993
C 2.41073 2.08471 9.42900
C 3.44432 1.34255 9.25684
B 13.11955 9.89855 9.19444
B 13.07998 3.03682 9.46176
Pd 3.65539 5.04326 9.85452
Pd 4.04280 2.69620 10.76857
Pd 6.16685 4.22191 9.64547
Pd 6.05213 3.57837 12.15382
Pd 8.42901 3.13349 10.71696
Pd 6.42568 1.55618 10.28503
K_POINTS automatic
3 3 1 0 0 0
EOF
```



## B. Script para el cálculo de la densidad electrónica

El fichero de entrada para correr el código para los cálculos de la densidad electrónica:

```
cat > input.pp <<EOF
&inputpp
prefix='BGDY'
filplot='BGDY.charge'
plot_num=0
outdir='./tmp'
/
&plot
nfile=1
filepp(1)='BGDY.charge'
weight(1)=1.0
iflag=3
output_format=6
fileout='BGDY.charge.density.dat'
/
EOF
```

## C. Script para el cálculo de la densidad de estados

El fichero de entrada para correr el código para los cálculos de la densidad de estados

```
cat > projwfc.in <<EOF
&projwfc
prefix='BGDY',
outdir='./tmp',
ngauss=0,
degauss=0.005,
DeltaE=0.005
filpdos='BGDY.pdos'
/
EOF
```

## D. Cálculos realizados

Todos los cálculos que se han realizado para estudiar la adsorción molecular en BGDY dopado con Pd<sub>6</sub>

El encabezado de cada diapositiva indica la configuración inicial y las imágenes son después del cálculo.

1

- En verde se representa al boro, en marrón al carbono, en gris al paladio y en rosa al hidrógeno(excepto en la combinación con el vértice 15 en los cálculos con solo una molécula).

2

## Configuraciones con el hidrógeno molecular

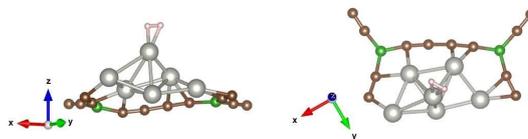
H2sobrePdX

El nombre indica que el hidrógeno está sobre el átomo de Pd(X).

3

### H2sobrePd1

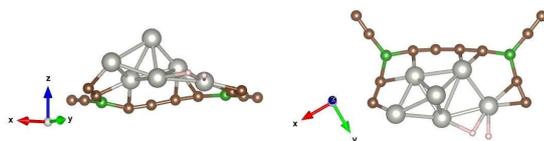
$E_{ads} = 0,69$  eV



4

### H2sobrePd2

$E_{ads} = 0,61$  eV

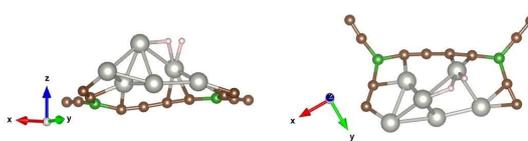


$d(H-H) = 0,912$  Å

5

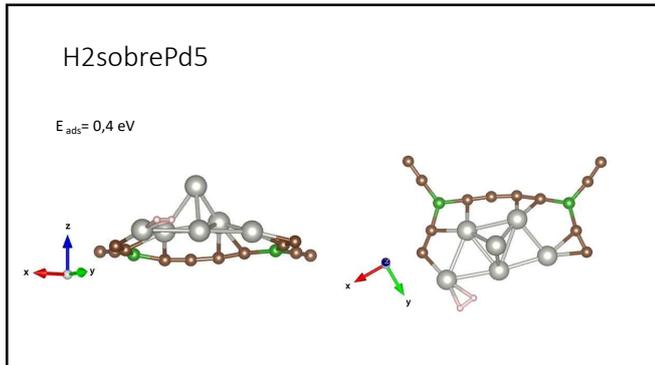
### H2sobrePd3

$E_{ads} = 0,24$  eV

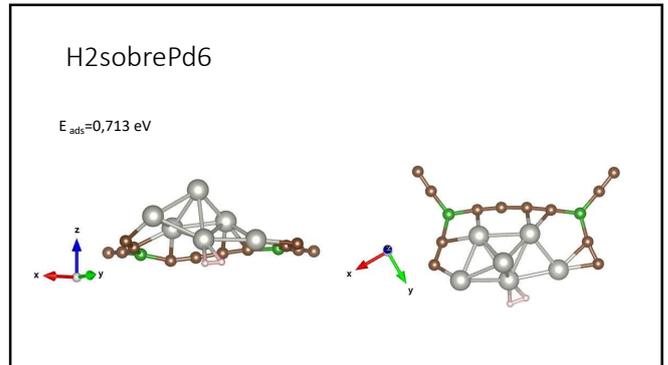


$D(H-H) = 0,95$  Å

6



7



8

Todas las combinaciones del sistema con 1 molécula de hidrógeno

**H7XH8Y**

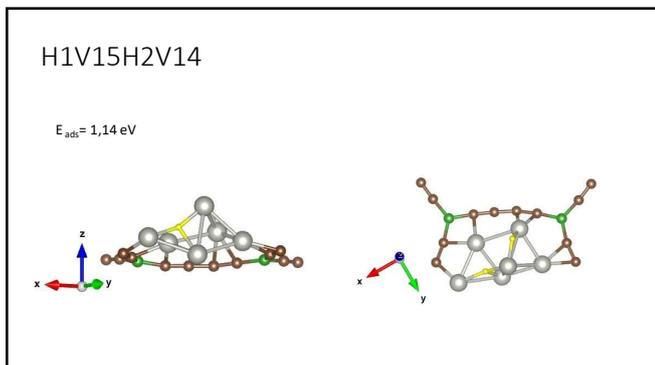
9

Todas las combinaciones del sistema con un hidrógeno entre los vértices 1 y 5

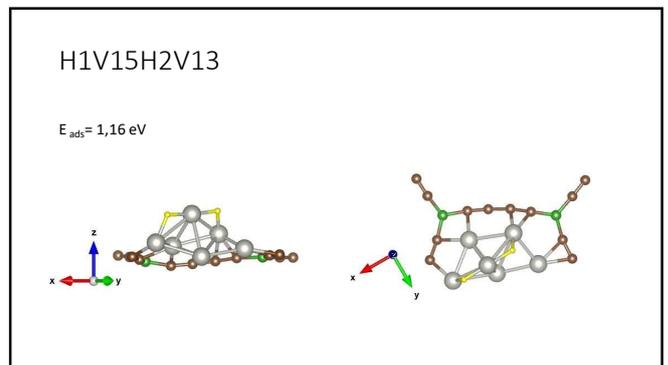
**H1V15H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos empieza entre los vértices 1 y 5 y el otro puede estar entre dos vértices (Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices (Cijk).

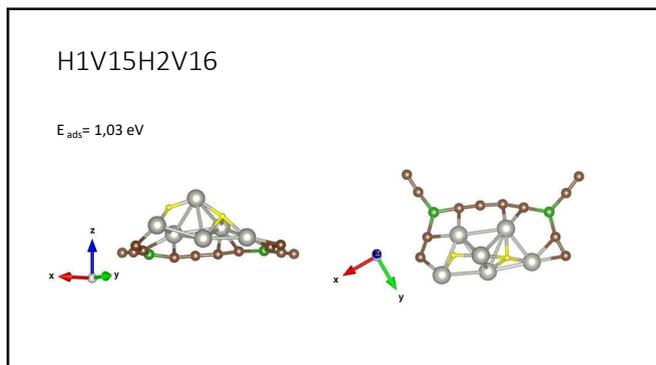
10



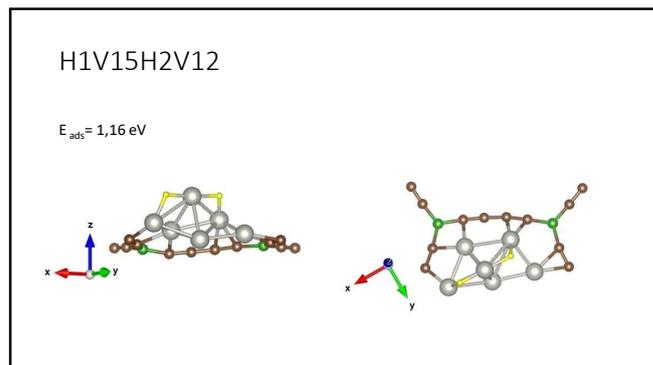
11



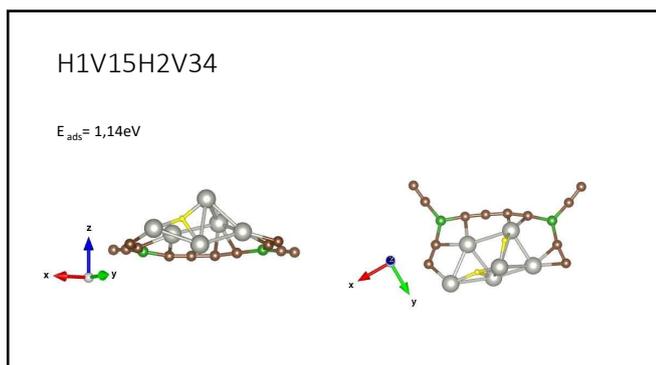
12



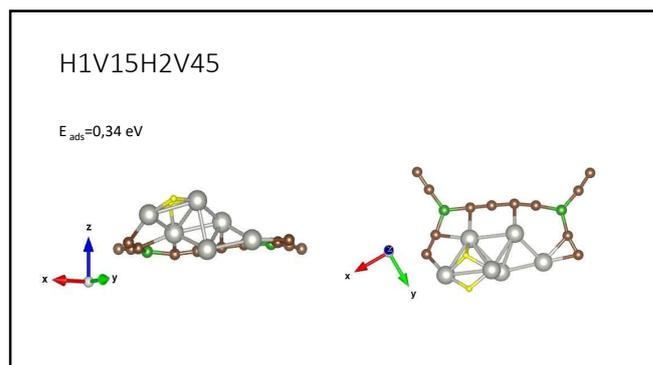
13



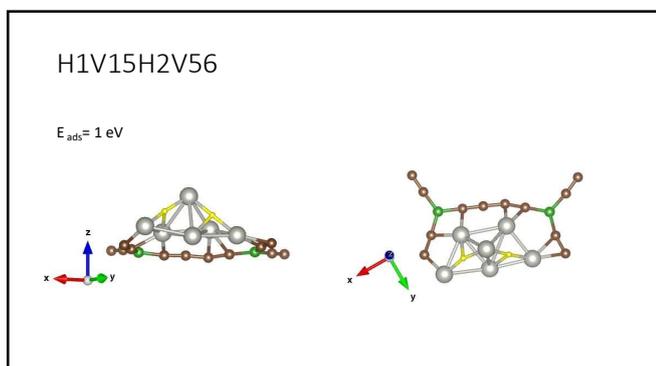
14



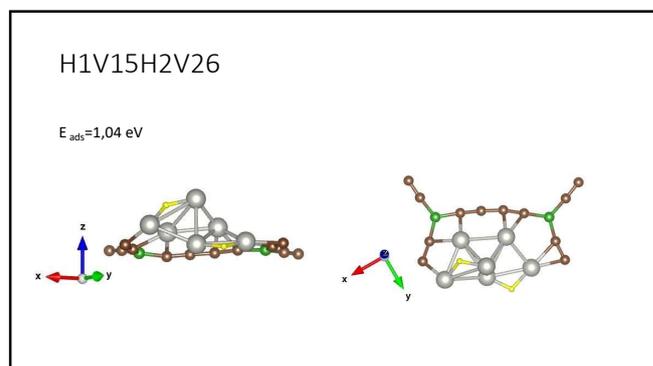
15



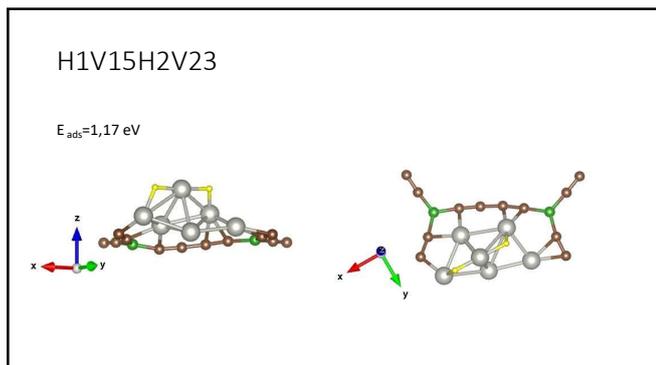
16



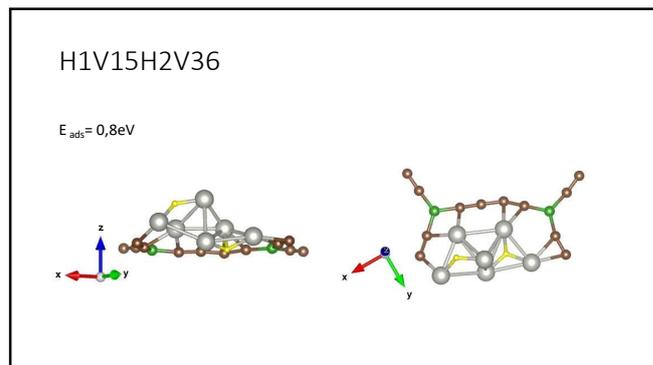
17



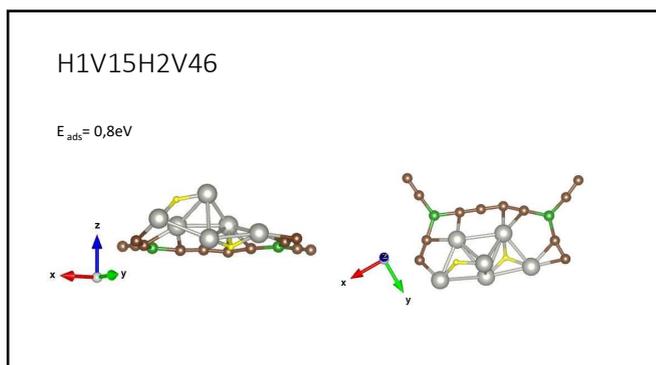
18



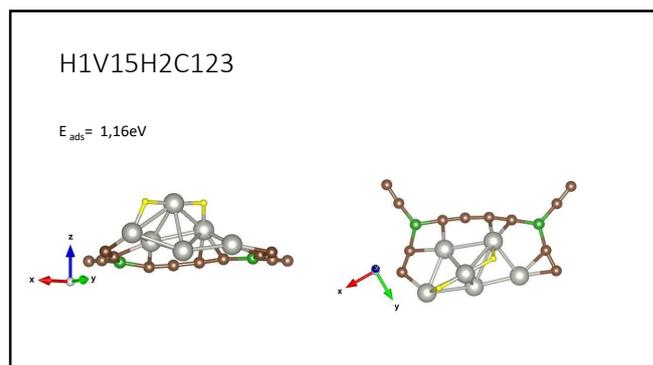
19



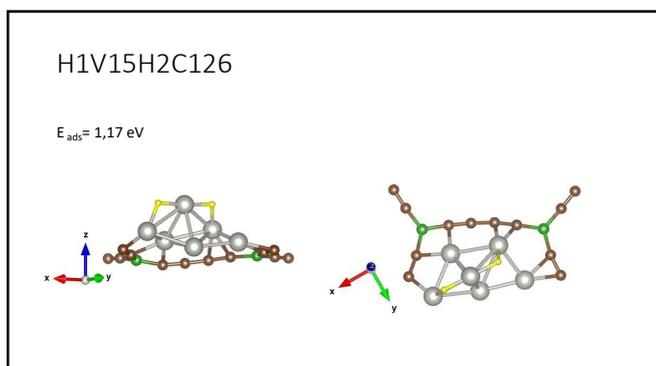
20



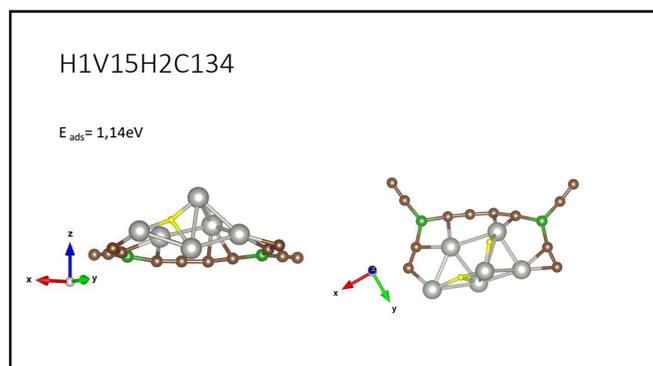
21



