



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Física

**Catalizadores de “átomo único” en  
materiales bidimensionales**

***Autora:***

*Alejandra Silva Mayo*

***Tutoras:***

*Dra. María José López Santodomingo*

*Dra. Estefanía Germán*



## Contenidos

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>2</b>
1.1	Almacenamiento del hidrógeno . . . . .	2
1.2	Boro-grafdiino . . . . .	2
1.3	Rh@BGDY . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Objetivo</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Metodología</b>	<b>5</b>
3.1	Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) . . . . .	5
3.2	Adsorción del rodio en BGDY . . . . .	7
3.3	Adsorción de moléculas de hidrógeno en Rh@BGDY . . . . .	8
3.4	Densidad electrónica . . . . .	8
3.5	Densidad de estados (D.O.S.) . . . . .	10
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>10</b>
4.1	Adsorción del rodio . . . . .	10
4.1.1	Densidad de estados . . . . .	12
4.1.2	Densidad de carga y de spin . . . . .	13
4.2	Adsorción de una molécula de hidrógeno . . . . .	14
4.2.1	Densidad de estados . . . . .	16
4.2.2	Densidad de carga y spin . . . . .	17
4.3	Adsorción de dos moléculas de hidrógeno . . . . .	17
4.3.1	Densidad de estados . . . . .	19
4.3.2	Densidad de carga y spin . . . . .	19
4.4	Adsorción de tres moléculas de hidrógeno: caso 1 . . . . .	21
4.4.1	Densidad de estados . . . . .	23
4.4.2	Densidad de carga y spin . . . . .	24
4.5	Adsorción de tres moléculas de hidrógeno: caso 2 . . . . .	24
4.5.1	Densidad de estados . . . . .	26
4.5.2	Densidad de carga y spin . . . . .	26
4.6	Adsorción de cuatro moléculas de hidrógeno . . . . .	27
<b>5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>29</b>
<b>6</b>	<b>Apéndices</b>	<b>32</b>
6.A	Scripts . . . . .	32
6.B	Adsorción de una molécula de hidrógeno disociada . . . . .	33
6.C	Adsorción de dos moléculas de hidrógeno: disociada y molecular . . . . .	34



## Resumen

A lo largo de este trabajo se ha realizado un estudio acerca de la adsorción de moléculas, tanto disociadas como no disociadas, de hidrógeno en Boro-grafdiino (Boron-graphdiyne, BGDY). Para ello se ha estudiado primeramente cómo adsorbe el BGDY un catalizador de “átomo único”, este es el rodio. Mediante la adición de este catalizador se estudiará el incremento de la adsorción del hidrógeno en Rh@BGDY implementando el método computacional de la Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory, DFT). Un estudio posterior de la densidad de estados, carga y spin nos permitirá obtener las propiedades más importantes de la estructura final.

## 1 Introducción

### 1.1 Almacenamiento del hidrógeno

El aumento de la población global ha fomentado la necesidad de buscar fuentes de energía diferentes a los combustibles fósiles empleados hoy en día, ya que su recurso es limitado y generan un gran impacto al medio ambiente. Para ello, se ha buscado un recurso que abunde en la Tierra y que provenga de fuentes renovables y limpias. Este es el caso del hidrógeno, el cual es un gas renovable con bajas emisiones de carbono. Su densidad de energía por unidad de masa es alta y se quema limpiamente produciendo agua. Sin embargo, este no se encuentra libre en la naturaleza, por lo que debe producirse a partir de agua u otros compuestos orgánicos. El hidrógeno por tanto no es una fuente de energía sino un portador de esta [1].

Debido a su baja densidad, es necesario buscar estructuras que nos permitan almacenar una gran cantidad de moléculas de hidrógeno sin emplear un volumen grande ni grandes presiones. Los materiales nanoporosos permiten almacenar una gran cantidad de hidrógeno debido a la gran superficie interna que nos pueden proporcionar ( $\sim 2600 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [2]. Sin embargo, su capacidad para almacenar el hidrógeno a temperatura ambiente es muy baja, por eso se ha encontrado que la interacción Kubas, resultado de la hibridación de los orbitales moleculares  $d$  de los metales de transición y los  $\sigma$  y  $\sigma^*$  del  $H_2$ , pueden aumentar la energía de enlace del hidrógeno al material, proporcionando mejores capacidades de almacenamiento. Es por ello por lo que los materiales bidimensionales son una buena opción para el almacenamiento de este gas así como la adición de un catalizador en el estudio del almacenamiento de hidrógeno [3].