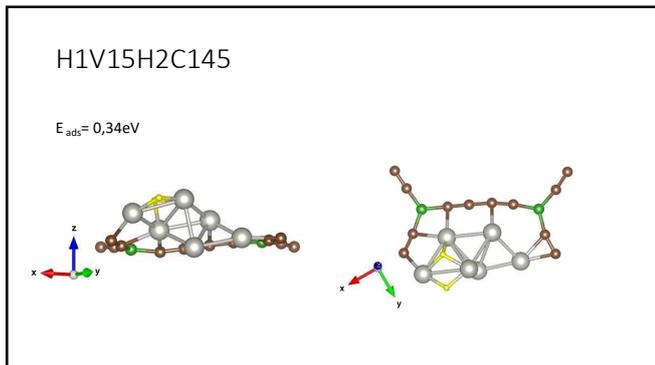
22



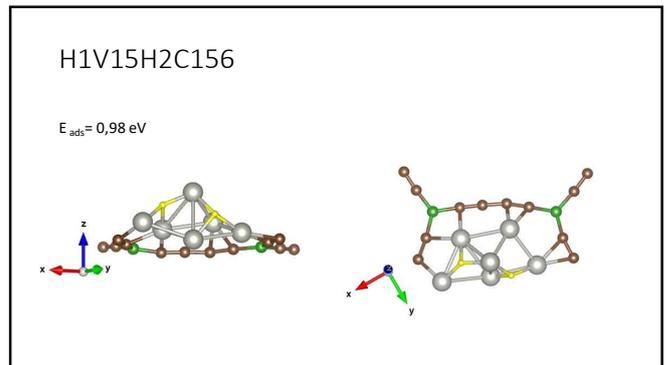
23



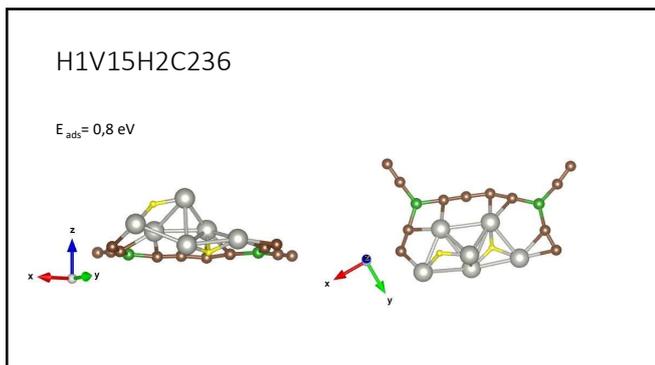
24



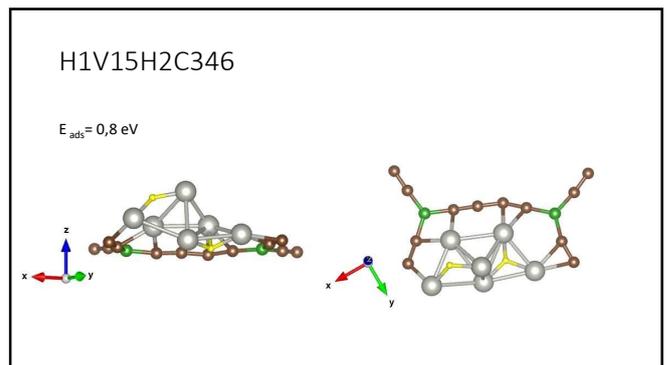
25



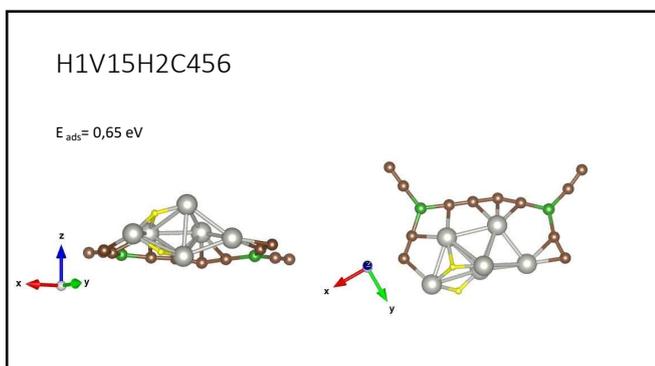
26



27



28



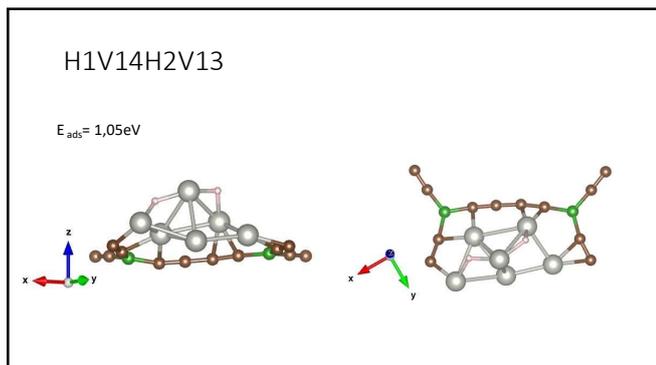
29

Todas las combinaciones del sistema con un hidrógeno entre los vértices 1 y 4

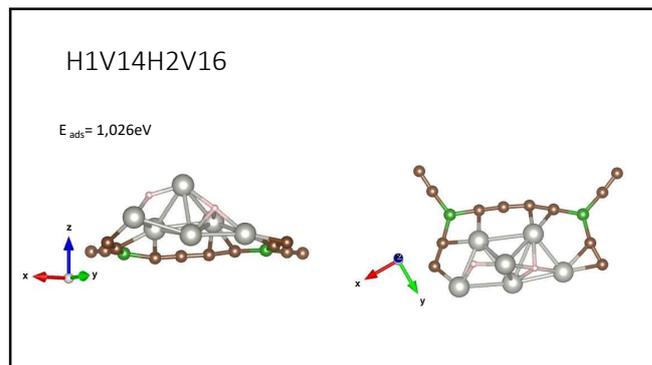
**H1V14H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 1 y 4 y el otro puede estar entre dos vértices(Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices(Cijk)

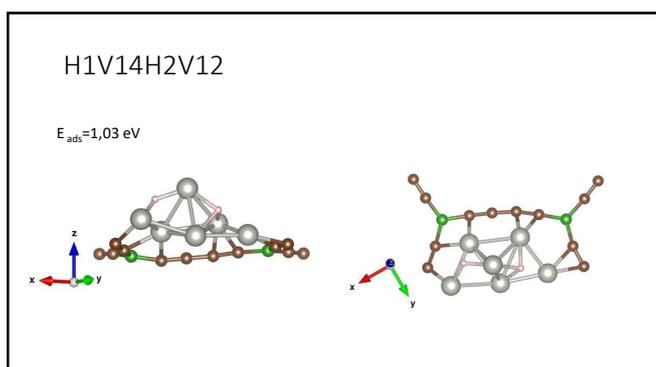
30



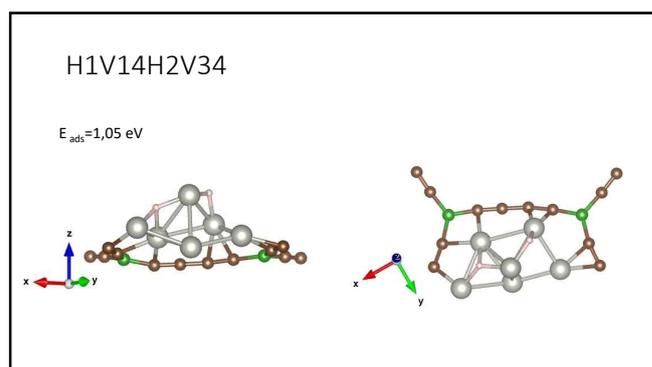
31



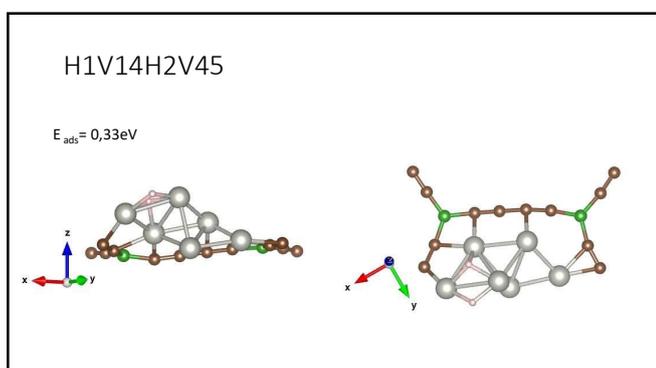
32



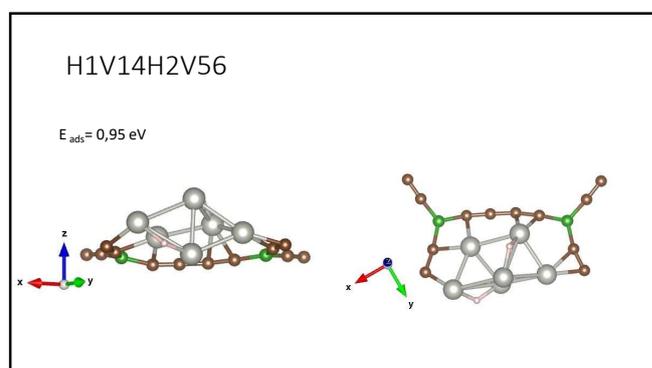
33



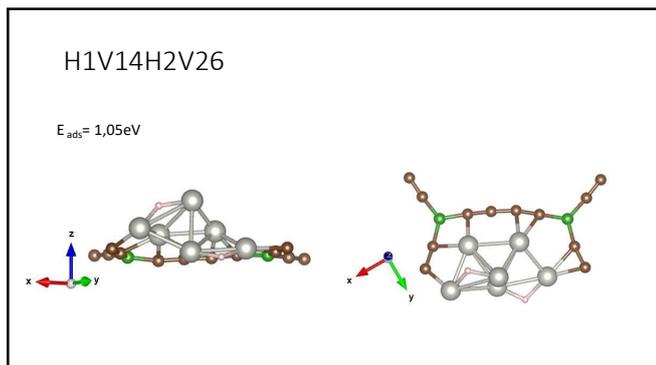
34



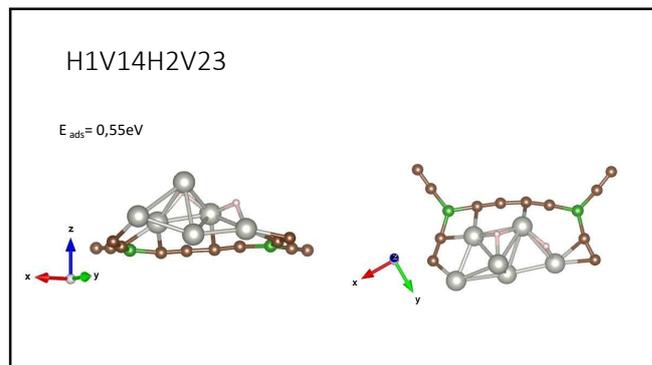
35



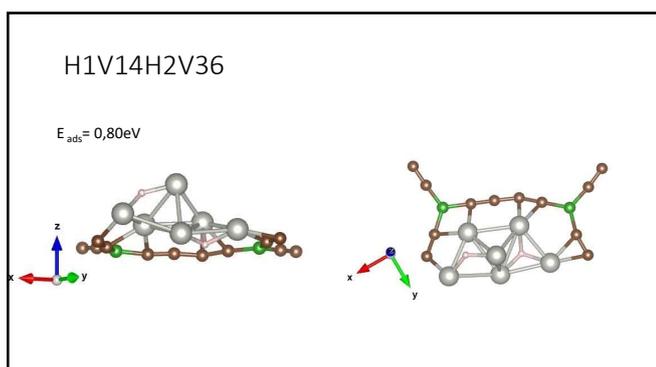
36



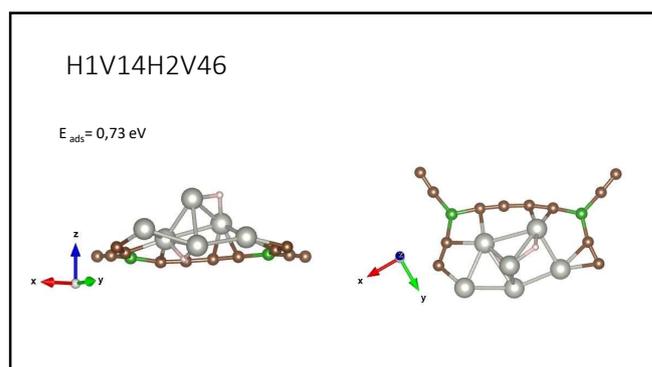
37



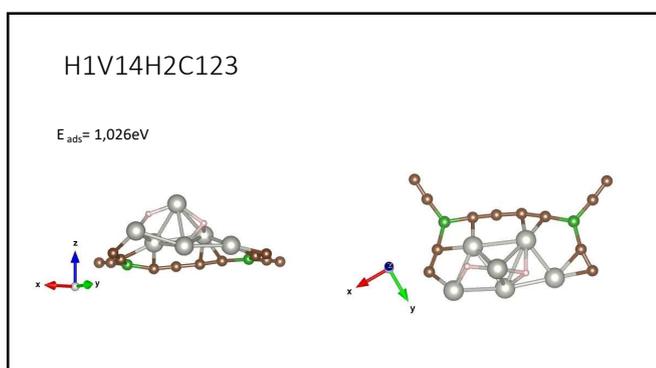
38



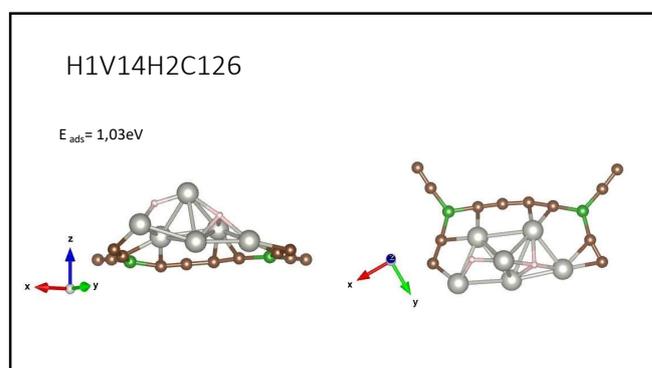
39



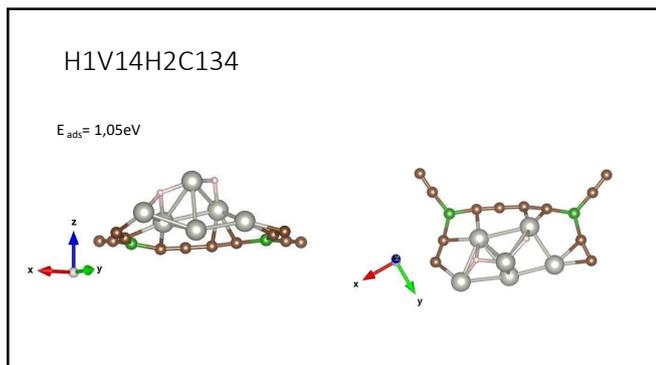
40



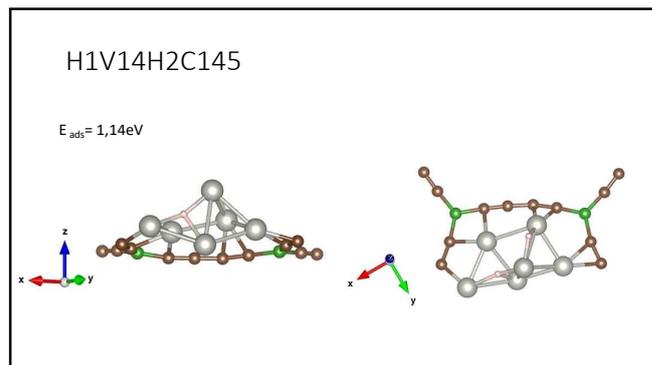
41



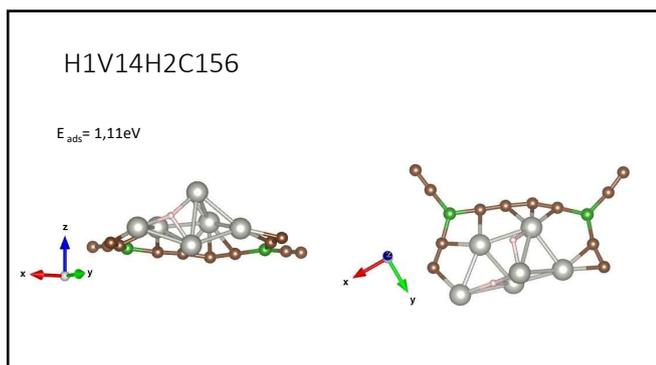
42



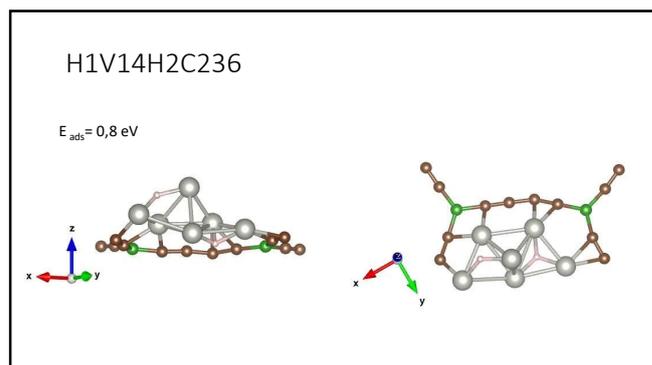
43



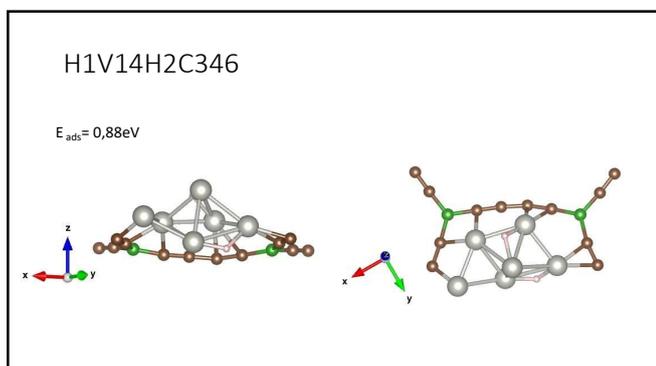
44



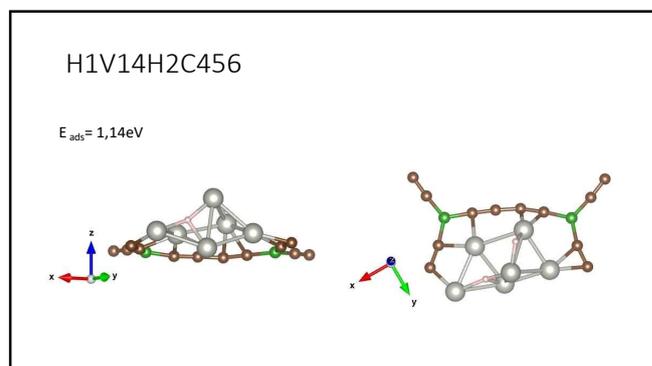
45



46



47



48

Todas las combinaciones del sistema con un hidrógeno entre los vértices 1 y 3

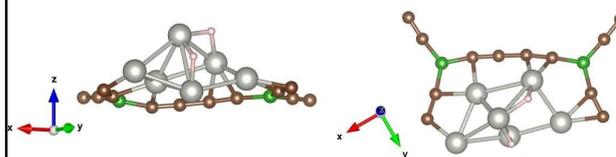
H1V13H2X

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 1 y 3 y el otro puede estar entre dos vértices(Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices(Cijk)

49

H1V13H2V16

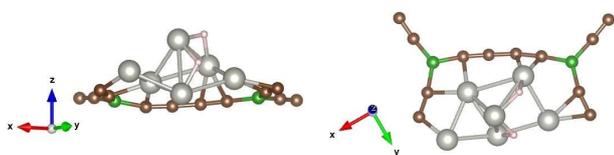
$E_{ads} = 1,115eV$



50

H1V13H2V12

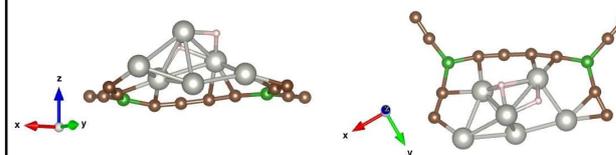
$E_{ads} = 1,136eV$



51

H1V13H2V34

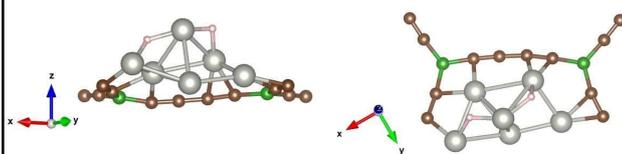
$E_{ads} = 0,797 eV$



52

H1V13H2V45

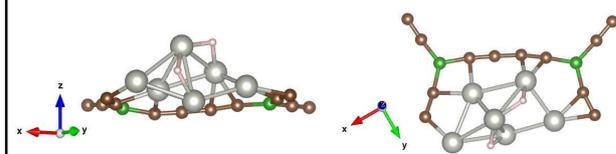
$E_{ads} = 1,05eV$



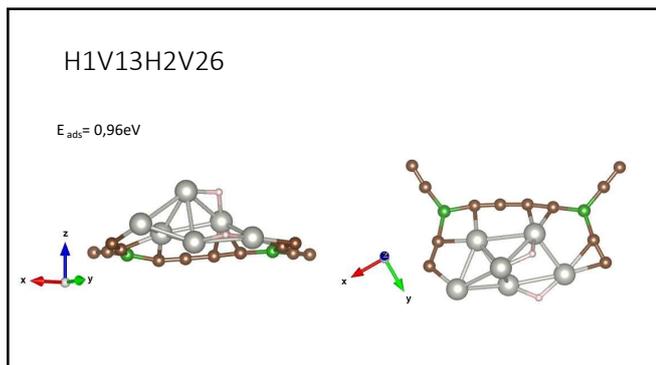
53

H1V13H2V56

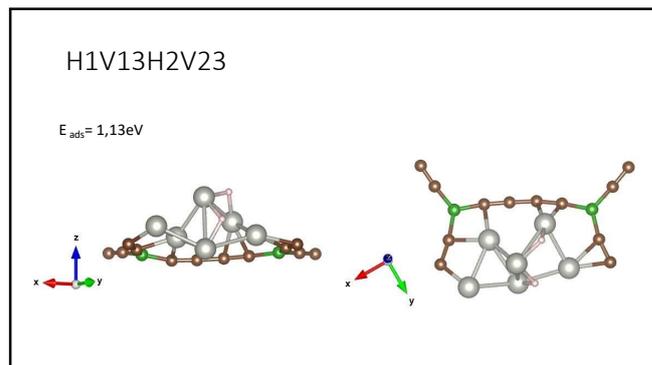
$E_{ads} = 1,11eV$



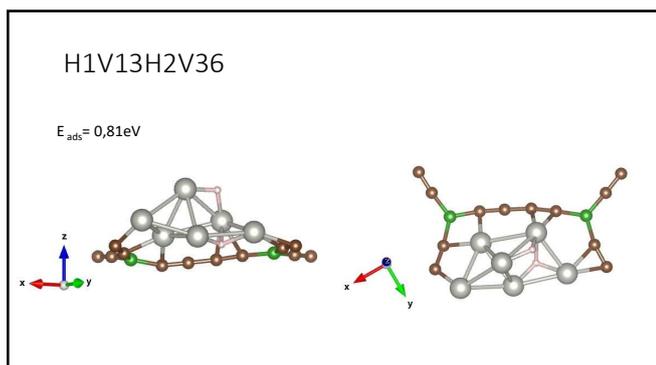
54



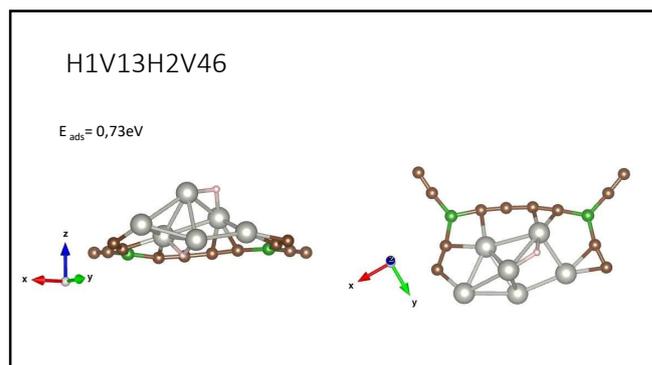
55



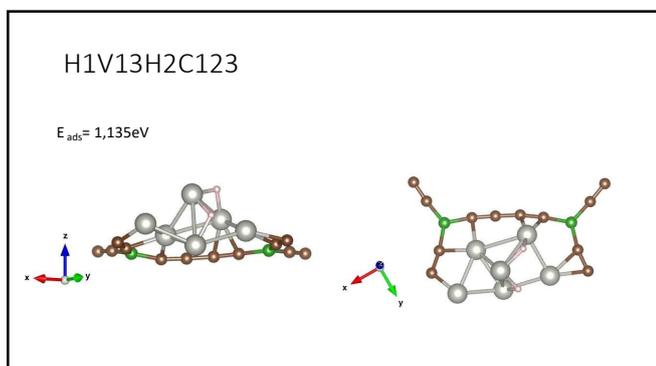
56



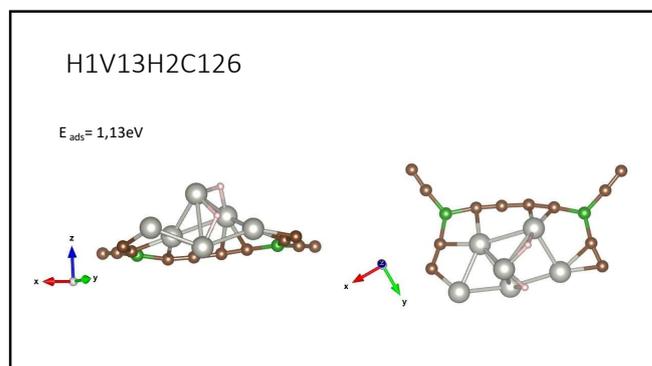
57



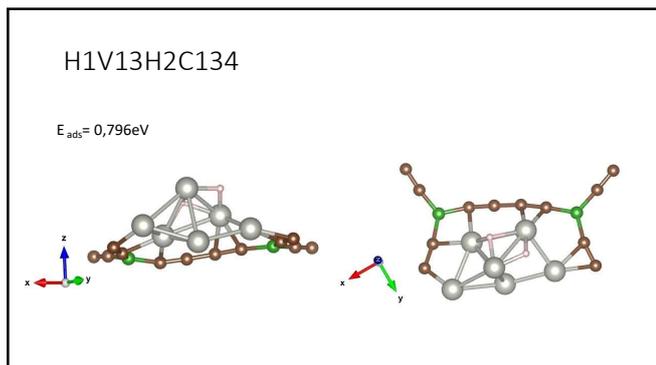
58



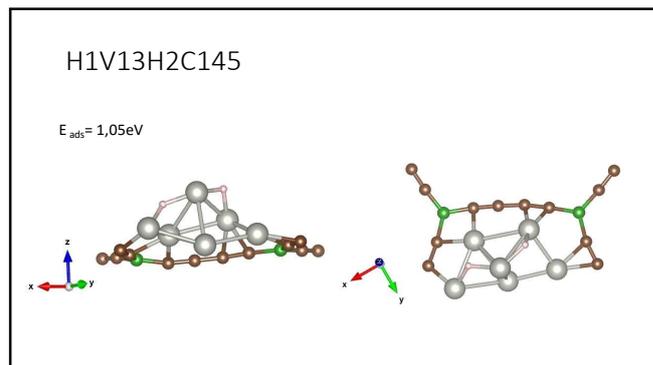
59



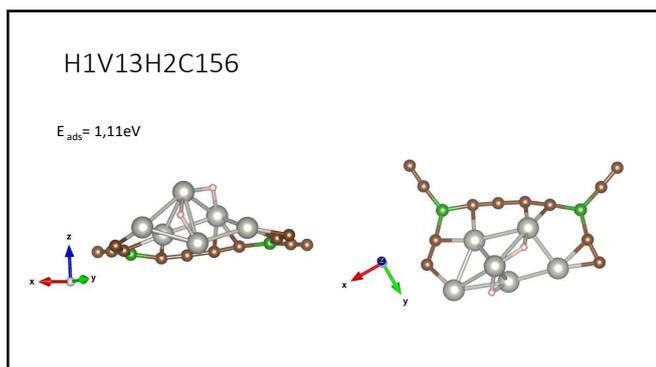
60



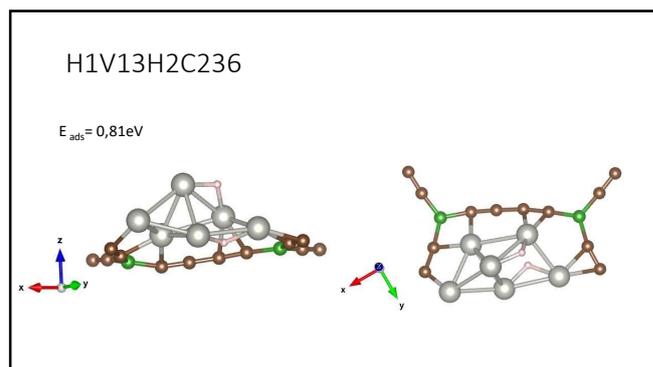
61



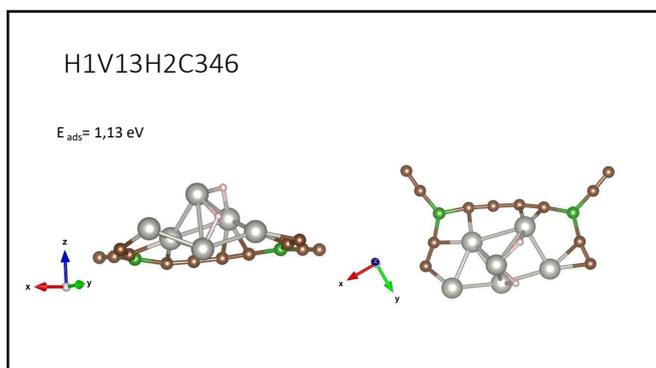
62



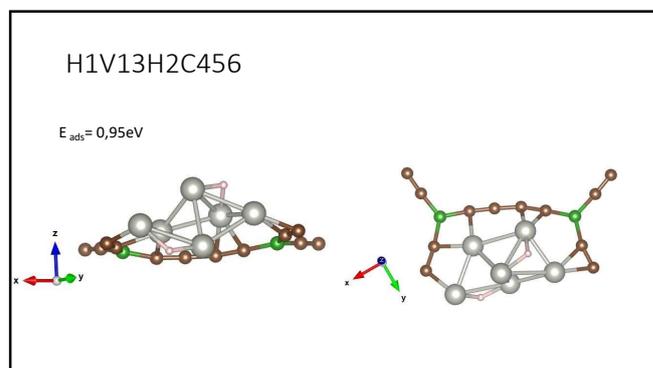
63



64



65



66

Todas las combinaciones del sistema con un hidrógeno entre los vértices 1 y 2

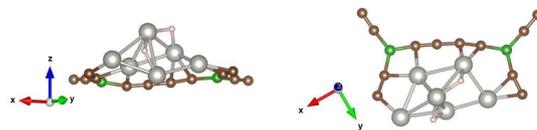
H1V12H2X

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 1 y 2 y el otro puede estar entre dos vértices (Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices (Cijk)

67

H1V12H2V16

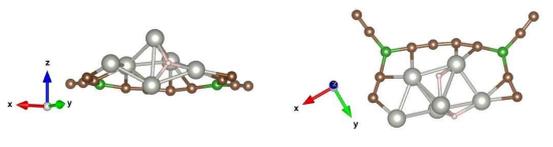
$E_{ads} = 1,11\text{eV}$



68

H1V12H2V34

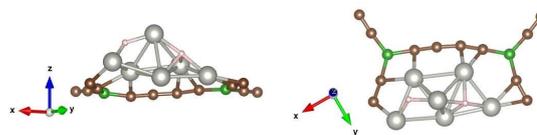
$E_{ads} = 0,98\text{eV}$



69

H1V12H2V45

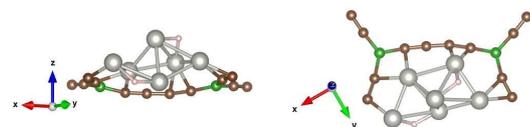
$E_{ads} = 1,03\text{eV}$



70

H1V12H2V56

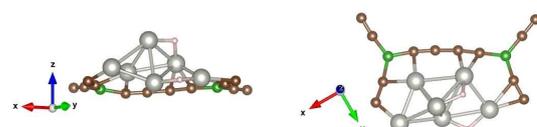
$E_{ads} = 0,95\text{eV}$



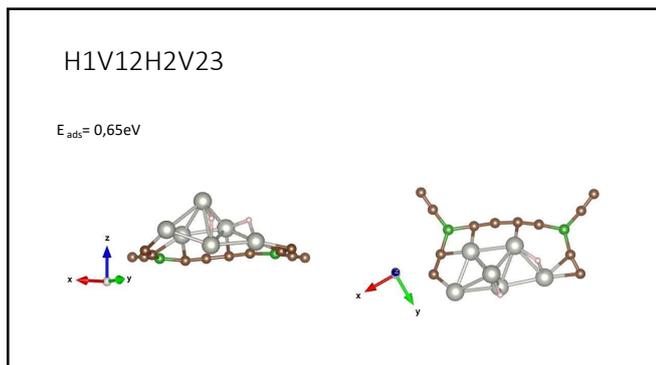
71

H1V12H2V26

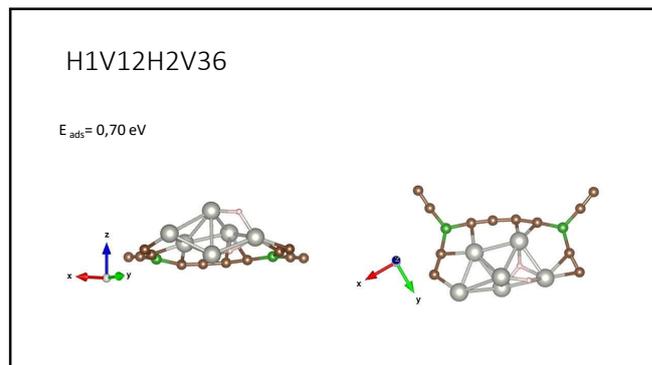
$E_{ads} = 0,95\text{eV}$



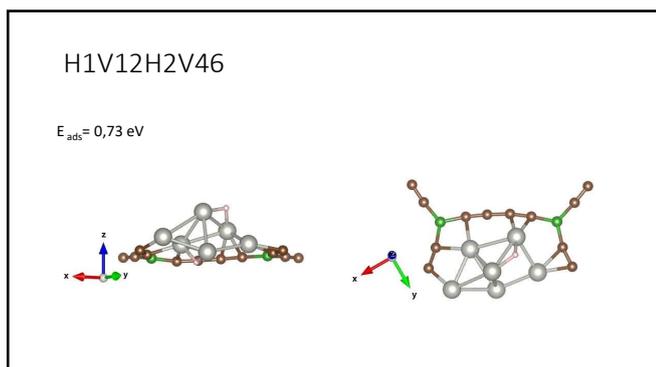
72



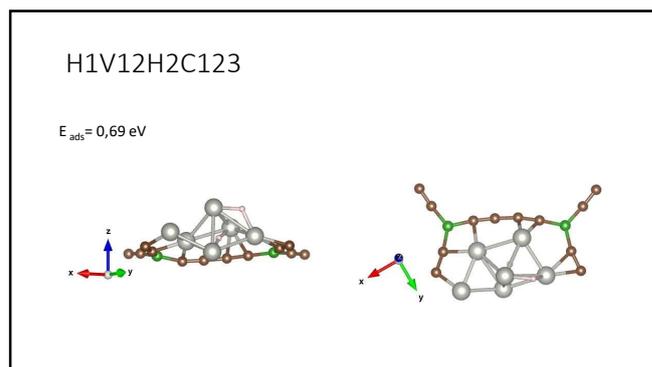
73



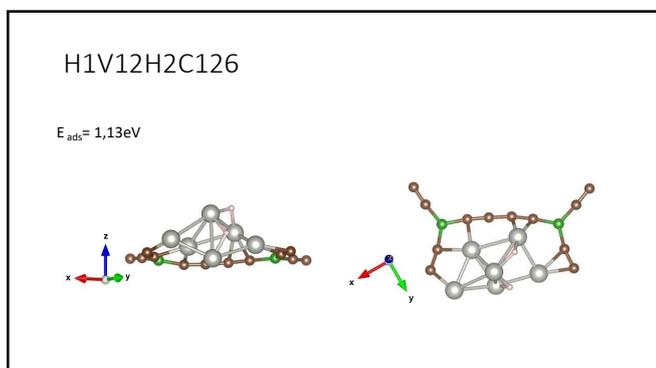
74



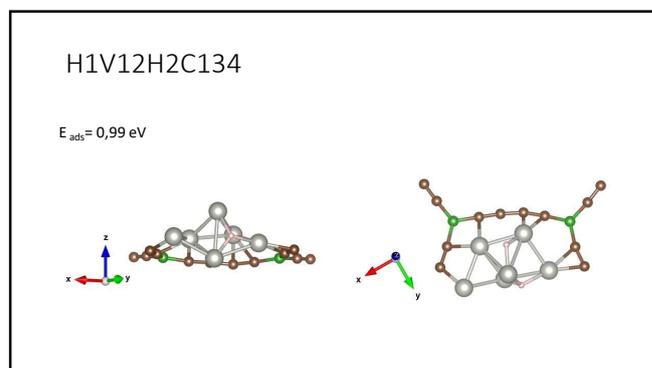
75



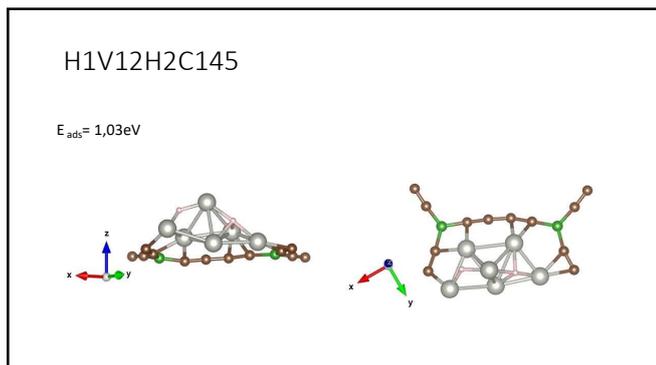
76



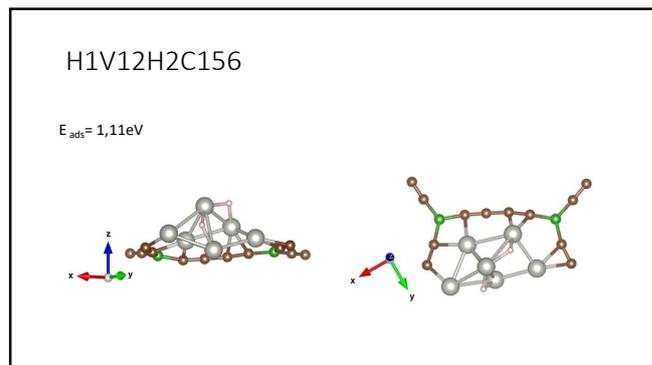
77



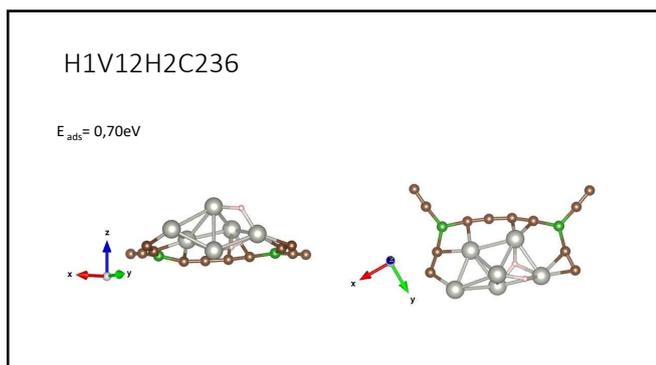
78



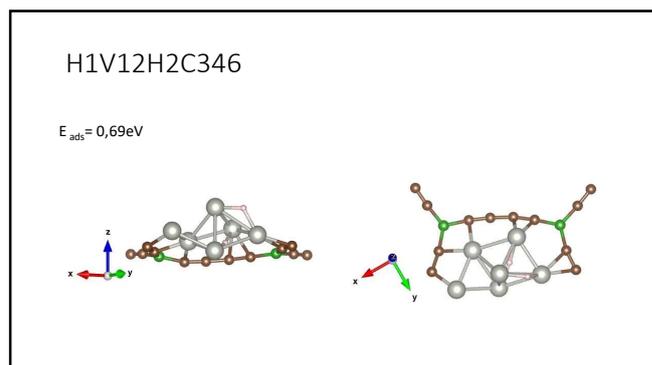
79



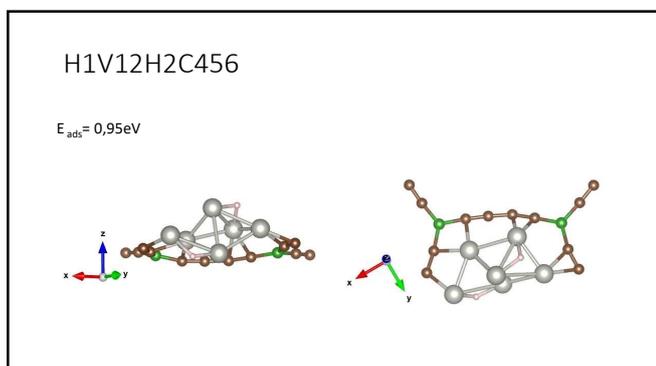
80



81



82



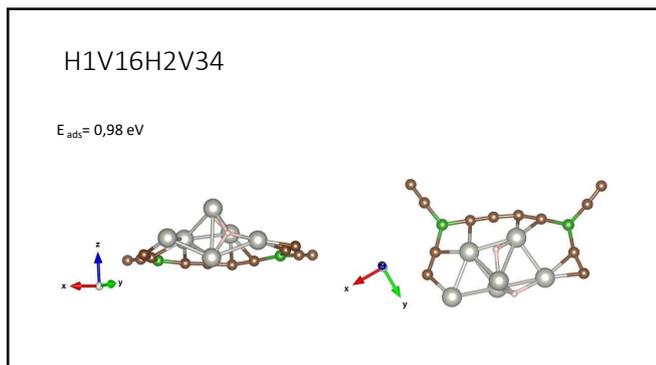
83

Todas las combinaciones del sistema con un hidrógeno entre los vértices 1 y 6

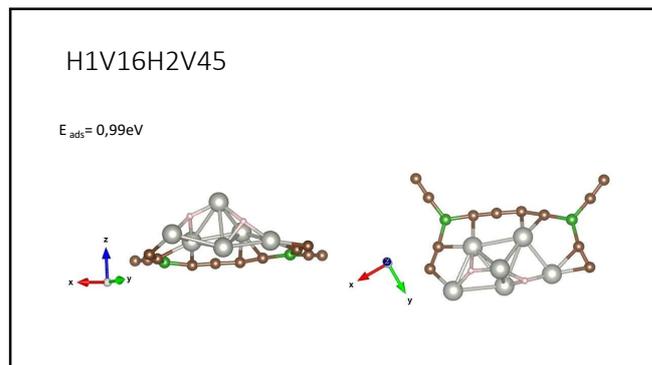
**H1V15H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 1 y 6 y el otro puede estar entre dos vértices(Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices(Cijk)

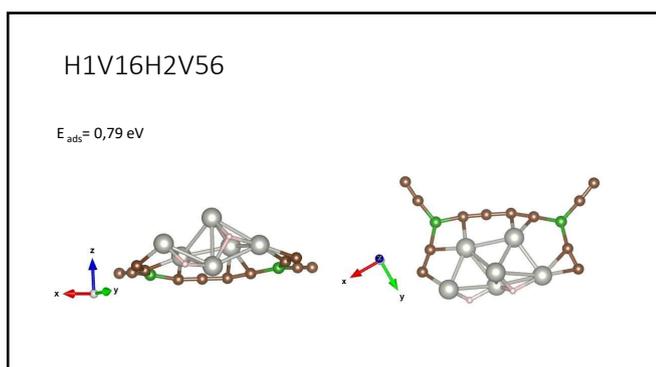
84



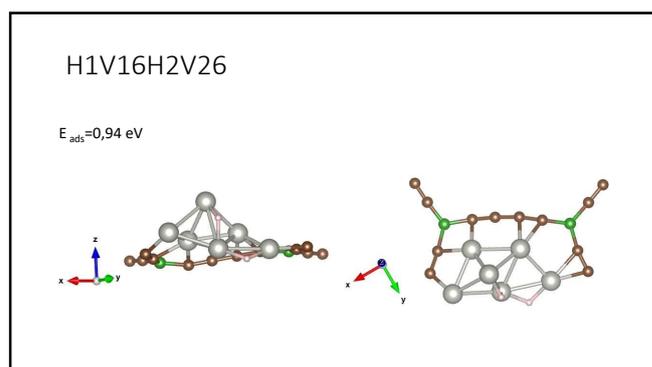
85



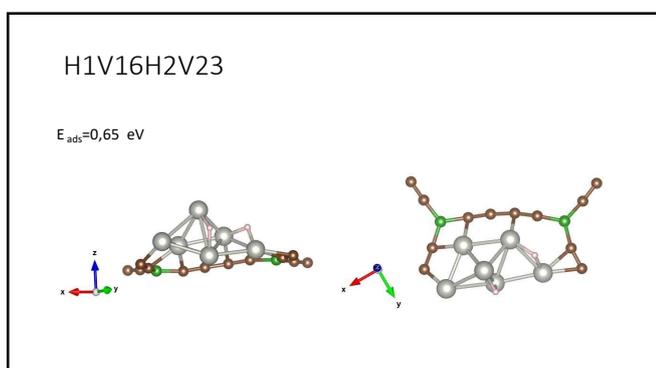
86



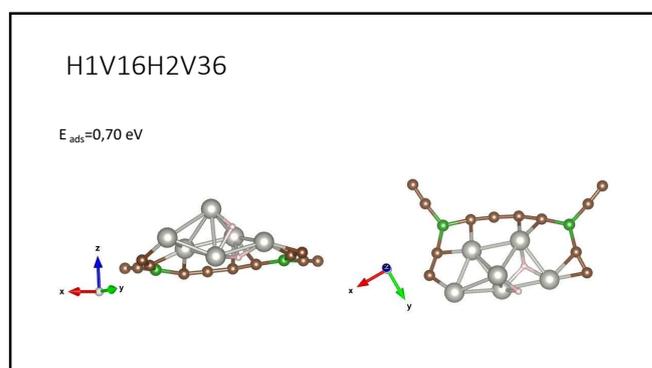
87



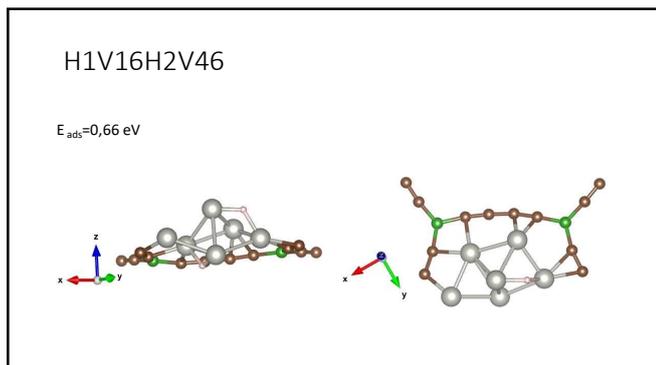
88



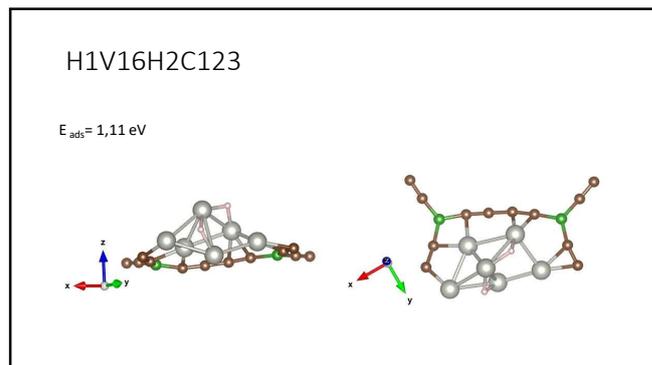
89



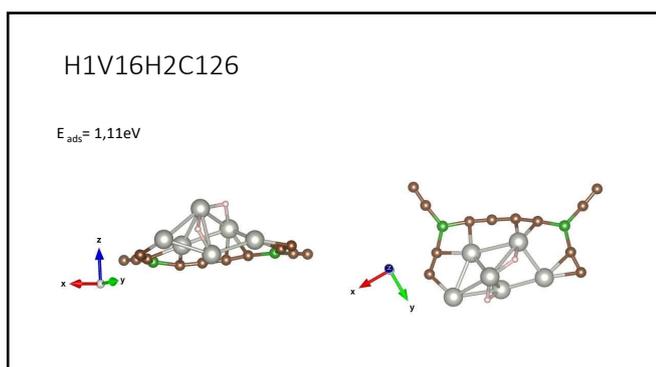
90



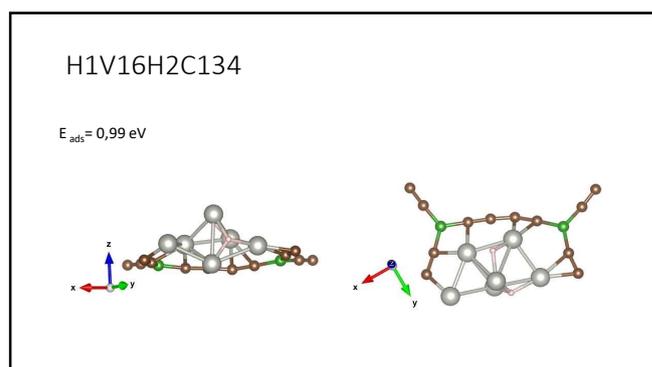
91



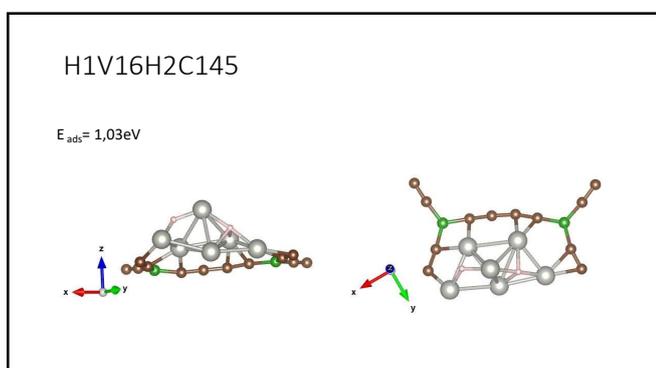
92



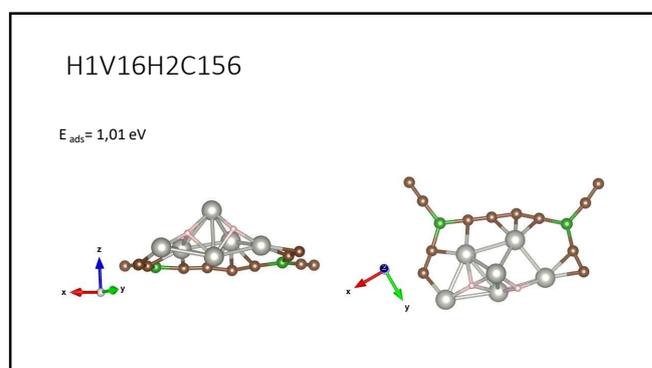
93



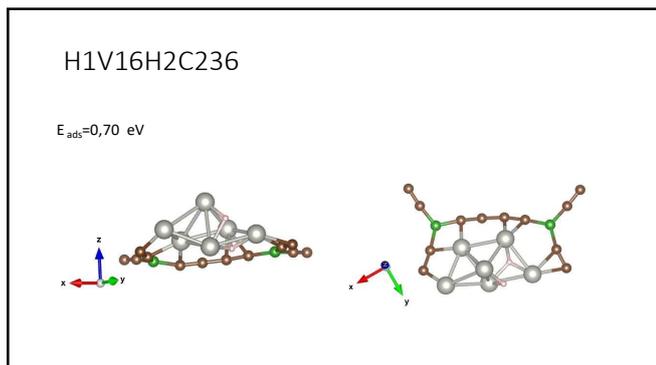
94



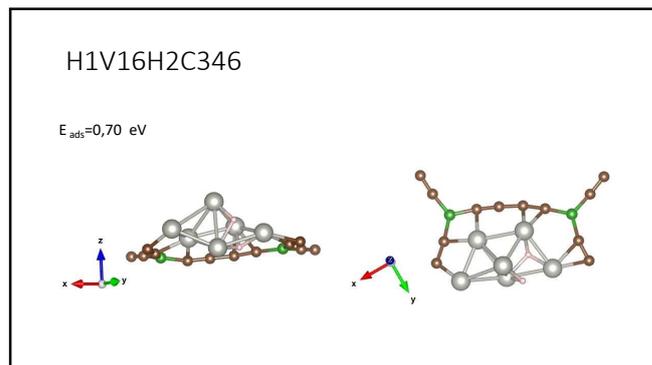
95



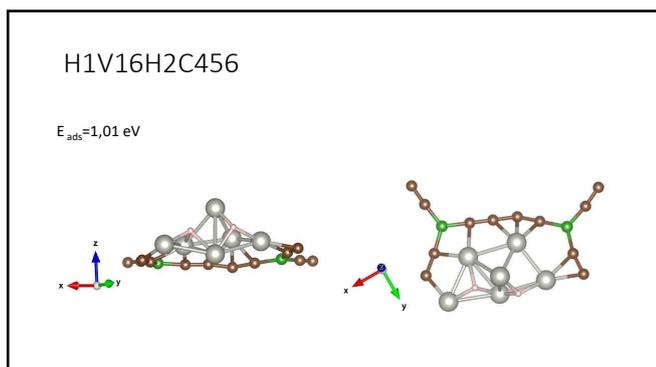
96



97



98



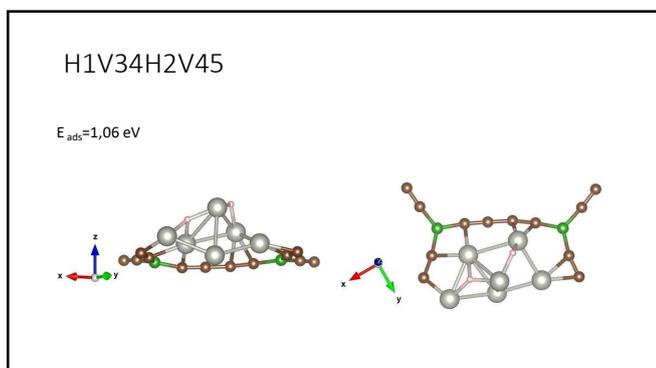
99

Todas las combinaciones del sistema con un hidrógeno entre los vértices 3 y 4

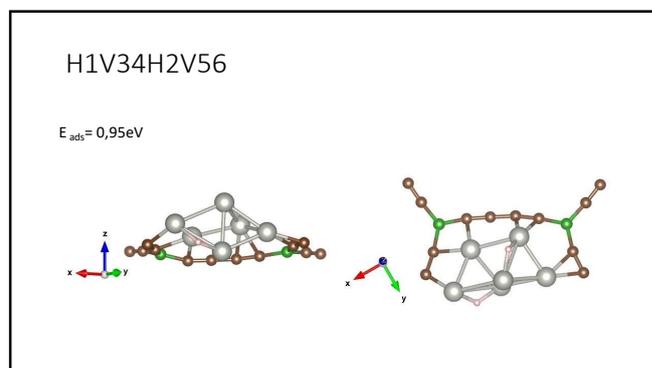
**H1V34H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 3 y 4 y el otro puede estar entre dos vértices(Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices(Cijk)

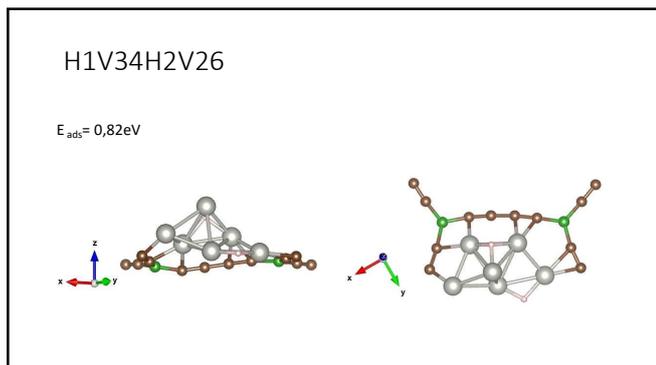
100



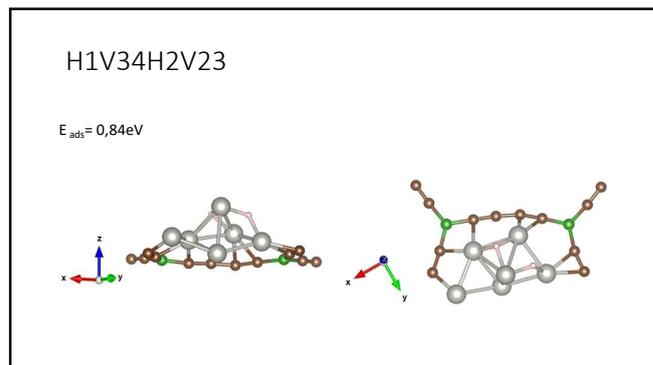
101



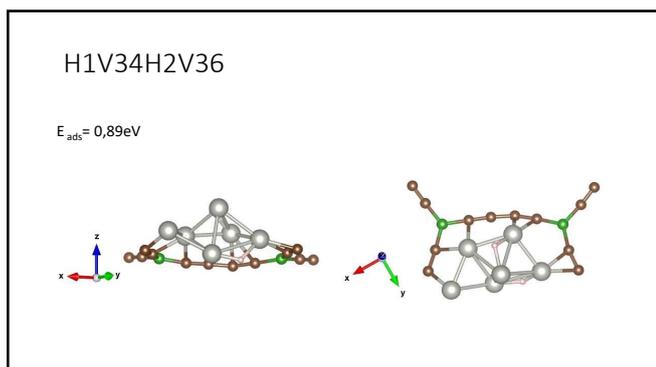
102



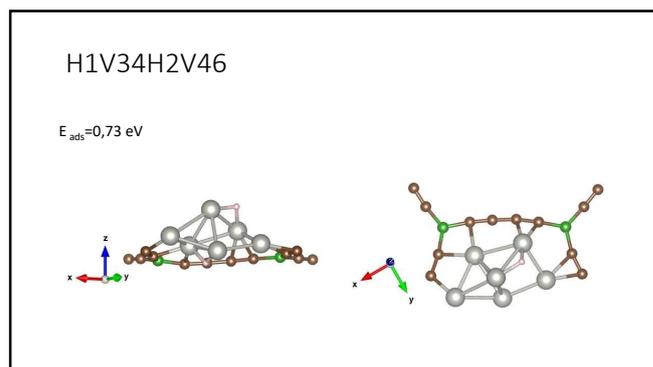
103



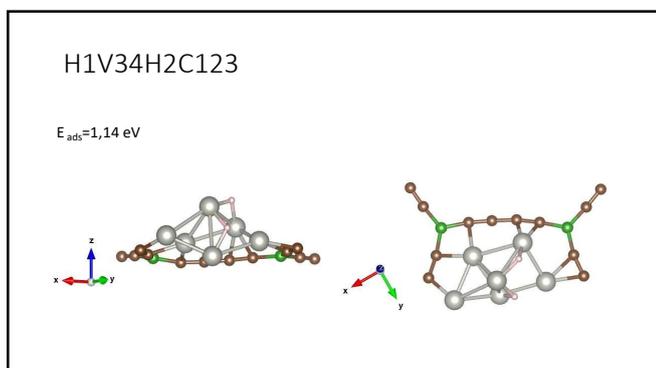
104



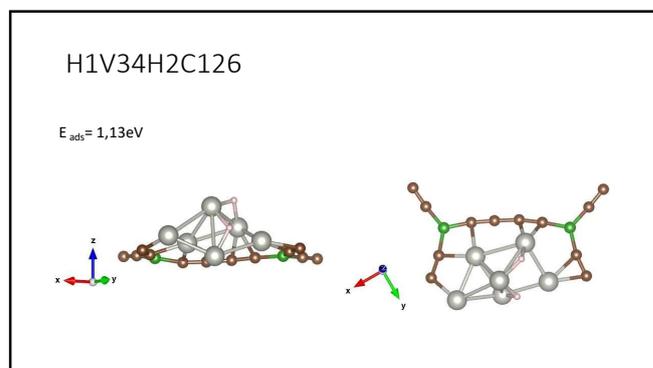
105



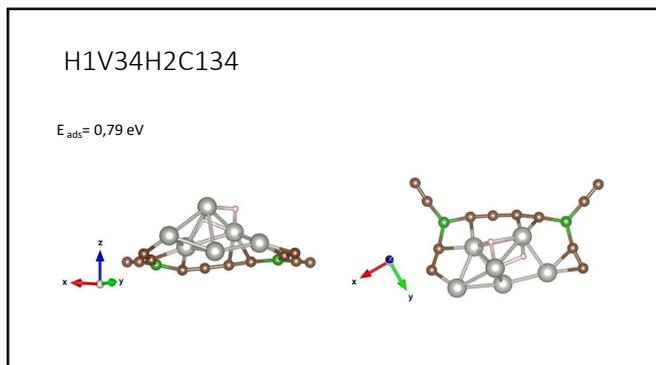
106



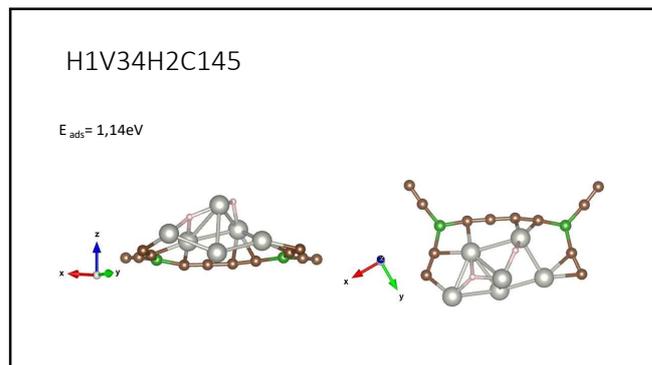
107



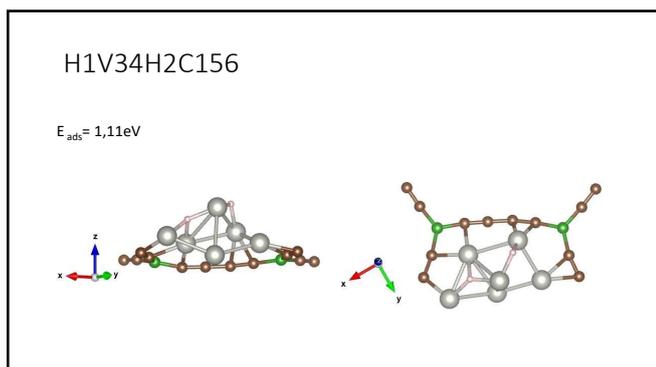
108



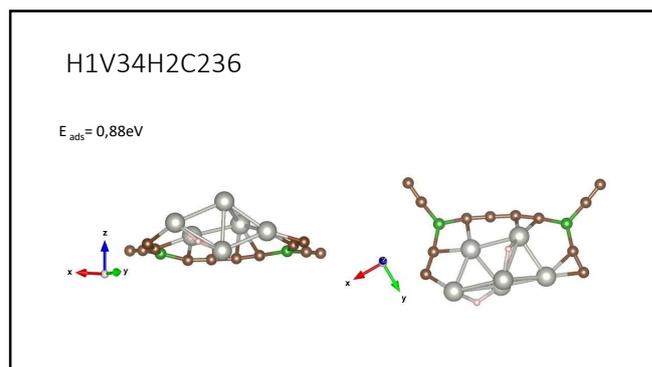
109



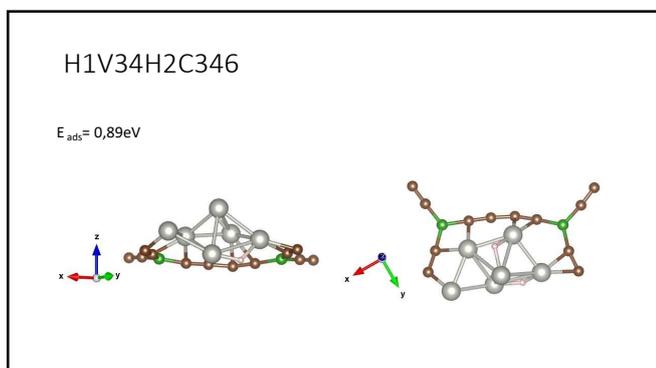
110



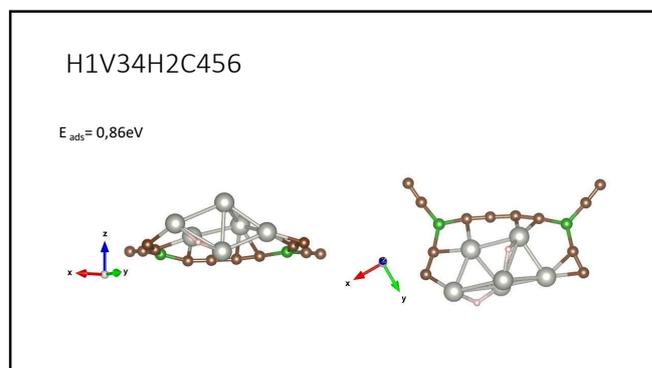
111



112



113



114

Todas las combinaciones del sistema con un hidrógeno entre los vértices 4 y 5

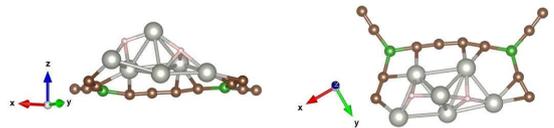
H1V45H2X