### 1.2 Boro-grafdiino

Tras haber conseguido aislar y caracterizar por primera vez (en el año 2004) una capa de grafeno obteniendo así un material bidimensional (2D), se ha producido un auge en la investigación de los materiales bidimensionales. Es por esto por lo que se ha tratado de investigar y diseñar nuevos materiales basados en el carbono.

El grafdiino (GDY) es un material bidimensional el cual presenta hibridación de átomos de carbono  $sp$  y  $sp^2$  con altos grados de conjugación  $\pi$  presentando poros uniformemente distribuidos. Esto hace que el GDY no solo sea interesante por su estructura, sino también por las propiedades que le proporciona, similares a las propiedades de semiconductores como el silicio. Tras descubrir que este material tiene propiedades electrónicas y ópticas interesantes, surgieron nuevas síntesis de

materiales de la misma familia. Uno de ellos es el boro-grafdiino (BGDY), cuya celda unidad se puede ver en las Figuras 1a y 1b. Como se puede ver en la Figura 1, la celda unidad está formada por dos átomos de boro y 12 átomos de carbono. Los parámetros de red empleados para describir la celda unidad del BGDY son  $a = b = 11.847 \text{ \AA}$  y la distancia  $c = 20 \text{ \AA}$  se toma lo suficientemente elevada como para que las capas situadas por encima y por debajo del material no lleguen a interactuar entre ellas y así obtener un material 2D. Las distancias entre los enlaces  $B - C$  son de  $1.52 \text{ \AA}$ , el enlace simple entre carbonos  $C - C$  tiene una distancia de  $1.36 \text{ \AA}$  y el triple  $C \equiv C$  de  $1.23 \text{ \AA}$  [4], resultados acordes con los obtenidos en otros trabajos sobre GDY [5, 6]. En la Figura 2 se podrá ver la red hexagonal que forma el BGDY.

El boro, al tener tres electrones de valencia, permite formar tres enlaces con cadenas diacetilénicas  $-C \equiv C - C \equiv C-$  formando así un material 2D, además de tener una alta afinidad para adsorber átomos metálicos [4, 7, 8]. En vista de que la adsorción del hidrógeno se ve favorecida en materiales bidimensionales, así como tras la adición de un metal de transición o catalizador, resulta interesante hacer un estudio de la adsorción de un metal de transición, en este caso un átomo de rodio, al BGDY para posteriormente realizar un estudio sobre la adsorción del hidrógeno hasta llegar a comprobar los límites de su saturación.

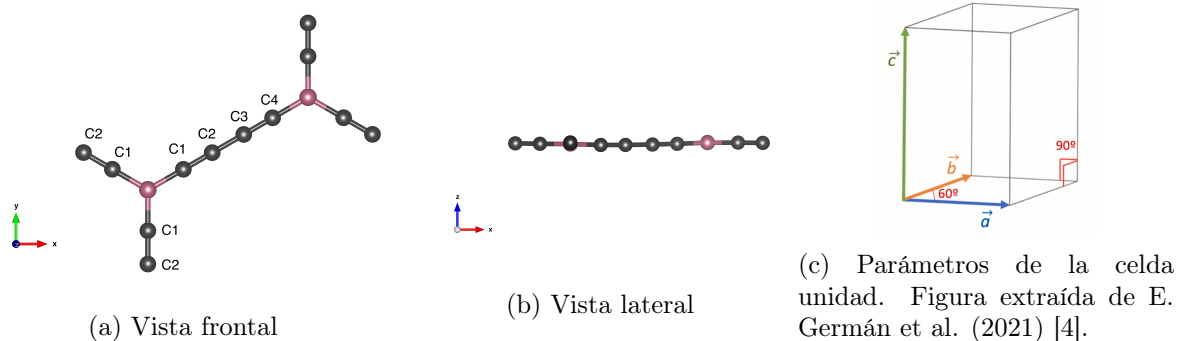


Figura 1: Celda unidad del BGDY. En gris se representan los átomos de carbono y en el rosa los átomos de boro.