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 4 y 5 y el otro puede estar entre dos vértices(Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices(Cijk)

115

H1V45H2V56

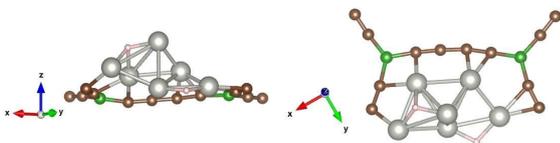
$E_{ads} = 1,03\text{eV}$



116

H1V45H2V26

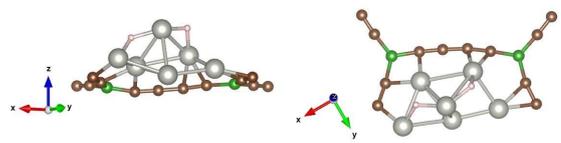
$E_{ads} = 1,04\text{ eV}$



117

H1V45H2V23

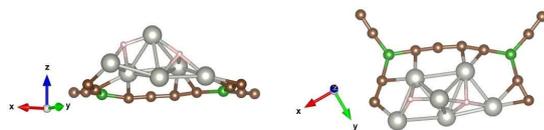
$E_{ads} = 1,17\text{ eV}$



118

H1V45H2V36

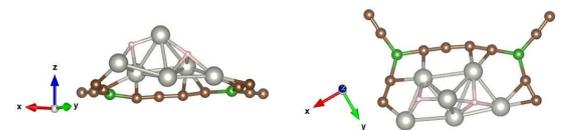
$E_{ads} = 0,80\text{ eV}$



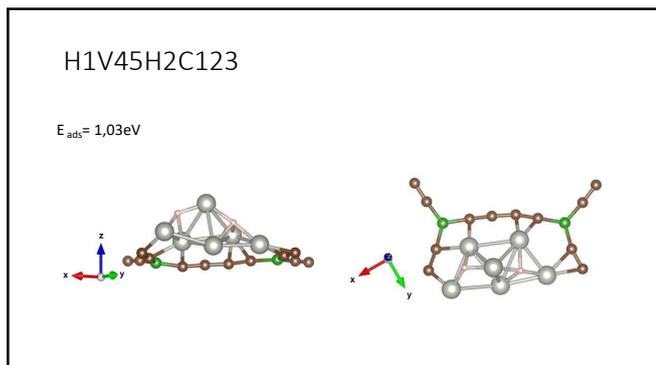
119

H1V45H2V46

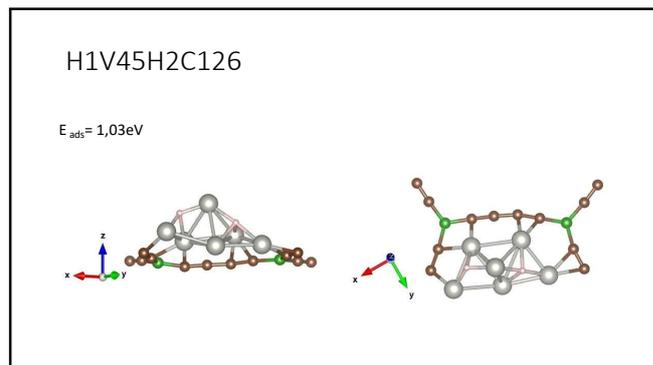
$E_{ads} = 0,80\text{ eV}$



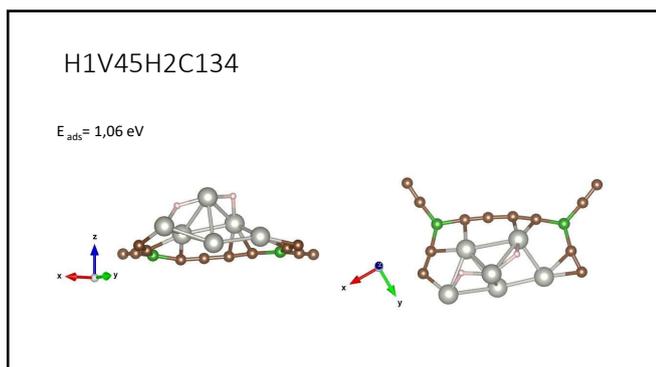
120



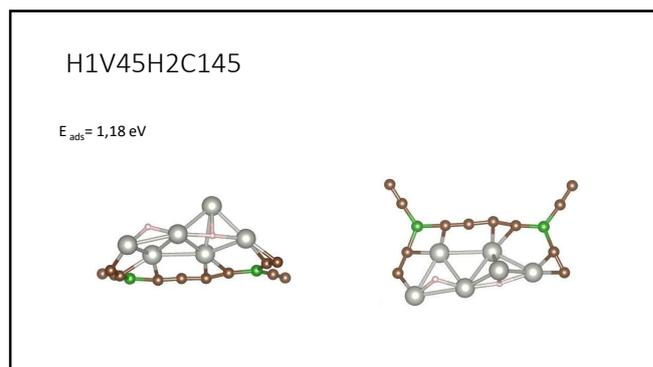
121



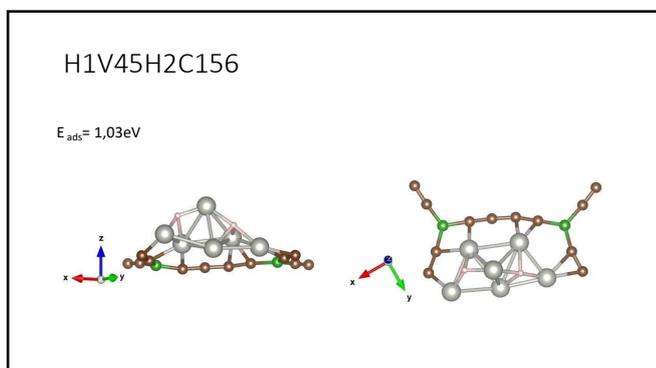
122



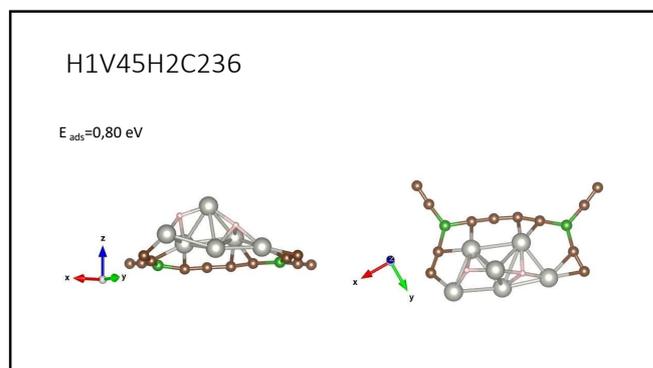
123



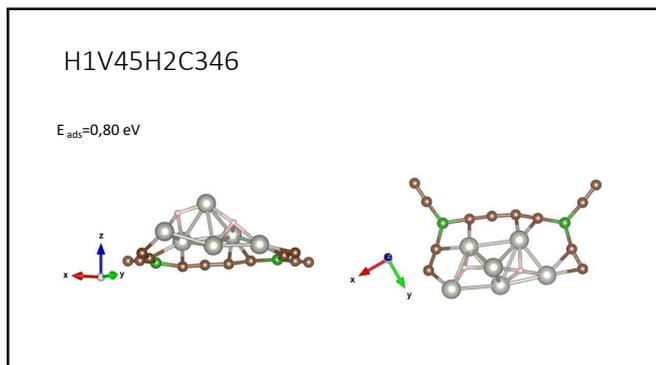
124



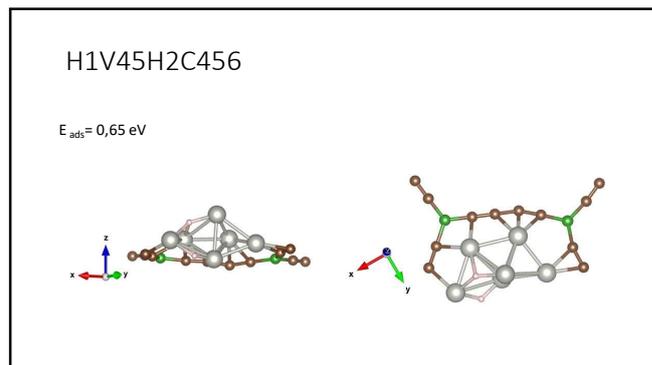
125



126



127



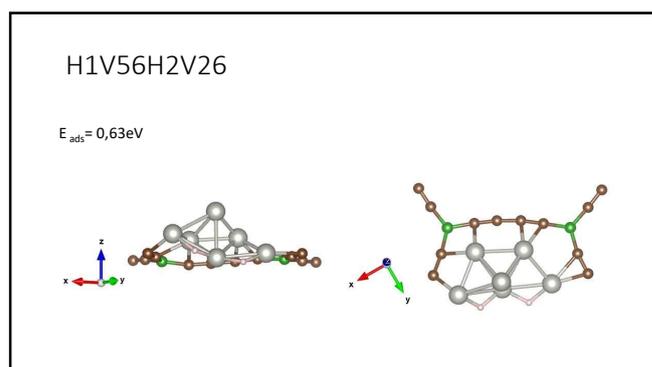
128

Todas las combinaciones del sistema con un hidrógeno entre los vértices 5 y 6

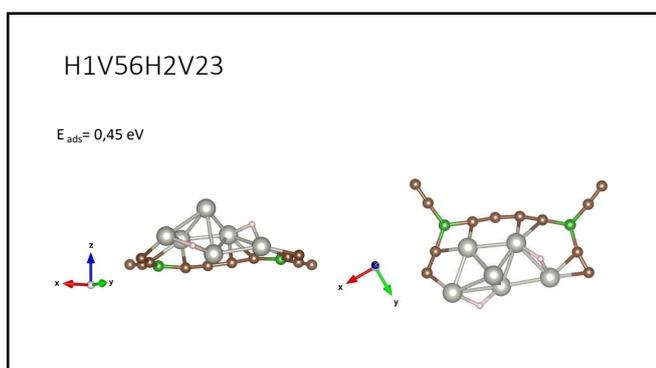
**H1V56H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 5 y 6 y el otro puede estar entre dos vértices (Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices (Cijk)

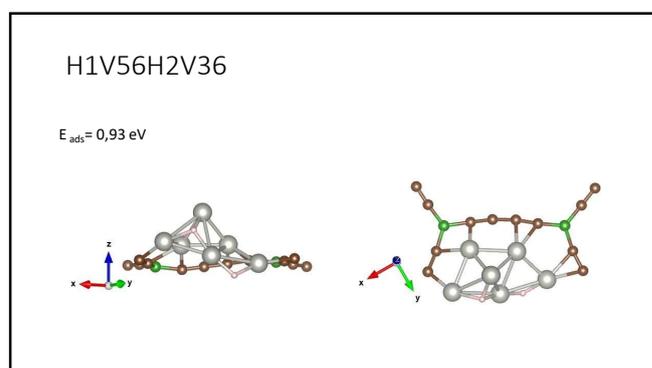
129



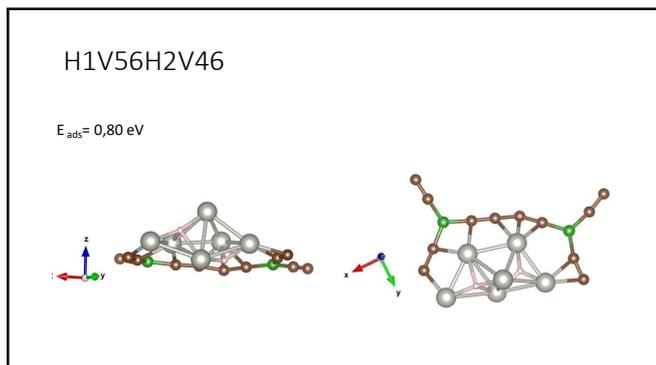
130



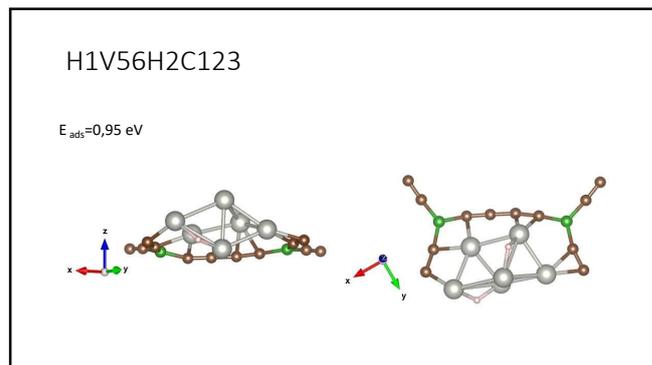
131



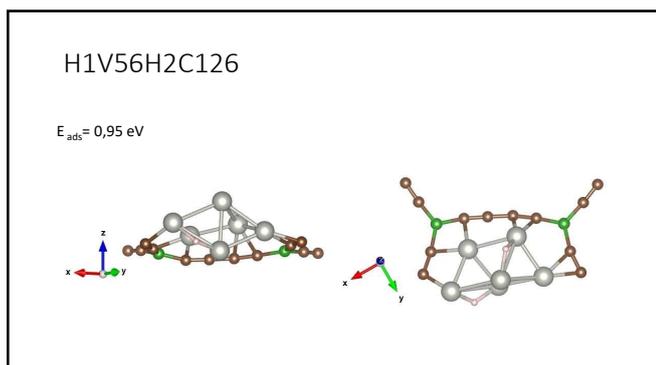
132



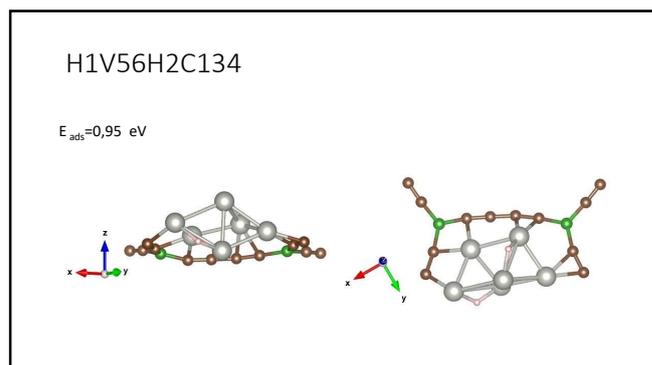
133



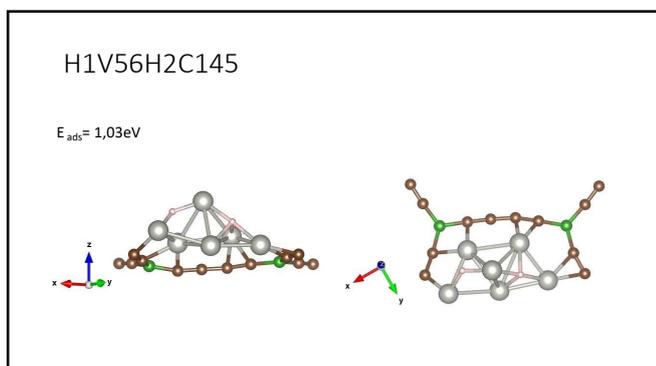
134



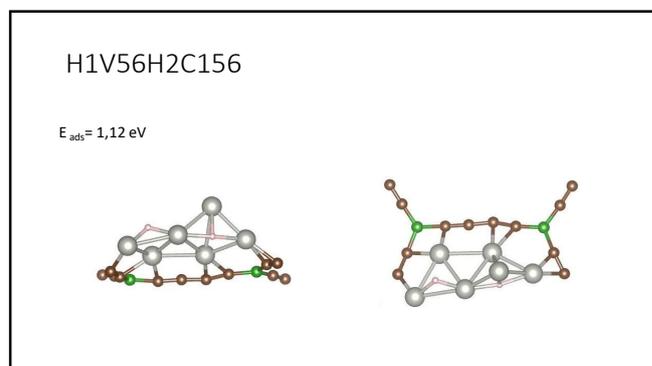
135



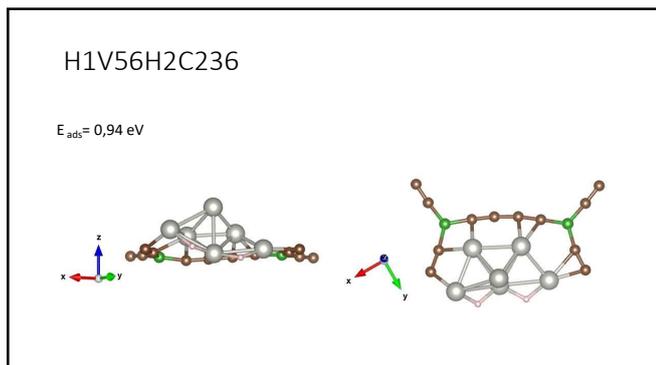
136



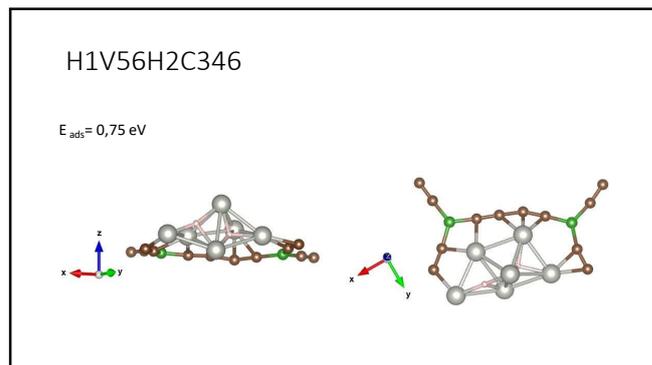
137



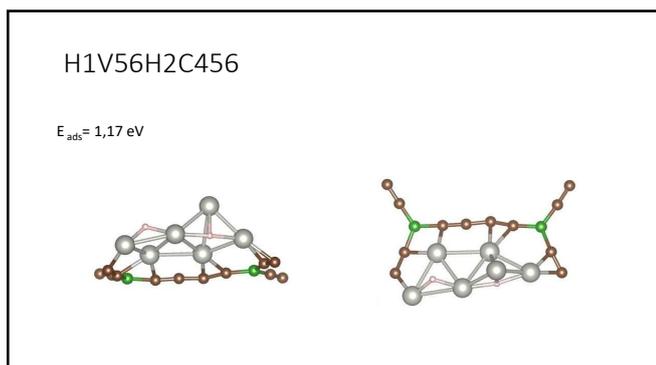
138



139



140



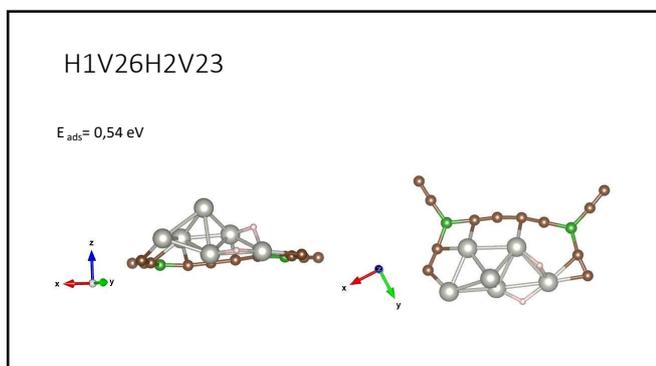
141

Todas las combinaciones del sistema con un hidrógeno entre los vértices 2 y 6

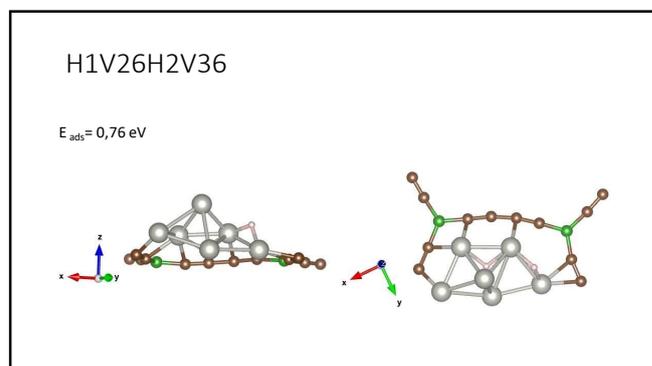
**H1V26H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 2 y 6 y el otro puede estar entre dos vértices (Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices (Cijk)

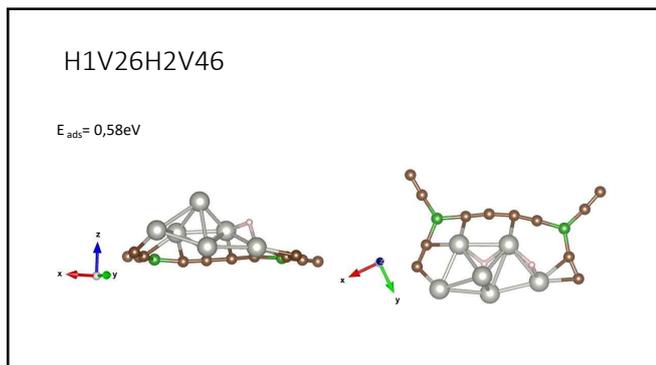
142



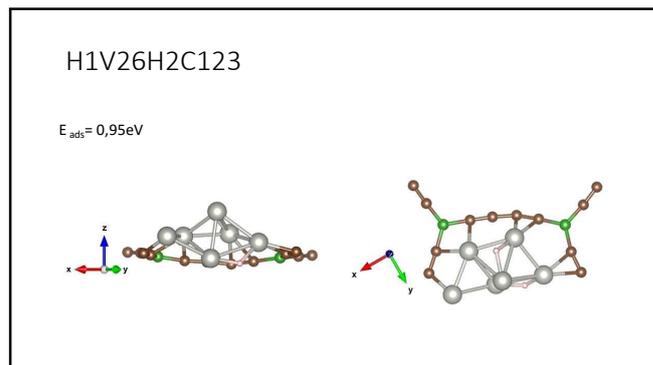
143



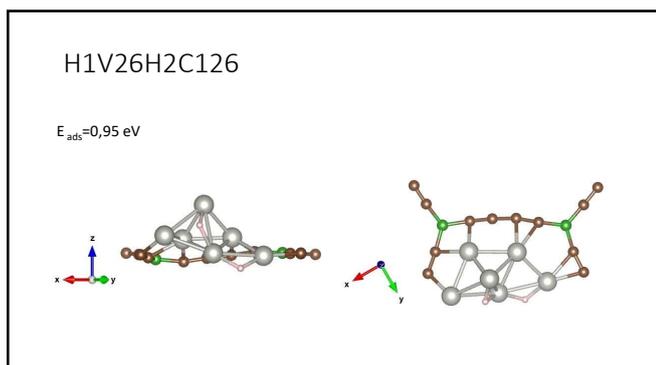
144



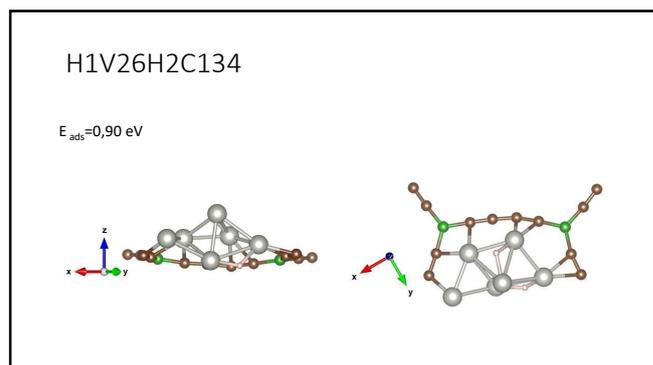
145



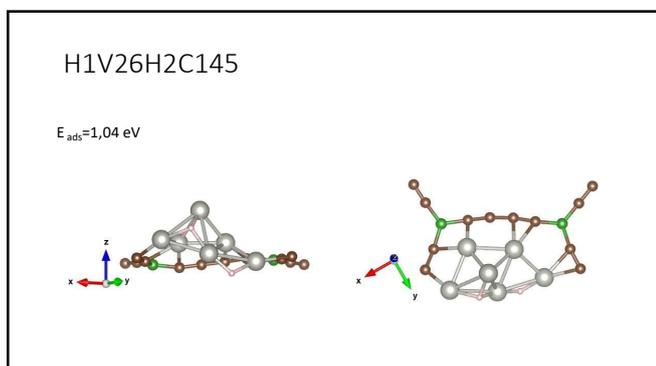
146



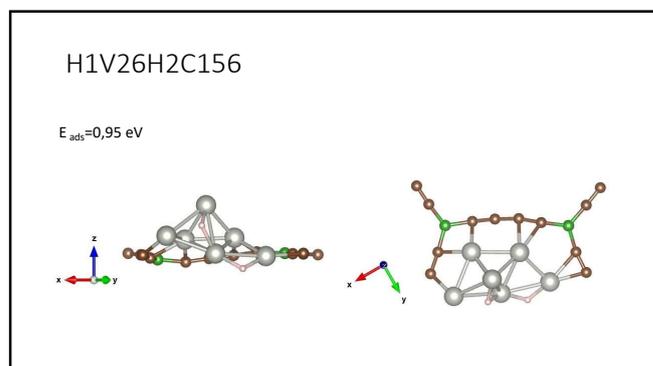
147



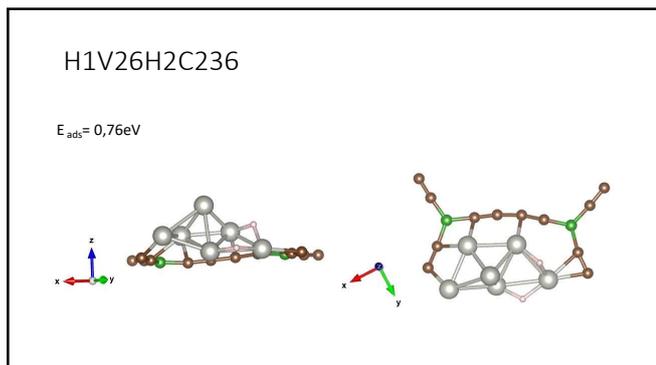
148



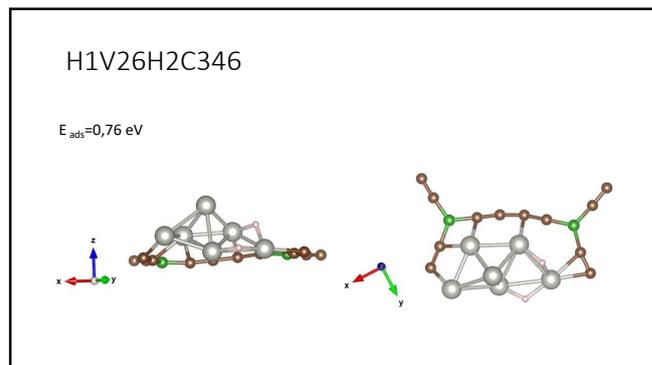
149



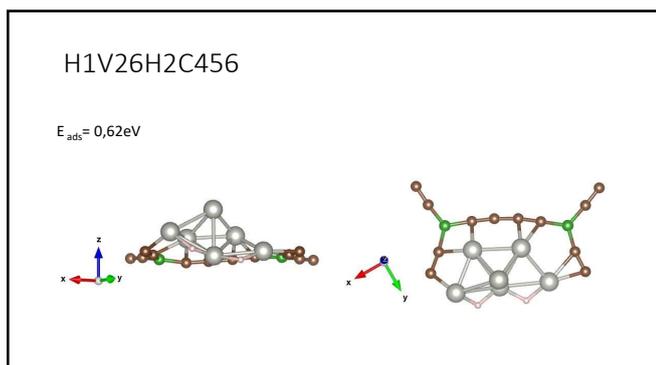
150



151



152



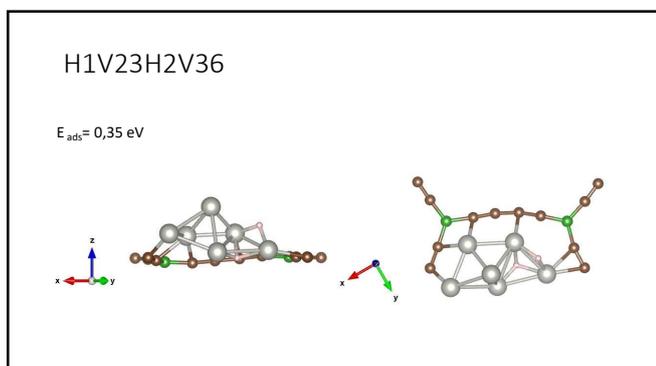
153

Todas las combinaciones del sistema con un hidrógeno entre los vértices 2 y 3

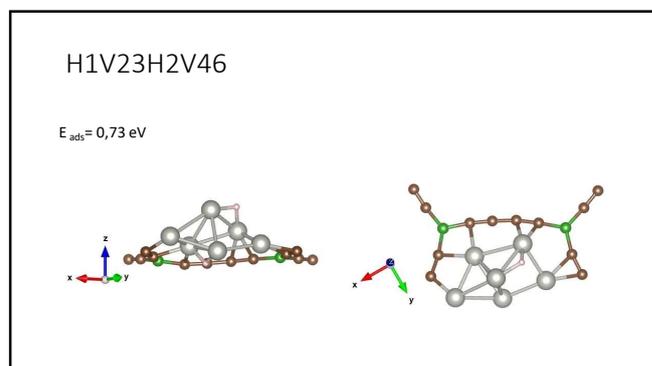
**H1V23H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 2 y 3 y el otro puede estar entre dos vértices (Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices (Cijk)

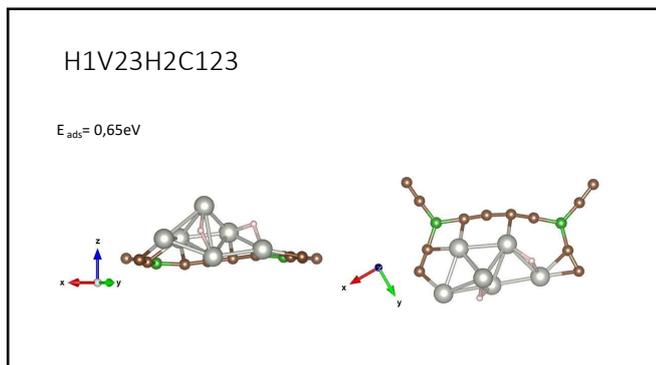
154



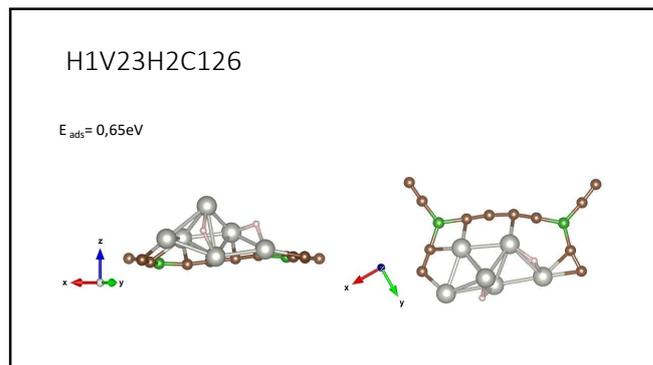
155



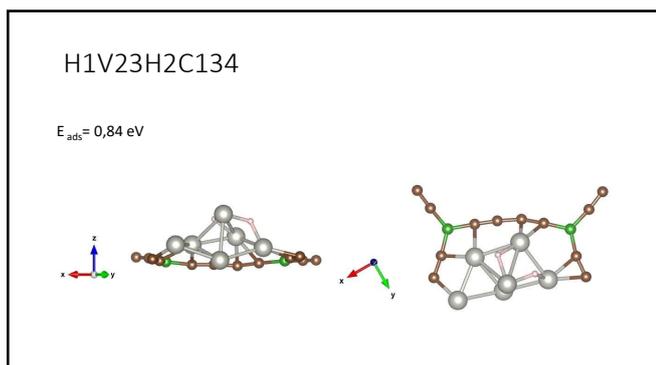
156



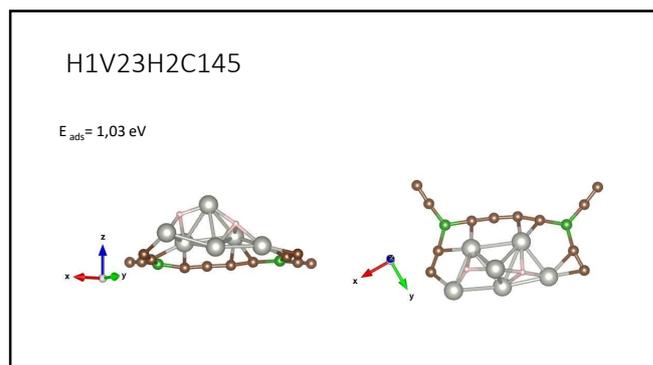
157



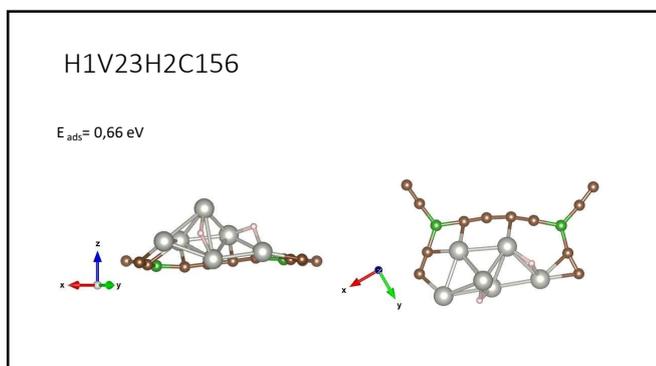
158



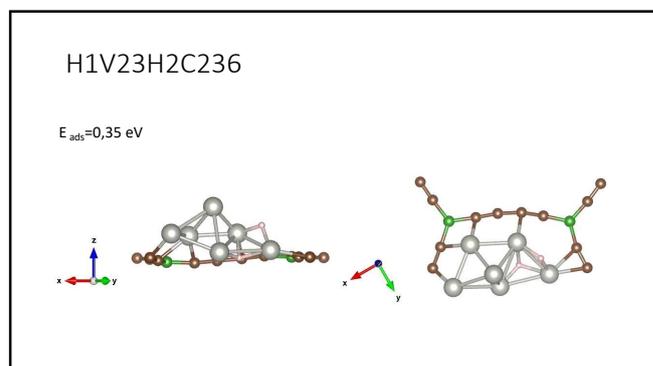
159



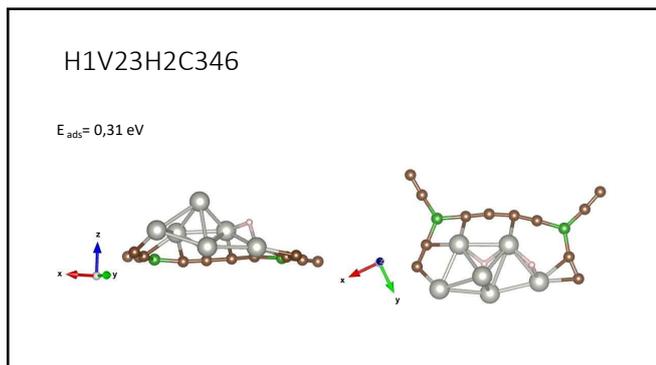
160



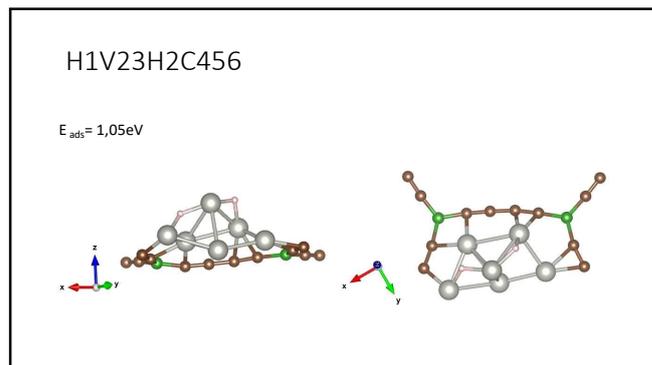
161



162



163



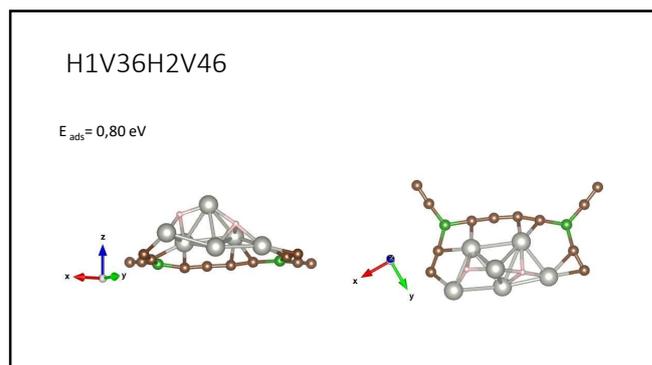
164

Todas las combinaciones del sistema con un hidrógeno entre los vértices 3 y 6

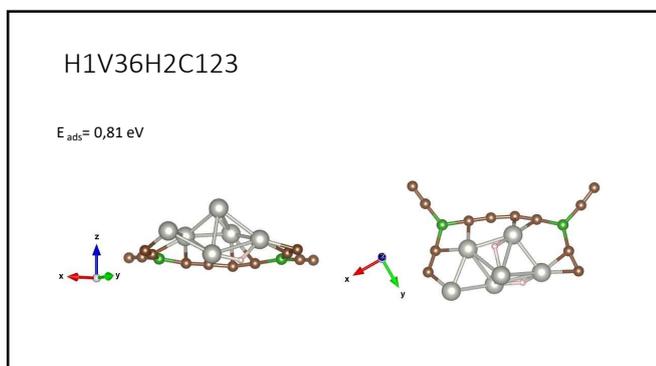
**H1V36H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 3 y 6 y el otro puede estar entre dos vértices (Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices (Cijk)

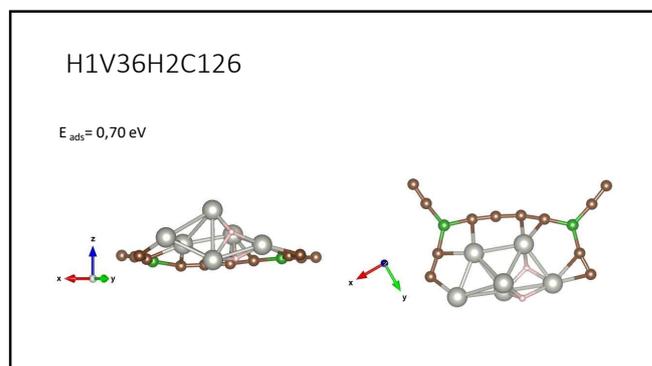
165



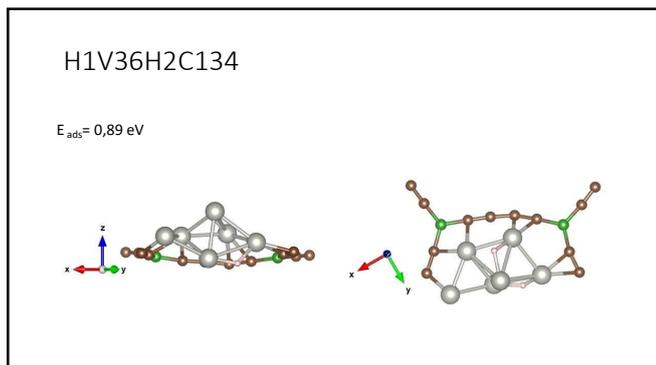
166



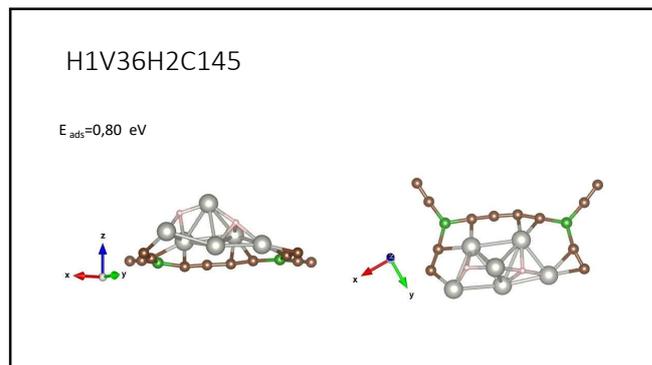
167



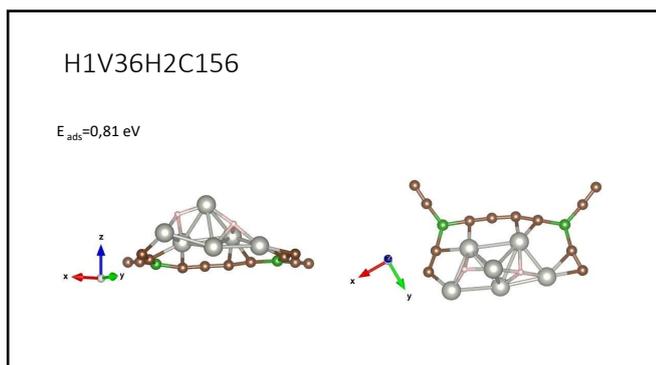
168



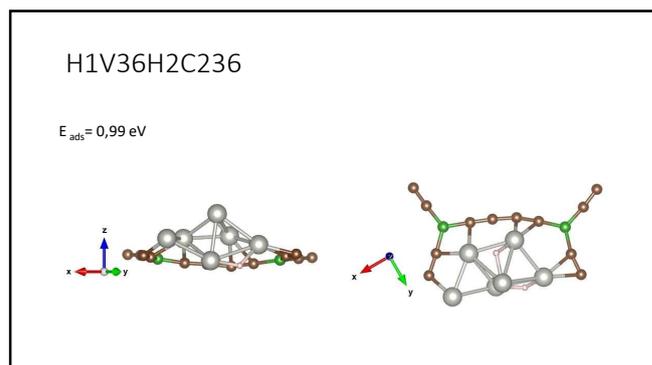
169



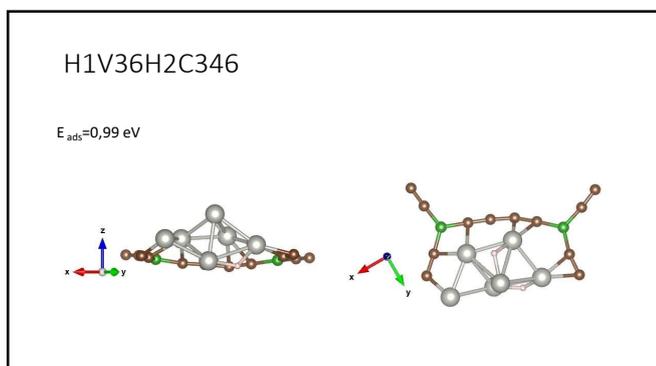
170



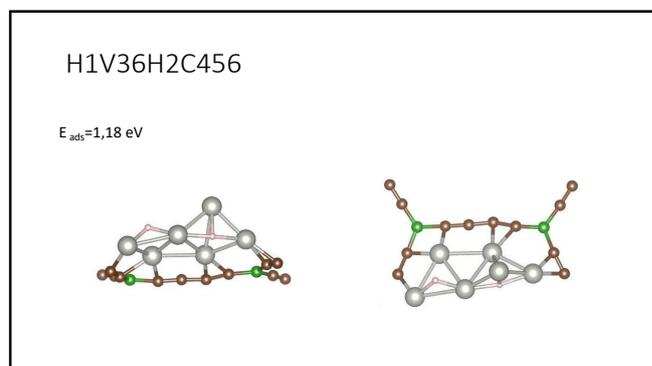
171



172



173



174

Todas las combinaciones del sistema con un hidrógeno entre los vértices 4 y 6

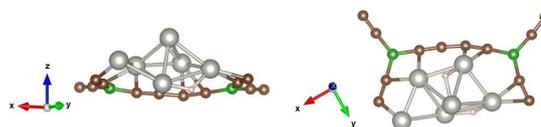
H1V46H2X

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 4 y 6 y el otro puede estar entre dos vértices(Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices(Cijk)

175

H1V46H2C123

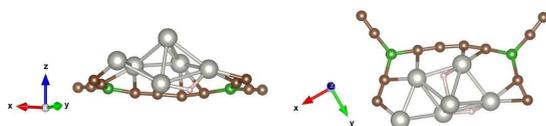
$E_{ads}=0,73$  eV



176

H1V46H2C126

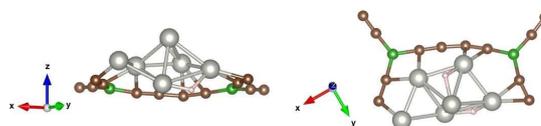
$E_{ads}=0,72$  eV



177

H1V46H2C134

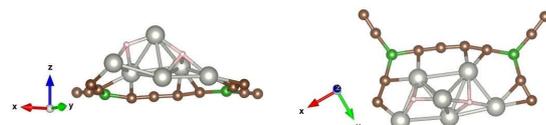
$E_{ads}=0,73$  eV



178

H1V46H2C145

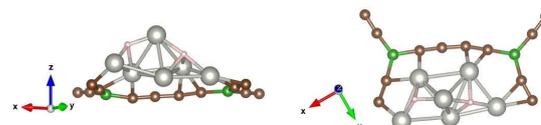
$E_{ads}=0,80$  eV



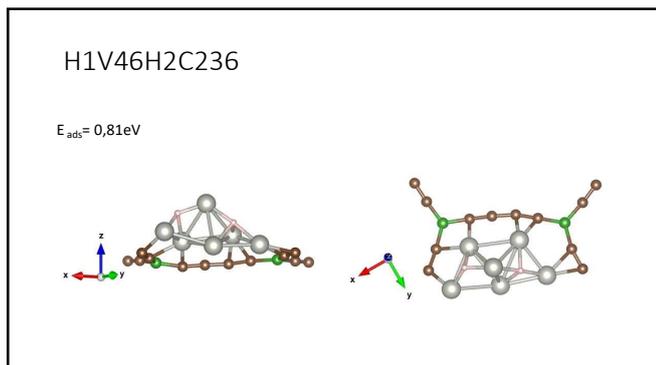
179

H1V46H2C156

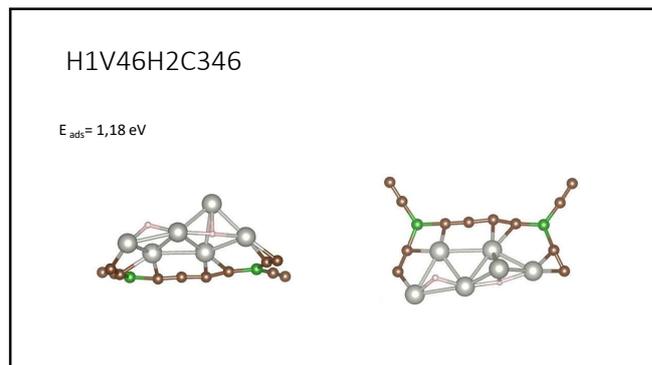
$E_{ads}=0,81$  eV



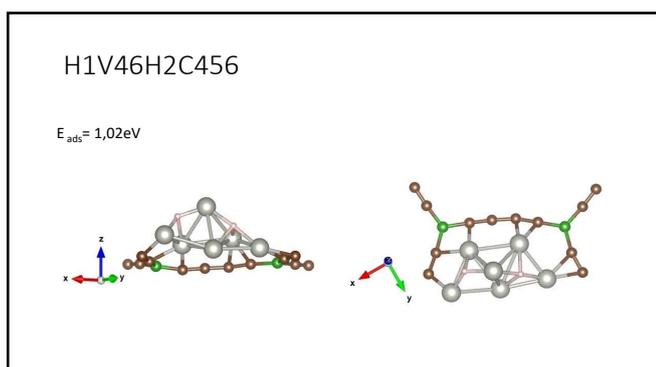
180



181



182



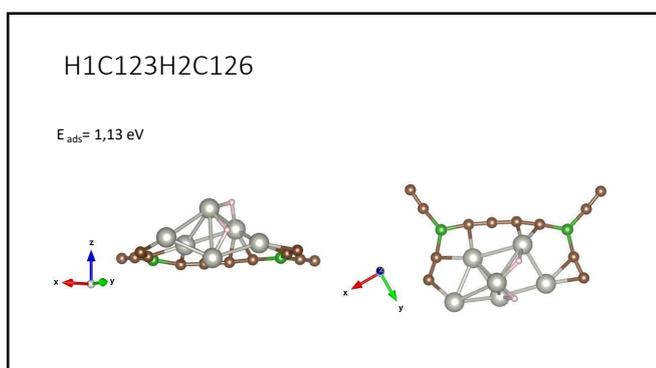
183

Todas las combinaciones del sistema con un hidrógeno entre los vértices 1, 2 y 3

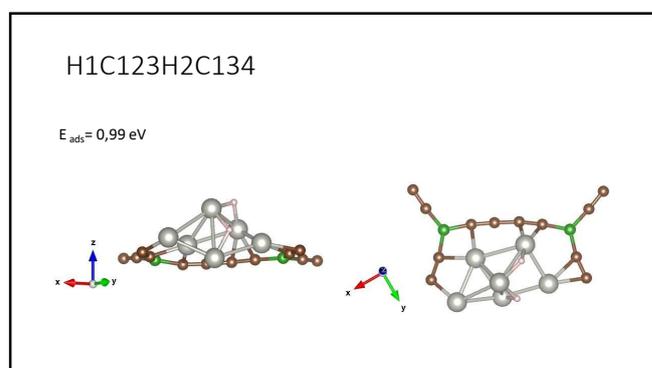
**H1C123H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 1, 2 y 3 y el otro puede estar entre dos vértices(Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices(Cijk)

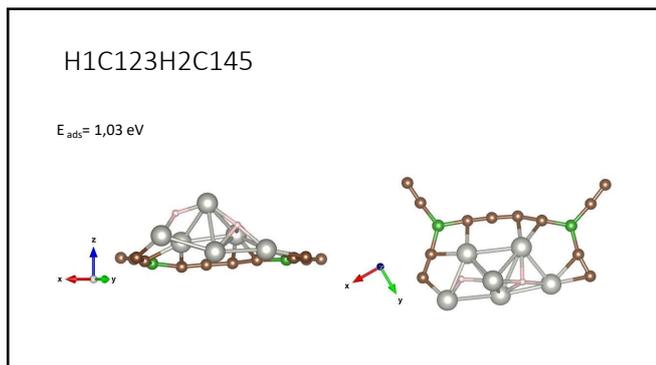
184



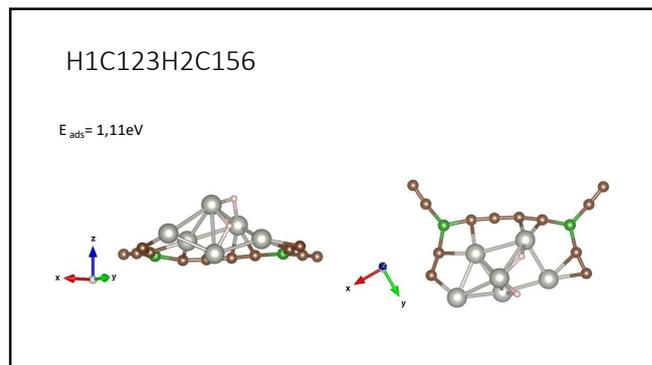
185



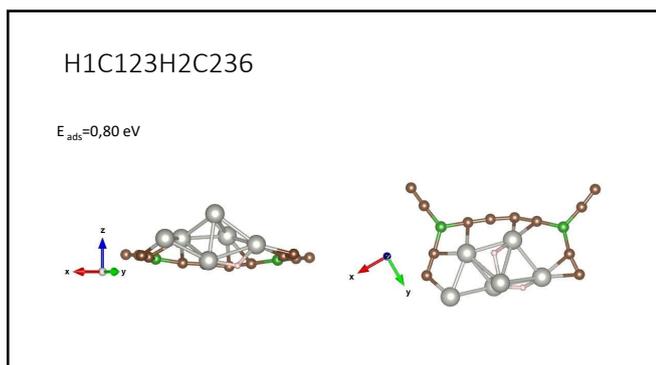
186



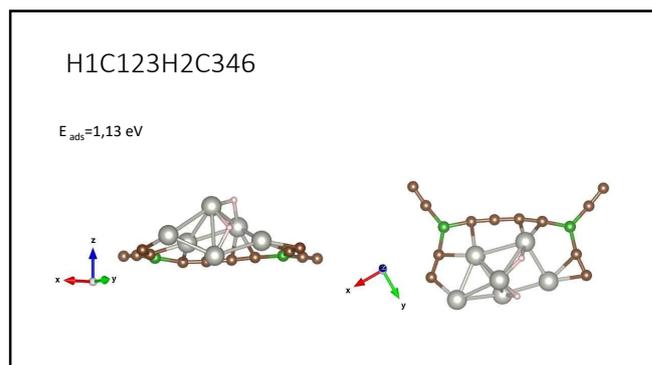
187



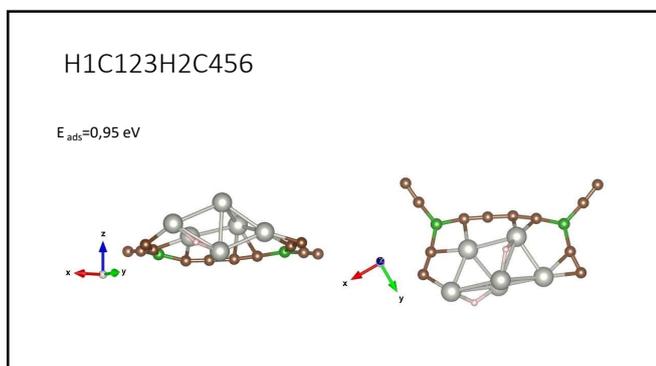
188



189



190



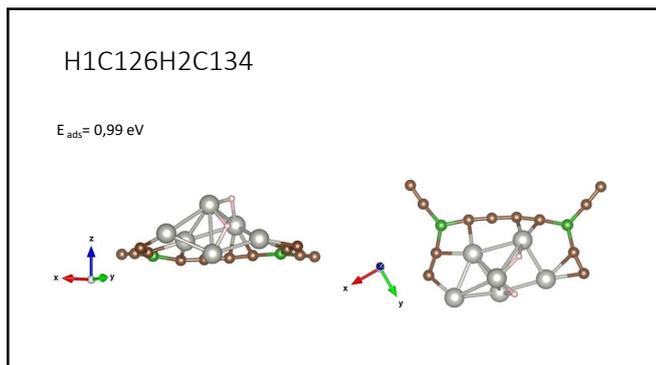
191

Todas las combinaciones del sistema con un hidrógeno entre los vértices 1, 2 y 6

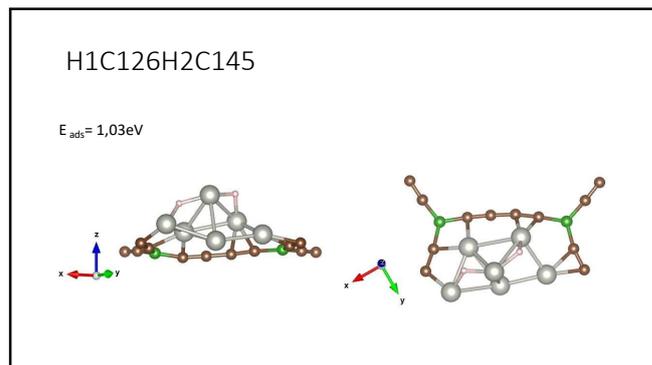
**H1C126H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 1, 2 y 6 y el otro puede estar entre dos vértices (**Vnm**) o en el medio de la cara formada por tres vértices (**Cijk**)

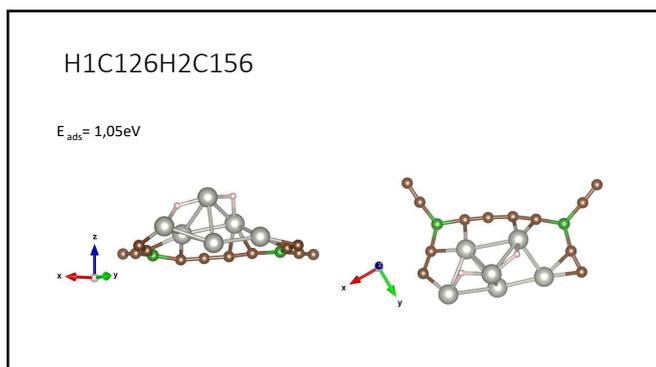
192



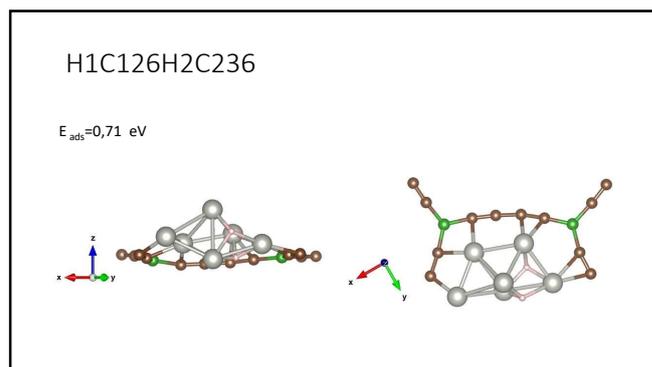
193



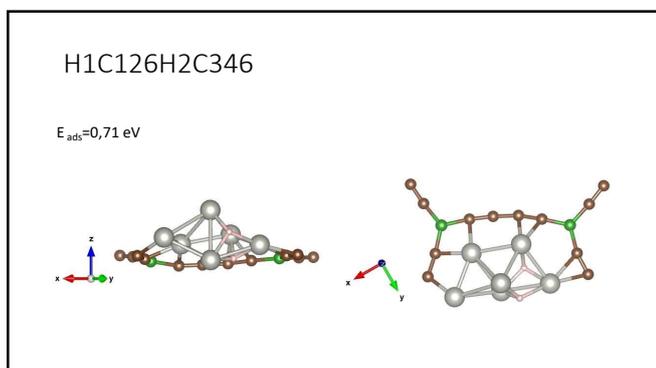
194