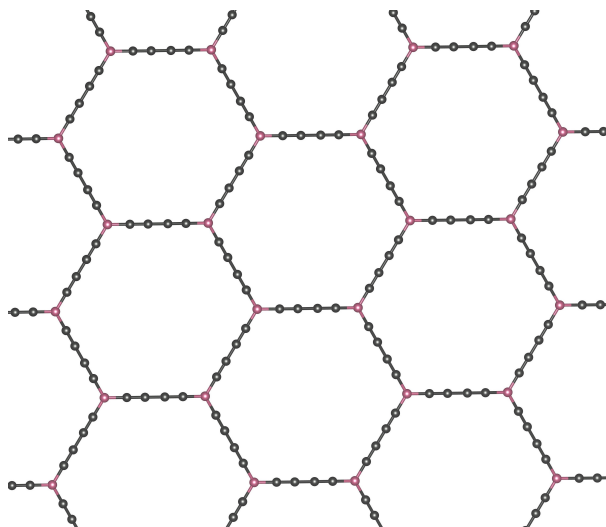


Figura 2: Celda 4x3 de BGDY. En ella se pueden apreciar la red hexagonal que forma la lámina.



### 1.3 Rh@BGDY

El estudio de la adición de un catalizador en el sistema resulta interesante ya que estos juegan un papel muy importante en el proceso de reacción de conversión de energía y además, son cruciales para la producción sostenible de hidrógeno a través de la división del agua.[9, 10].

Estudios realizados con paladio han demostrado que la capacidad para almacenar hidrógeno a temperatura ambiente aumenta gracias a la adición de este catalizador en fibras de carbono [11]. Con la misma finalidad se ha empleado el platino, el cual está considerado como uno de los más eficientes en el almacenamiento del hidrógeno [12]. Sin embargo este tiene un coste más elevado, por ello, se trata de conseguir resultados similares abaratando el coste.

Un catalizador de átomo único se define como un catalizador en el cual todas las especies metálicas activas existen en forma de átomos individuales aislados. Estos átomos se encuentran estabilizados gracias al soporte o la aleación con otro metal al que se encuentran adsorbidos. Estos catalizadores se distinguen de los catalizadores de nanopartículas en que no contienen enlaces metal-metal y que los átomos individuales suelen tener carga positiva, permitiendo así tener unas propiedades geométricas y electrónicas únicas provocando alteraciones significativas con los reactivos, produciendo así una mayor actividad [13]. Se ha predicho que añadiendo un único átomo de elementos alcalinos, alcalino-térreos o metales de transición a soportes hechos de carbono pueden provocar un aumento en la energía de adsorción en el rango de 0.25 – 0.60 eV [11], energías necesarias en los procesos reversibles a temperatura ambiente y presiones moderadas. Sin embargo, experimentalmente se han tenido dificultades en la comprobación de dichos resultados, ya que muchos metales de transición tienden a agregarse formando *clusters* o nano-partículas en lugar de agregarse como átomos aislados.

Para aumentar la capacidad de almacenamiento del hidrógeno, se han realizado estudios empleando diferentes metales de transición para aumentar la energía de enlace del hidrógeno [14]. El rodio es un metal de transición cuyas propiedades son similares al paladio y el cual se emplea como catalizador. En vista de los resultados obtenidos con otros metales de transición, así como las predicciones sobre el aumento de la capacidad de almacenamiento del hidrógeno tras añadir un único átomo de un metal de transición a soportes de carbono, resulta interesante estudiar el almacenamiento del hidrógeno con un nuevo catalizador como es el rodio. Los estudios realizados con Rh así como con catalizadores de átomo único no son abundantes, por lo que es interesante ver el comportamiento de este novedoso sistema.

## 2 Objetivo

El objetivo de este trabajo consiste en estudiar la adsorción de moléculas de hidrógeno en el BGDY dopado con rodio. Se tratará de llegar a la saturación del sistema, es decir, la máxima cantidad de hidrógeno que es capaz de adsorber, así como las propiedades de los sistemas resultantes tras cada adsorción. Una vez realizado este trabajo, es interesante comparar los resultados con otros estudios realizados con BGDY dopado con catalizadores diferentes así como con otros soportes basados en carbono con características similares como puede ser el grafeno.