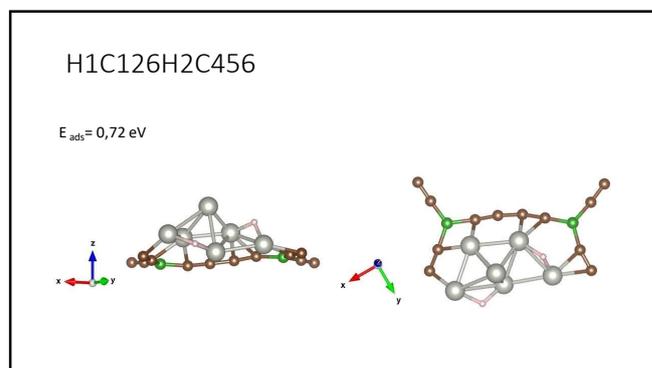
195



196



197



198

Todas las combinaciones del sistema con un hidrógeno entre los vértices 1, 3 y 4

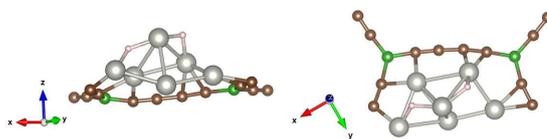
H1V15H2X

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 1, 3 y 4 y el otro puede estar entre dos vértices(Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices(Cijk)

199

H1C134H2C145

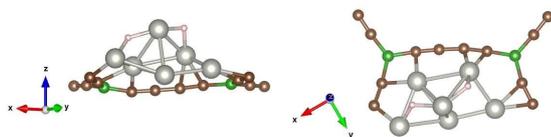
$E_{ads}=1,14$  eV



200

H1C134H2C156

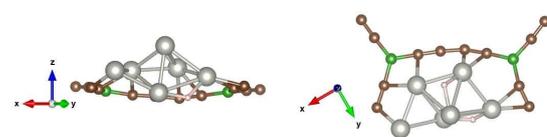
$E_{ads}=1,11$  eV



201

H1C134H2C236

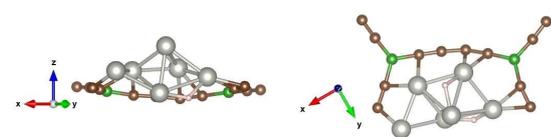
$E_{ads}=0,88$  eV



202

H1C134H2C346

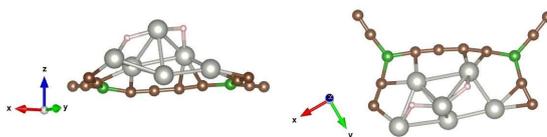
$E_{ads}=0,89$ eV



203

H1C134H2C456

$E_{ads}=1,13$  eV



204

Todas las combinaciones del sistema con un hidrógeno entre los vértices 1,4 y 5

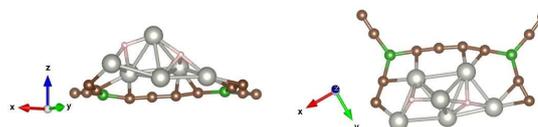
**H1C145H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 1,4 y 5 y el otro puede estar entre dos vértices(Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices(Cijk)

205

H1C145H2C156

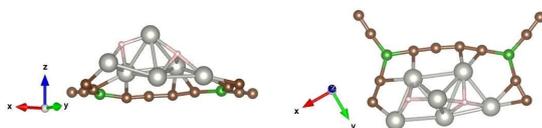
$E_{ads} = 1,03 \text{ eV}$



206

H1C145H2C236

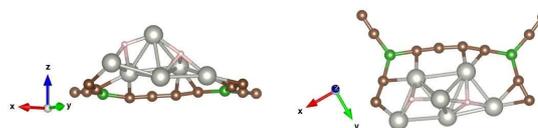
$E_{ads} = 0,80 \text{ eV}$



207

H1C145H2C346

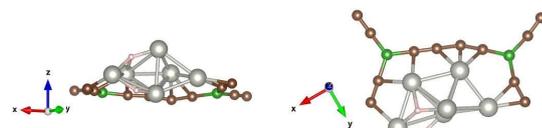
$E_{ads} = 0,80 \text{ eV}$



208

H1C145H2C456

$E_{ads} = 0,65 \text{ eV}$



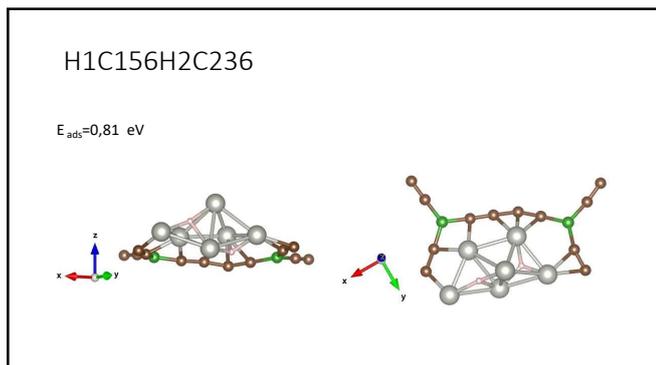
209

Todas las combinaciones del sistema con un hidrógeno entre los vértices 1, 5 y 6

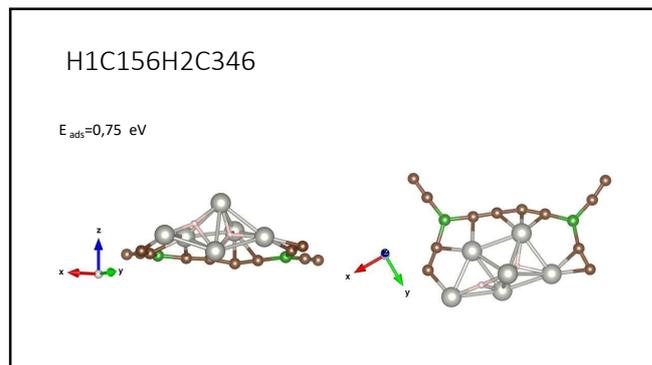
**H1C156H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 1 y 6 y el otro puede estar entre dos vértices(Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices(Cijk)

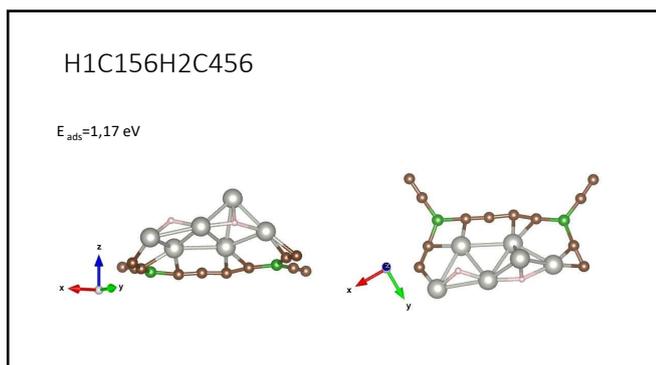
210



211



212



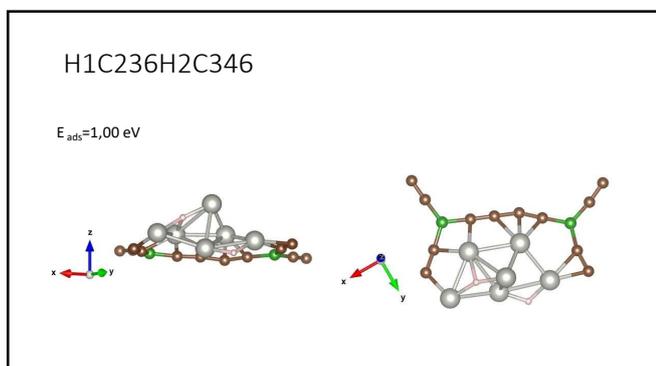
213

Todas las combinaciones del sistema con un hidrógeno entre los vértices 2,3 y 6

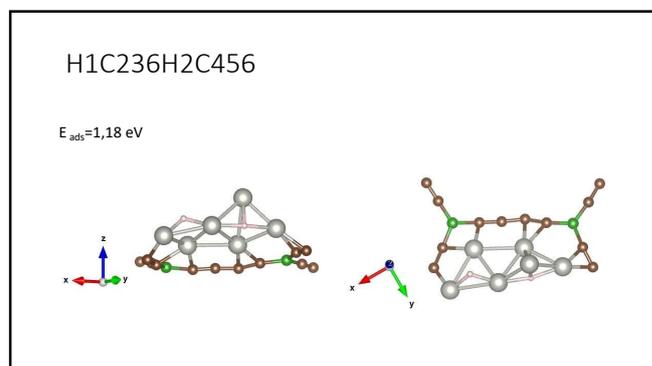
**H1C236H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 1 y 6 y el otro puede estar entre dos vértices(Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices(Cijk)

214



215



216

Todas las combinaciones del sistema con un hidrógeno entre los vértices 3, 4 y 6

**H1C346H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 1 y 6 y el otro puede estar entre dos vértices(Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices(Cijk)

217

H1C346H2C456

$E_{ads} = 1,18 \text{ eV}$



218

Todas las combinaciones del sistema con 2 moléculas de hidrógeno

**H7XH8Y**

219

Todas las combinaciones del sistema con dos moléculas de hidrógeno entre los vértices 1 y 2

2

**H3V12H2X**

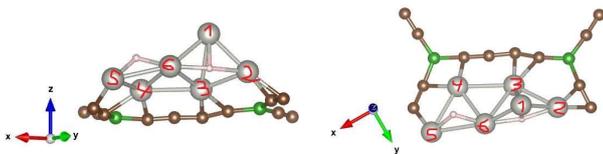
El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 1 y 2 y el otro puede estar entre dos vértices(Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices(Cijk)

220

Con una sola molécula de hidrógeno disociado el sistema quedaba de esta forma.