### 3 Metodología

#### 3.1 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Consiste en un método computacional de mecánica cuántica cuyo fin es el estudio de las moléculas, superficies y sólidos. Es decir, permite encontrar su estructura atómica y electrónica así como estudiar sus propiedades físicas y químicas.

Para un estudio completo de estas, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger y así obtener la función de onda, la cual contiene toda la información necesaria sobre las partículas que componen el sistema físico. Sin embargo, para poder resolver el problema debemos realizar aproximaciones. La primera de ellas se trata de la aproximación de Born-Oppenheimer, con la cual podemos estudiar por separado los movimientos electrónicos y del núcleo debido a la gran diferencia de masa que hay entre ellos. La principal consecuencia es que la configuración de los núcleos determina el potencial en el que se mueven los electrones.

Si el sistema consiste en  $N$  electrones y  $M$  núcleos, el hamiltoniano de nuestro sistema es el siguiente:

$$H = T + V + V_{ee} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N V(\vec{r}_{ij}) \quad (1)$$

Donde se considera que  $V_{ee}$  es el potencial de interacción entre los electrones y  $V$  el potencial coulombiano que causa el núcleo sobre un electrón [15]. En este potencial  $\alpha$  denota los iones del sistema y  $R_{\alpha}$  las posiciones de los núcleos.

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad V = \sum_{\alpha=1}^M \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (2)$$

Se debe resolver la ecuación de Schrödinger  $H\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  en la cual  $\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  es la función de onda correspondiente a un sistema de muchos cuerpos. Su resolución sigue siendo un problema de gran dificultad, por ello utilizamos el método DFT, el cual es el método que resuelve de la mejor forma este problema de muchos cuerpos con la mínima pérdida de información, donde la variable importante es la densidad electrónica, la cual contiene toda la información necesaria.

$$n(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (3)$$

El desarrollo del método DFT comienza con el descubrimiento de los teoremas de Hohenberg y Kohn. Según el primer teorema, dos sistemas electrónicos sometidos a potenciales externos que difieren más de una constante no pueden tener un estado fundamental con la misma densidad



electrónica. Esta densidad electrónica determina además el número de partículas y las propiedades electrónicas del sistema. El segundo teorema permite reescribir el problema de forma que los parámetros que describen el sistema dependan únicamente de la densidad electrónica, de modo que se puede definir el funcional de Hohenberg-Kohn, el cual consiste en un funcional que depende de la densidad electrónica del estado fundamental. Los resultados de Hohenberg y Kohn mostraron que el estado fundamental de la densidad electrónica de un sistema cuántico de electrones contenía toda la información de un potencial eléctrico externo.

Estos resultados permiten escribir la energía del sistema en función de la densidad electrónica de la siguiente forma, en la cual  $v(\vec{r})$  el potencial externo [16].

$$E[n] = T[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r}), n'(\vec{r})] + \int d^3r n(\vec{r})v(\vec{r}) \quad (4)$$

Con esto se obtiene que la energía es un funcional de la densidad electrónica y la densidad del sistema es aquella que minimiza el funcional de energía. Sin embargo la minimización directa del funcional no nos lleva a resultados precisos. La metodología de Kohn-Sham aporta resultados más precisos al problema. Esta consiste en calcular un modelo de la función de onda, la cual está asociada con el estado fundamental real del sistema físico. Por lo tanto, permite escribir la densidad electrónica en función de las funciones de onda monoeléctricas para el potencial efectivo donde se encuentran los electrones. Posteriormente, se pueden deducir propiedades del sistema físico estudiado, en particular la energía del estado fundamental.

Para definir la función de onda se deben tener en cuenta dos condiciones. La primera de ellas, que es un autoestado del Hamiltoniano que tiene la forma  $H = T + v_s$  donde  $v_s$  está generado por el potencial efectivo. La segunda, que produce la misma densidad electrónica que el estado fundamental del sistema físico real [17, 18]. Mediante una última aproximación que termina de simplificar el problema, podemos tratar únicamente los electrones de valencia y la interacción con los núcleos iónicos puede ser representada mediante un pseudopotencial (PP) [19], y con este, resolver el problema.