$E_{ads} = 1,18 \text{ eV}$

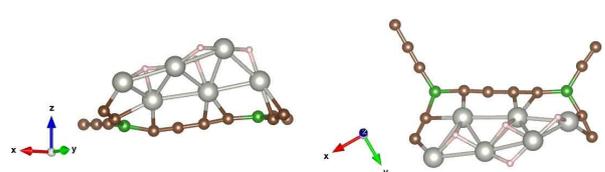
- $d(\text{Pd-H1}) = 1,78, 1,89 \text{ y } 1,92 \text{ \AA}$
- $d(\text{Pd-H2}) = 1,75 \text{ y } 1,73 \text{ \AA}$



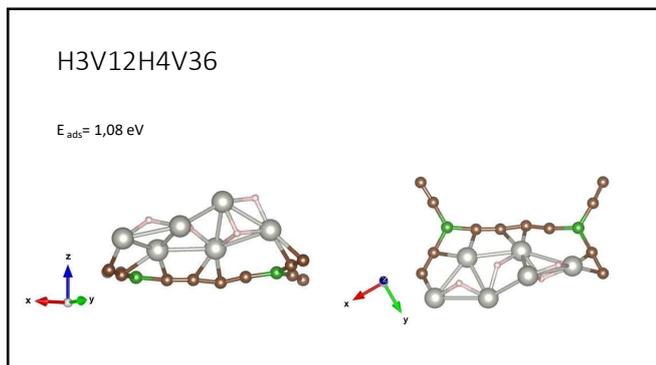
221

H3V12H4V13

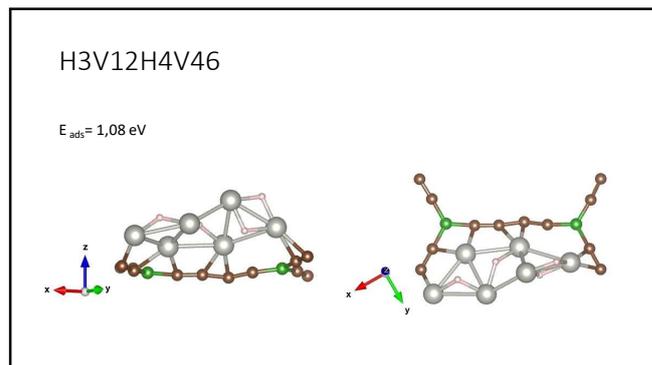
$E_{ads} = 1,165 \text{ eV}$



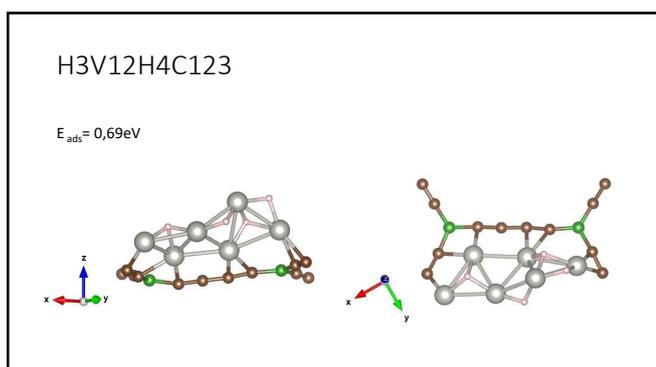
222



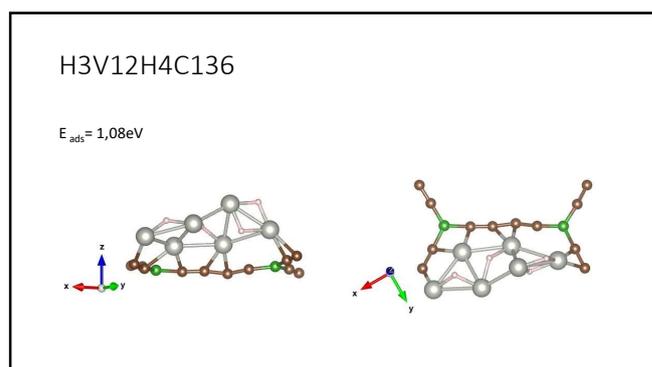
223



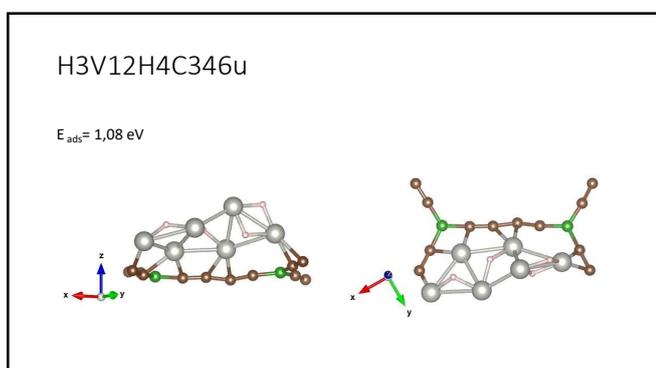
224



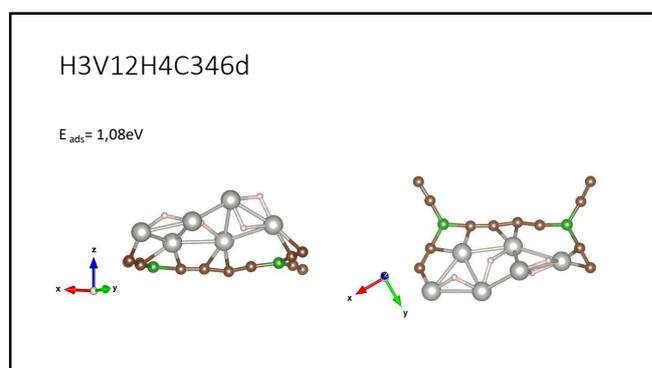
225



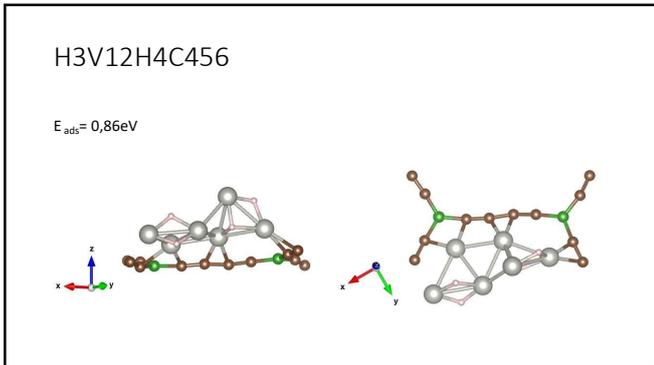
226



227



228



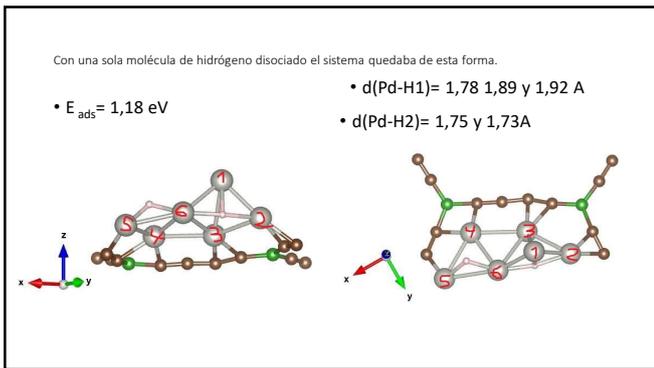
229

Todas las combinaciones del sistema con dos moléculas de hidrógeno entre los vértices 1 y 3

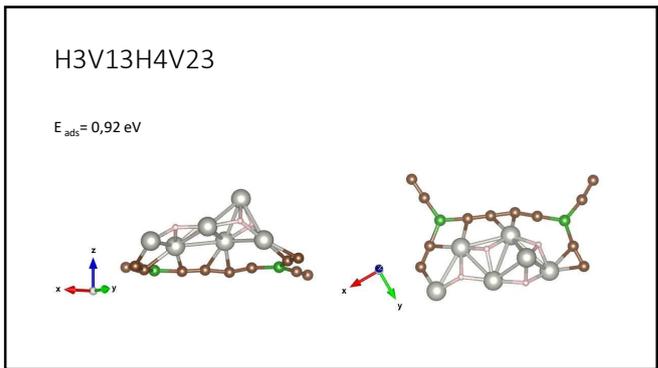
**H3V13H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 1 y 3 y el otro puede estar entre dos vértices (Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices (Cijk)

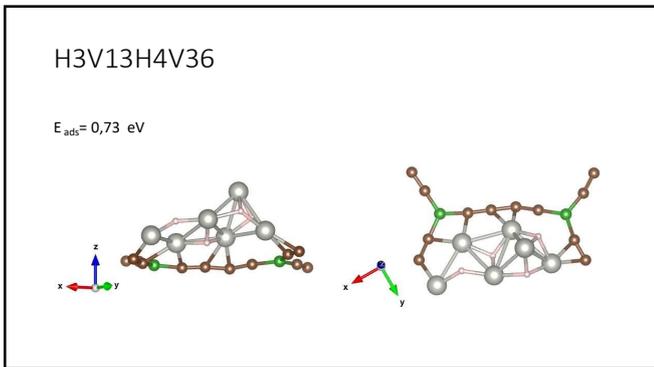
230



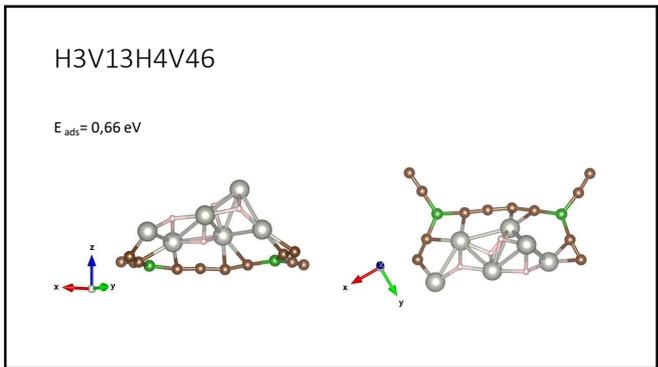
231



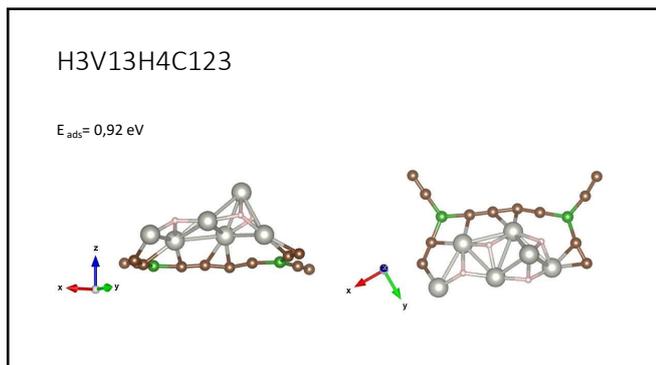
232



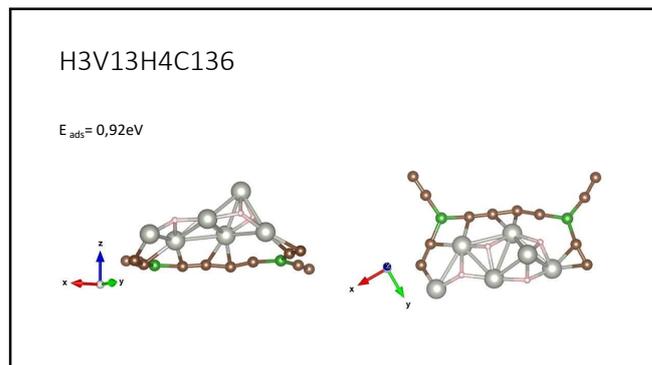
233



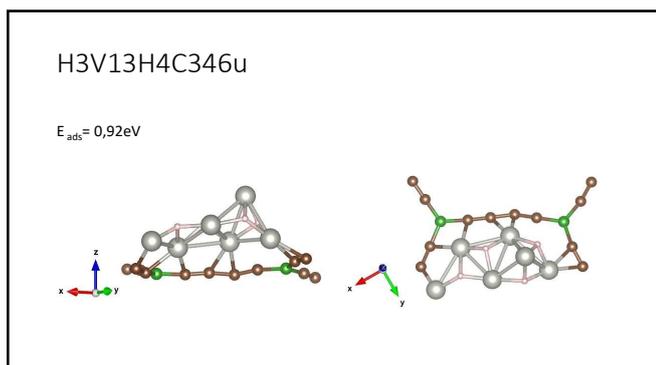
234



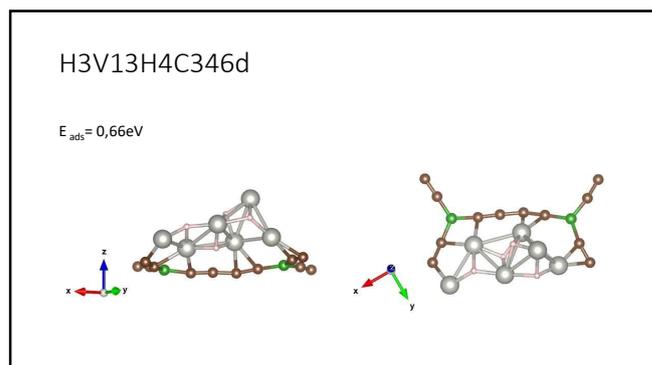
235



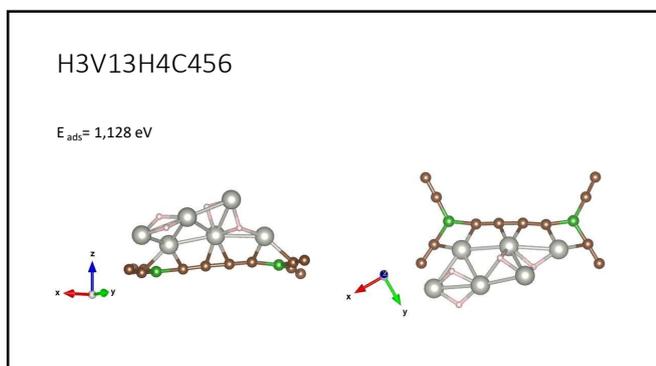
236



237



238



239

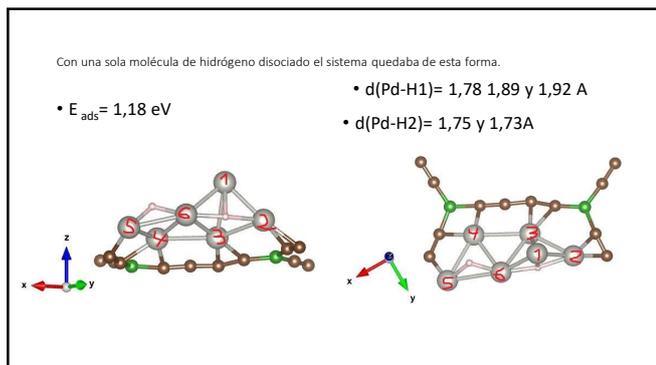
Todas las combinaciones del sistema con dos moléculas de hidrógeno entre los vértices 2 y 3

3

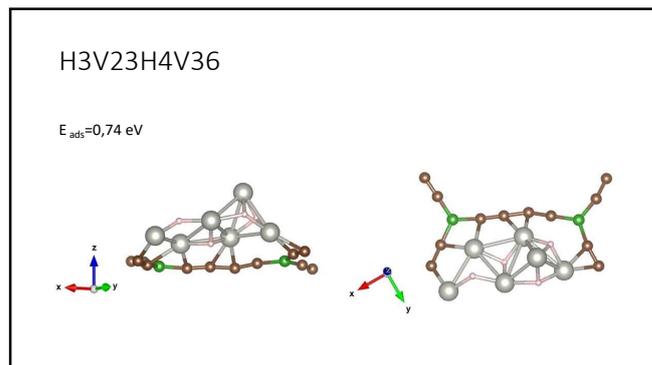
**H3V23H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 2 y 3 y el otro puede estar entre dos vértices (Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices (Cijk)

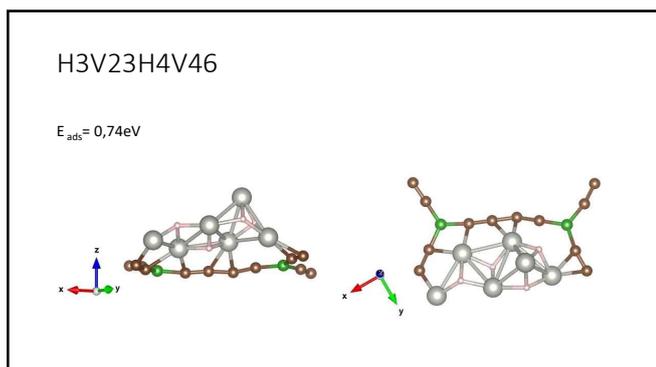
240



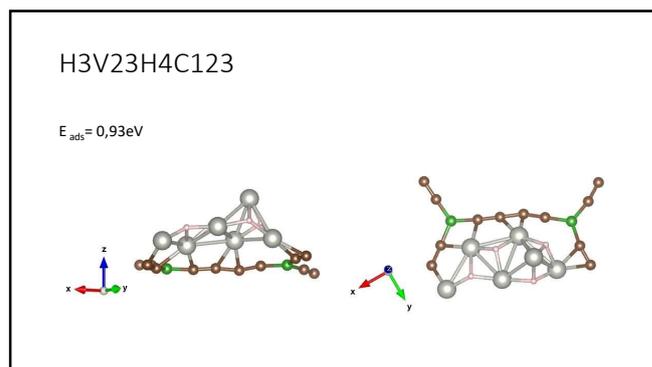
241



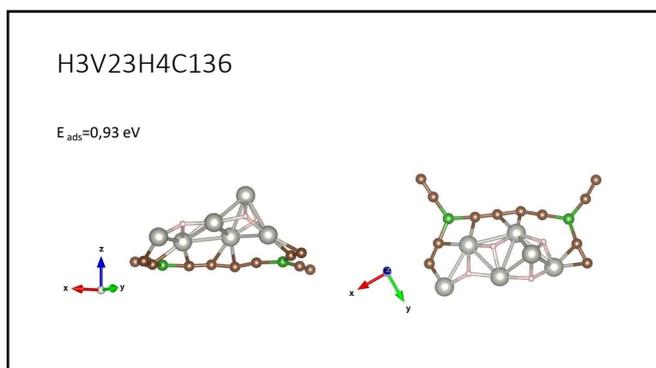
242



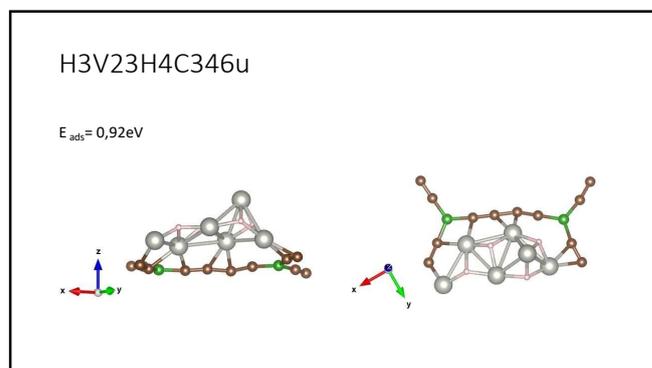
243



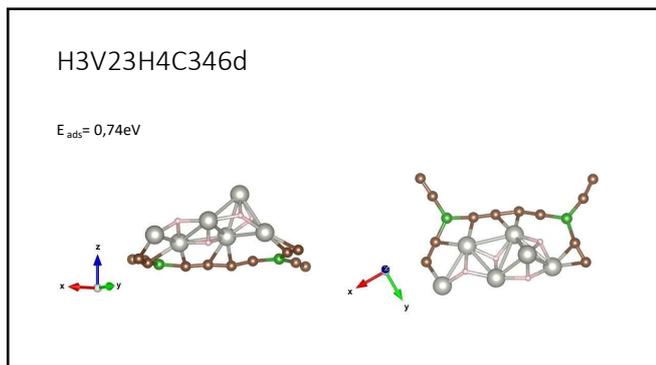
244



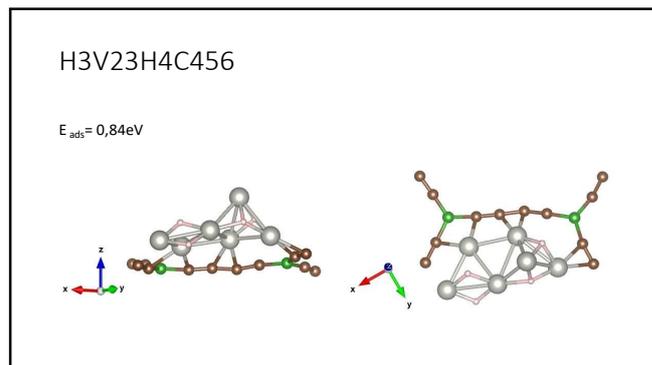
245



246



247



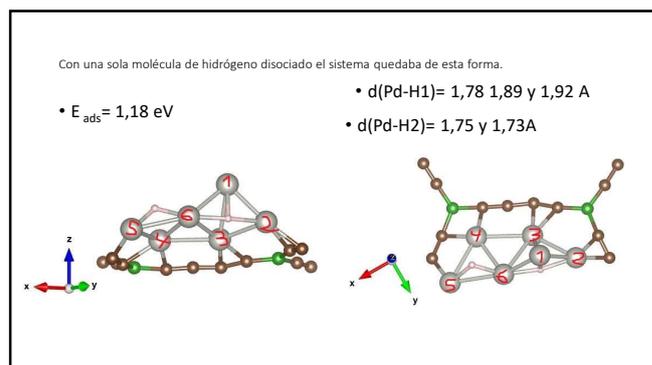
248

Todas las combinaciones del sistema con dos moléculas de hidrógeno entre los vértices 3 y 6

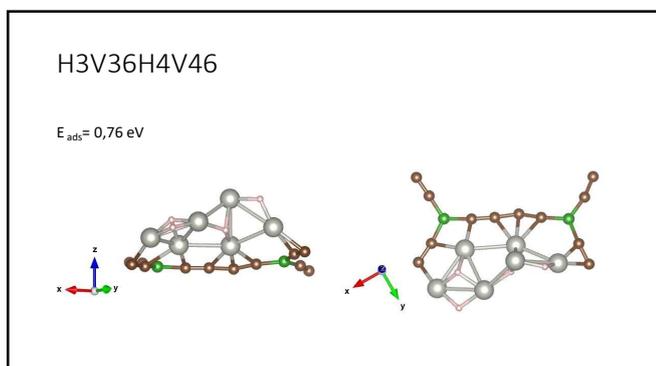
**H3V36H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 3 y 6 y el otro puede estar entre dos vértices (Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices (Cijk)

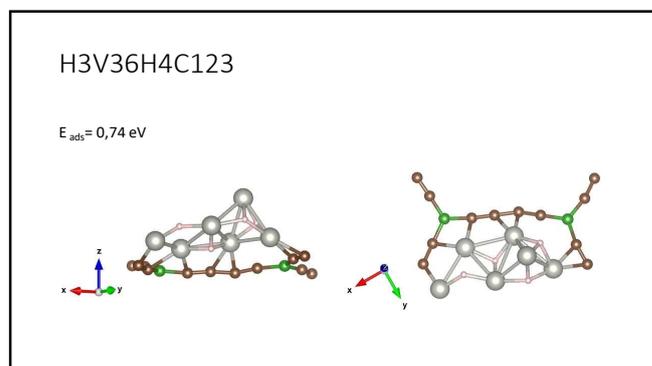
249



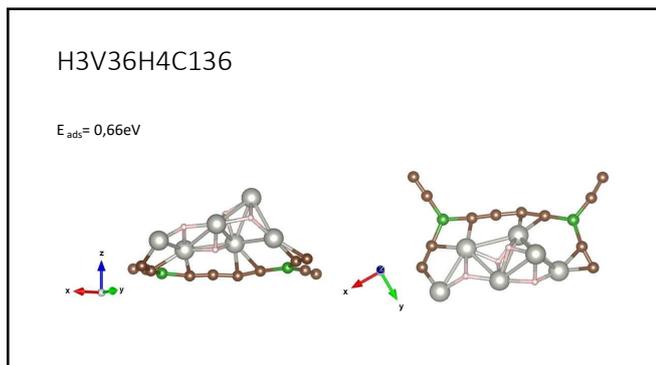
250



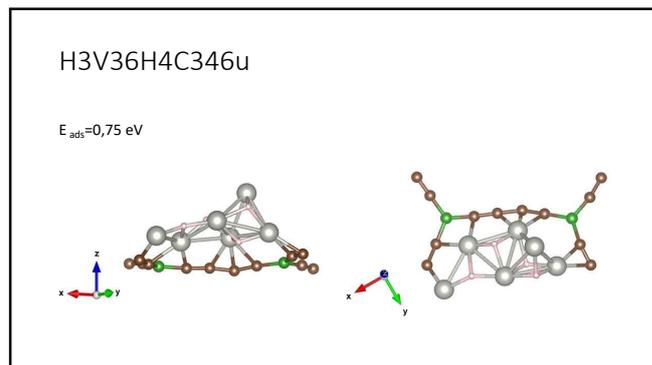
251



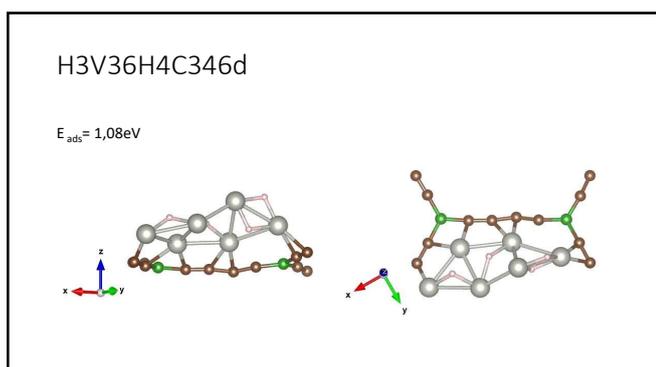
252



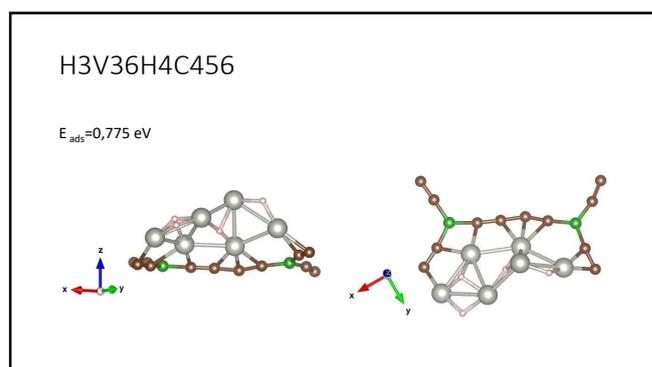
253



254



255



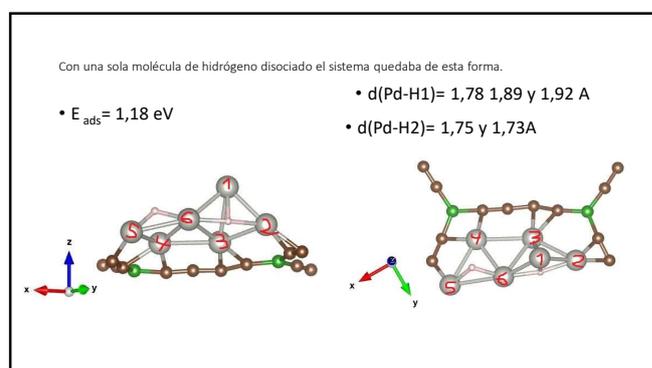
256

Todas las combinaciones del sistema con dos moléculas de hidrógeno entre los vértices 4 y 6

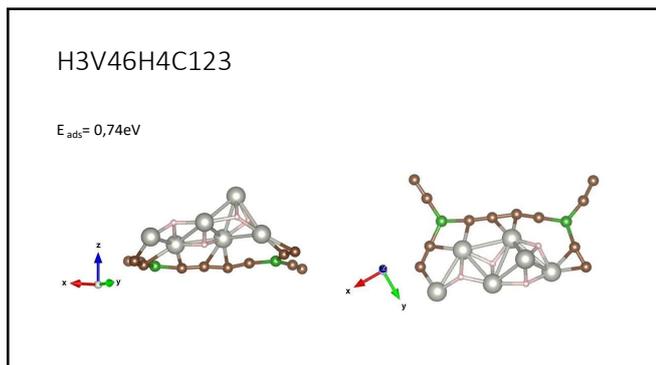
**H3V46H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 4y 6 y el otro puede estar entre dos vértices(Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices(Cijk)

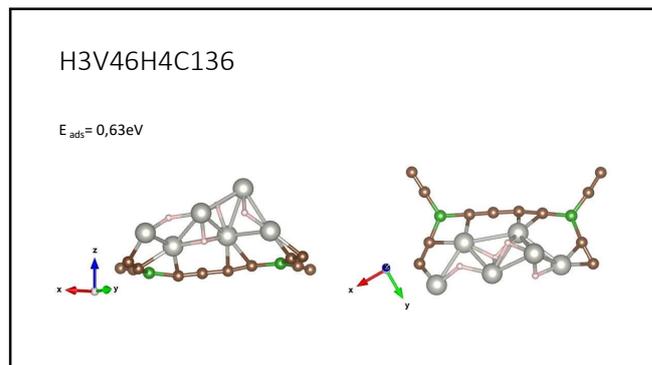
257



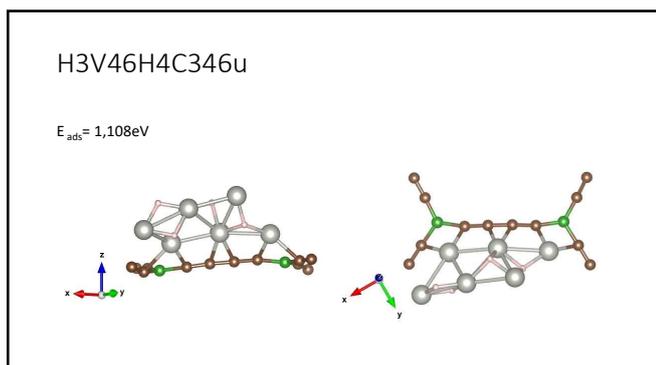
258



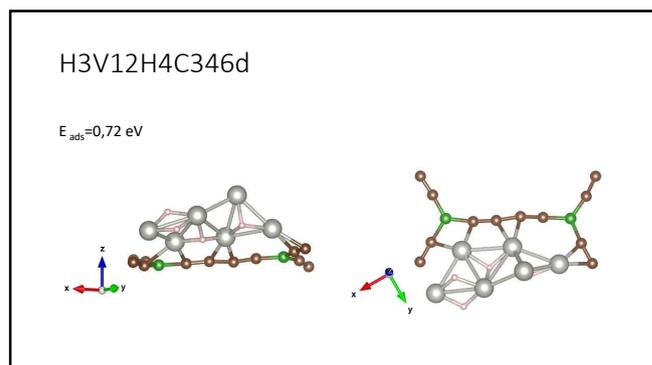
259



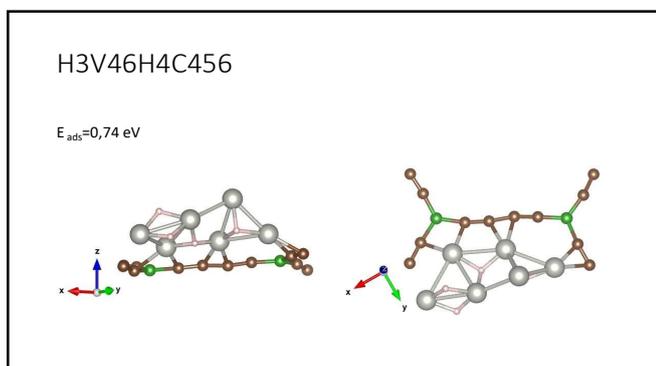
260



261



262



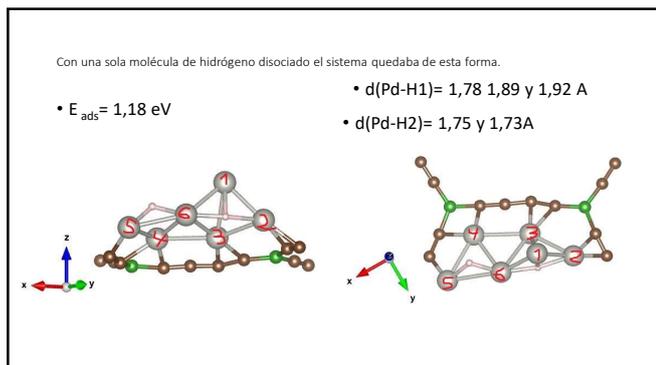
263

Todas las combinaciones del sistema con dos moléculas de hidrógeno entre los vértices 1, 2 y 3

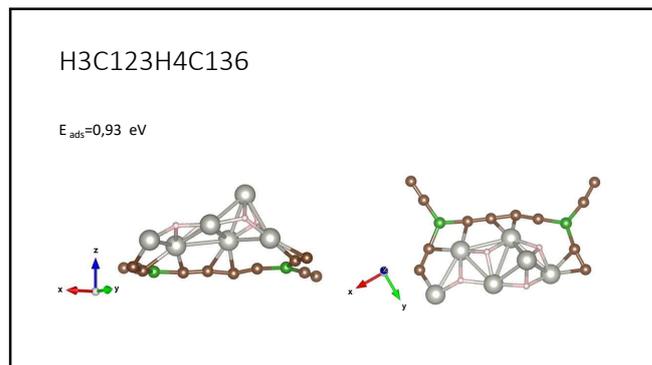
**H3C123H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 1 y 2 y 3y el otro puede estar entre dos vértices(Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices(Cijk)

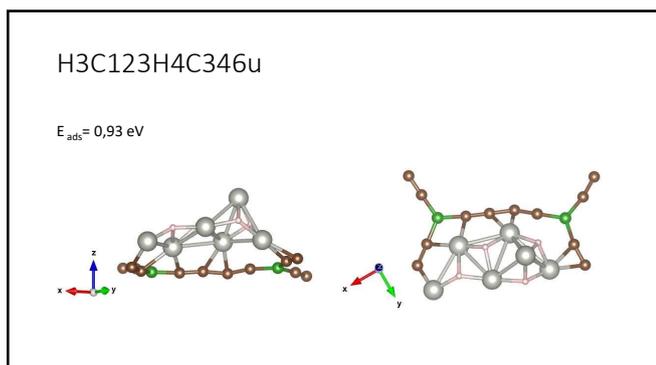
264



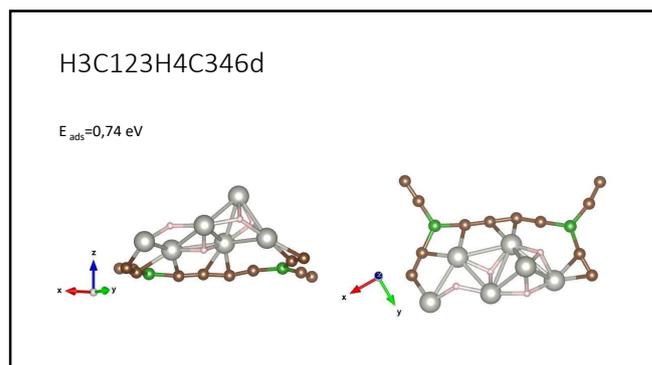
265



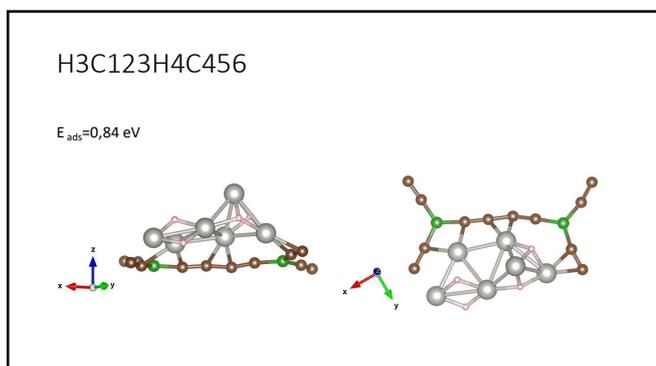
266



267



268



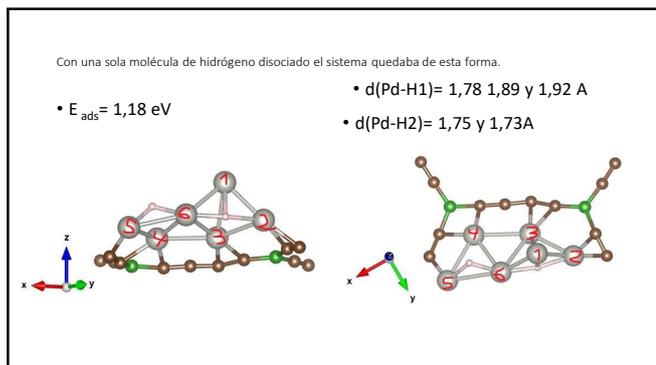
269

Todas las combinaciones del sistema con dos moléculas de hidrógeno entre los vértices 1,3 y 6

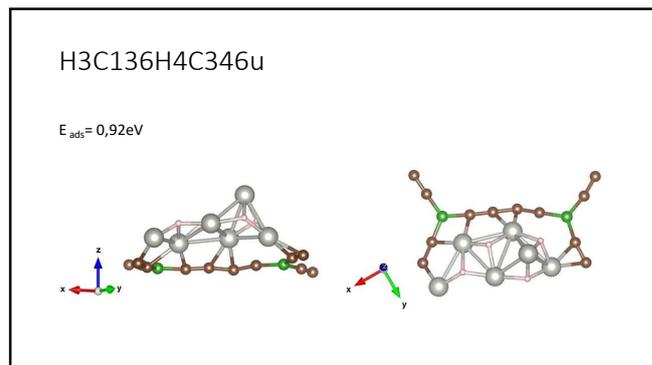
**H3C136H2X**

El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 1,3 y 6 y el otro puede estar entre dos vértices (Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices (Cijk)

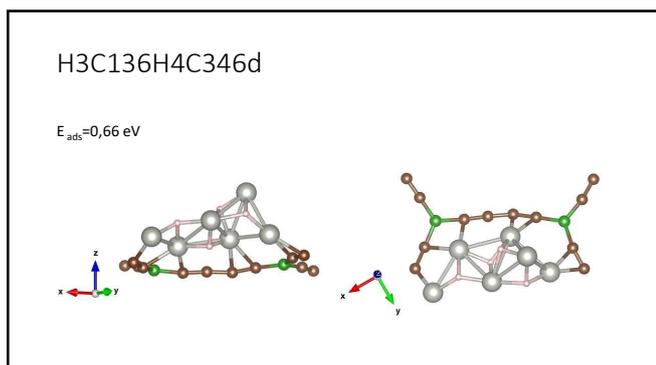
270



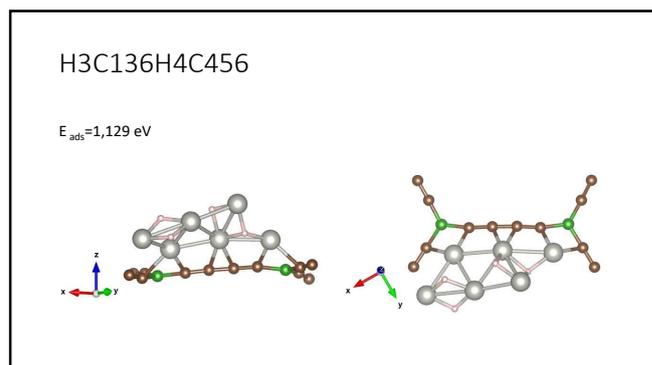
271



272



273



274

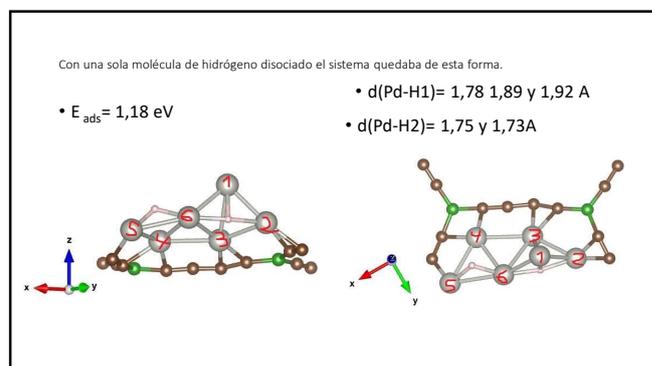
Todas las combinaciones del sistema con dos moléculas de hidrógeno entre los vértices 3, 4 y 6

**H3C346iH2X**

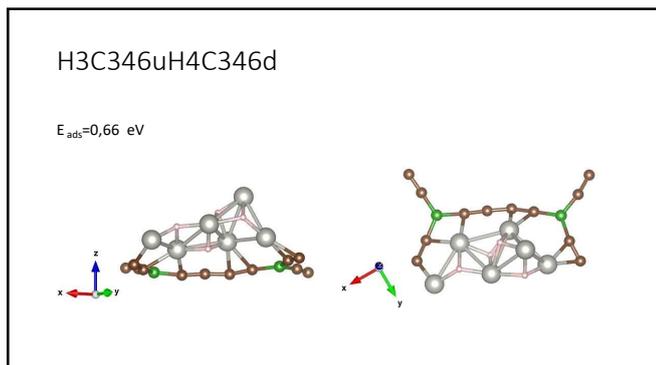
El nombre indica que uno de los hidrógenos está entre los vértices 1 y 2 y el otro puede estar entre dos vértices (Vnm) o en el medio de la cara formada por tres vértices (Cijk)

La letra i indica si está por encima o por debajo.

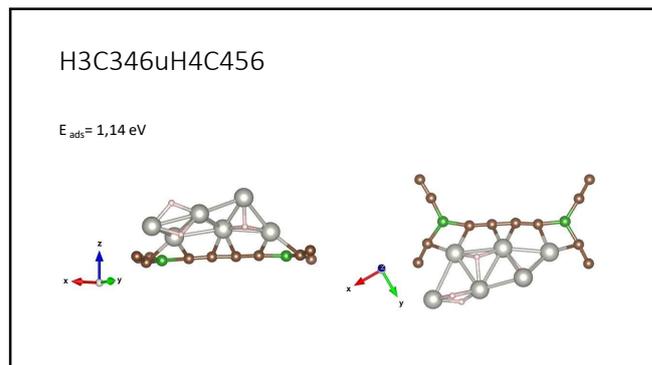
275



276



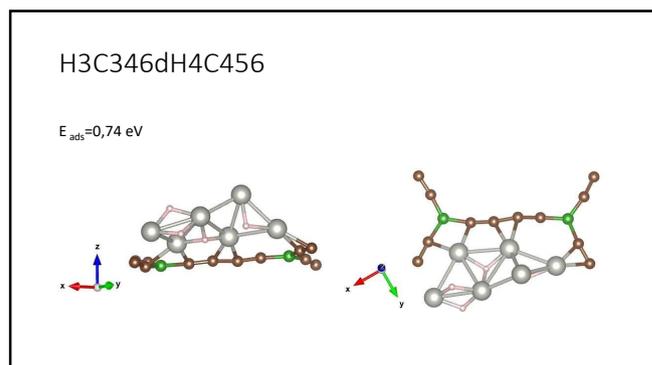
277



278

La siguiente es el cálculo con C346d

279

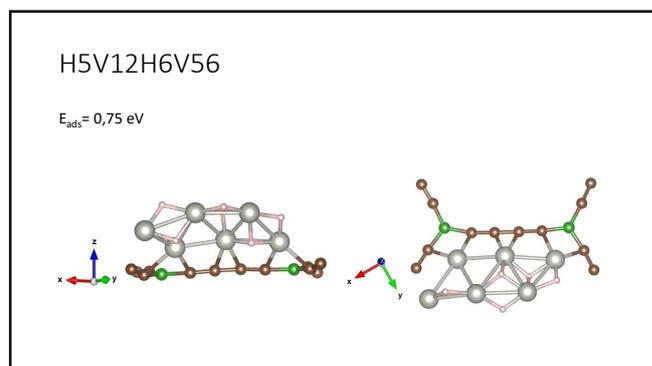


280

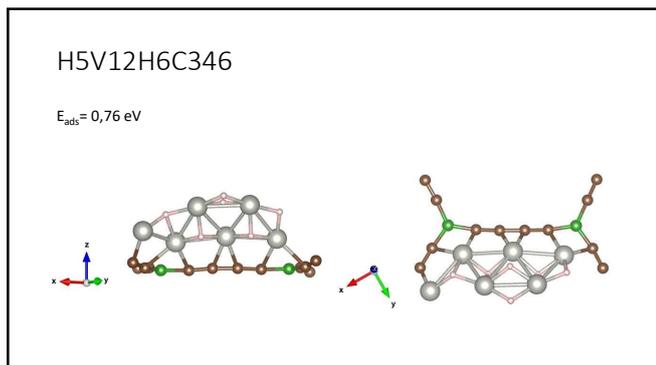
Todas las combinaciones del sistema con 3 moléculas de hidrógeno

**H5XH6Y**

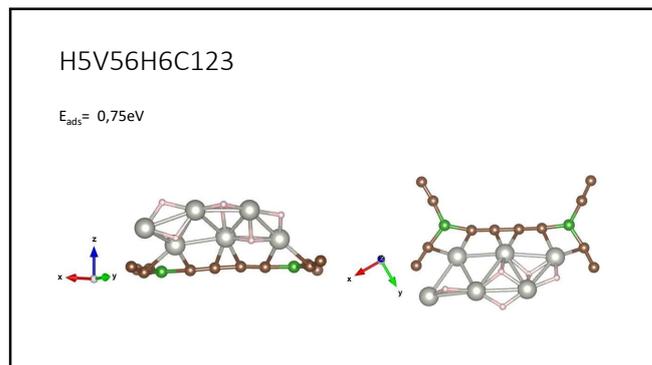
281



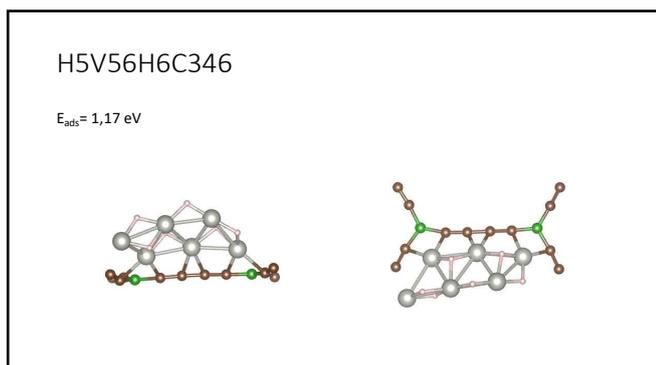
282



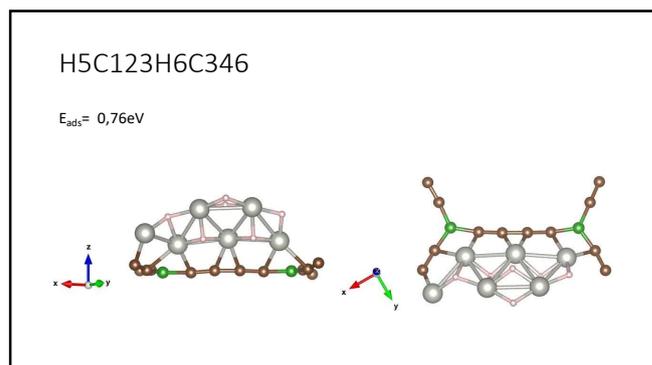
283



284



285

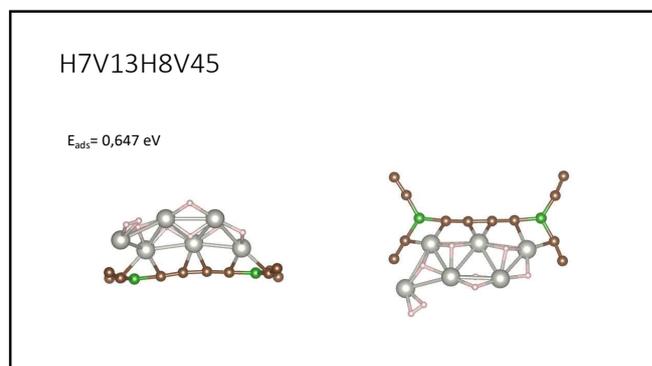


286

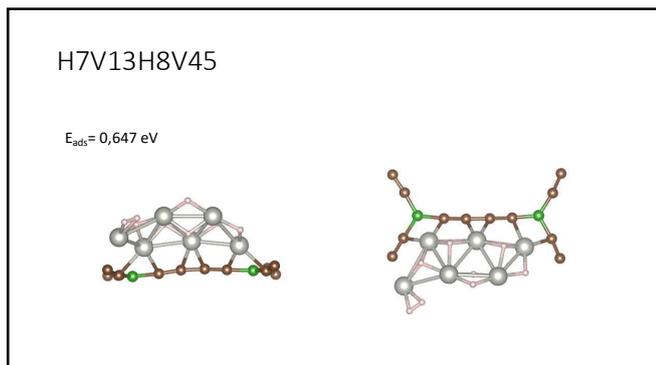
Todas las combinaciones del sistema con 4 moléculas de hidrógeno

**H7XH8Y**

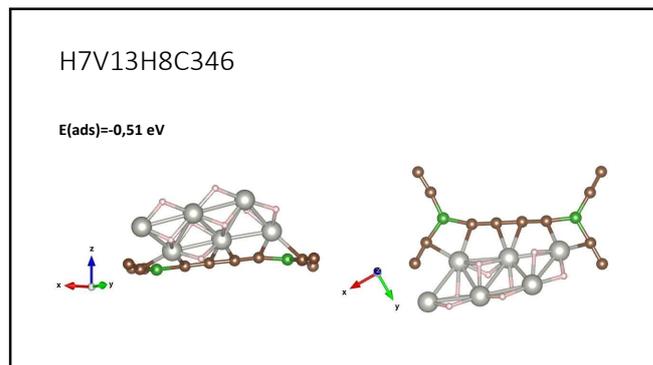
287



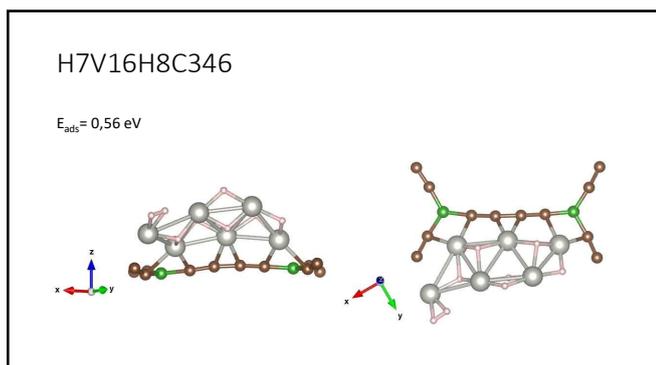
288



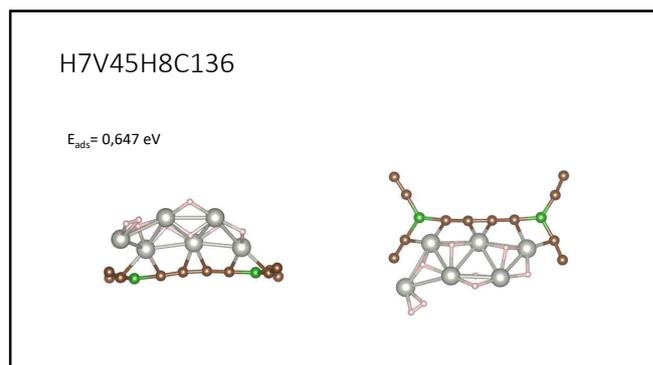
289



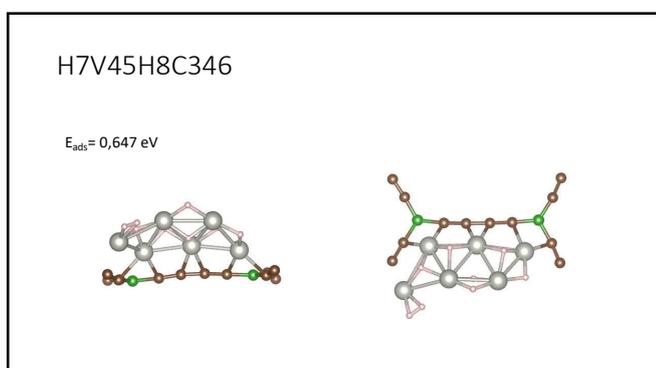
290



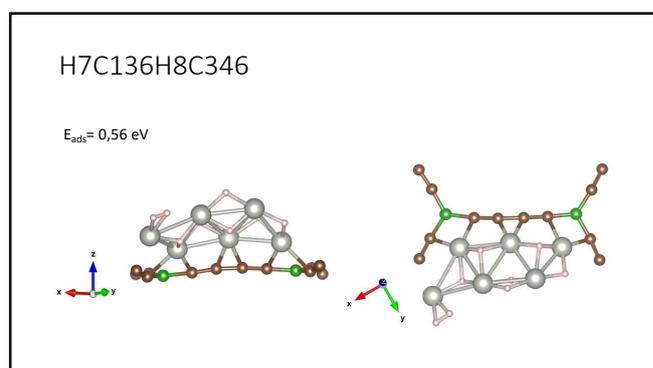
291



292



293



294