Para obtener la energía del estado fundamental y la densidad electrónica, se emplea un método iterativo. Este método consiste en emplear una densidad electrónica de prueba  $n(\vec{r})$  y se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham para esta densidad electrónica. Calculamos las funciones de onda  $\Psi(\vec{r}_i)$  y con estas se calcula una nueva densidad electrónica  $n'(\vec{r})$  para compararla con  $n(\vec{r})$ . Este proceso se realiza hasta que estas dos densidades electrónicas sean idénticas dentro de un cierto orden de magnitud, entonces se completa el algoritmo. Se realizan cálculos computacionalmente de densidades electrónicas mediante un método llamado “scf” (self consistent field) en el cual los iones se colocan en unas posiciones fijas. Si queremos obtener las posiciones atómicas del estado de mínima energía, se realiza un cálculo llamado “relax” mediante el cual los átomos se mueven en torno a sus posiciones de equilibrio y se estudia cómo cambia su energía en cada una de estas posiciones hasta encontrar la mínima.

Debido a la periodicidad del BGDY, podemos trabajar con una celda unidad y realizar una base de ondas planas a lo largo de nuestro material en las tres direcciones espaciales. Según el teorema de Bloch, las soluciones de un potencial periódico se pueden escribir de la forma  $\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}u_k(\vec{r})$  donde la función  $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R})$  contiene la periodicidad del sistema con  $\vec{R}$  un vector de traslación de la



red y  $k$  corresponde con los puntos del espacio recíproco. Para poder trabajar computacionalmente con esto, debemos discretizar la base. Para ello realizamos la transformada de Fourier de las ondas planas las cuales dependen de los vectores  $G$  de la red recíproca [20].

$$u_k(\vec{r}) = \sum_G C_{k,G} e^{iG\vec{r}} \quad (5)$$

Cada uno de los elementos representa un estado con energía diferente. A pesar de que la base es discreta, tiene infinitos elementos. Con el fin de evitar esto, impondremos una energía de corte a partir de la cual no se tendrán en cuenta los estados con energía mayor que esta. La energía de corte es el valor que toma la energía del sistema a partir del cual esta permanece aproximadamente constante. Como se está haciendo uso del espacio recíproco, se deben resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en este espacio. La primera zona de Brillouin corresponde con la celda primitiva unidad definida en el espacio recíproco. Esta contiene toda la información necesaria acerca del sistema físico, por lo que basta con resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en la primera zona de Brillouin. Posteriormente, se deben integrar las ecuaciones de Kohn-Sham, a los primeros  $k$  puntos que pertenecen a la primera zona de Brillouin. La base que se ha definido, aunque es discreta, sigue siendo infinita, para hacerla finita se pondrá un límite a estos  $k$  puntos.

### 3.2 Adsorción del rodio en BGDY

Para el estudio de la adsorción del rodio en el BGDY se empleará el método de la DFT y utilizaremos los códigos proporcionados por *Quantum-Espresso* [21]. Se realizarán cálculos del tipo “relax” en los cuales se podrán encontrar las posiciones atómicas que nos proporcionan la configuración de mínima energía. Para ello se parte de un script donde se definirán las posiciones atómicas iniciales. Los átomos que forman la celda unidad podrán moverse en torno a posiciones de equilibrio hasta encontrar la de mínima energía. La energía de adsorción se calcula de la siguiente forma:

$$E_{ads}(Rh) = E_{Rh} + E_{BGDY} - E_{Rh+BGDY} \quad (6)$$

Como bien podemos ver en la ecuación (6), los dos primeros términos de la ecuación corresponden con las energías del rodio y del BGDY aislados, que se deben calcular previamente. Para obtener dichas energías, se realizará un cálculo del tipo “scf” para el rodio (por ser un único átomo) y se hará un cálculo de tipo “relax” para la lámina de BGDY.

A continuación se explicará brevemente algunas de las funciones de *Quantum-Espresso* que se han empleado en los scripts de los cálculos. Uno de estos se puede ver en el apéndice 6.A como ejemplo.

- **calculation:** se especificará el tipo de cálculo a realizar, en este caso puede ser o “relax” o “scf” como se ha explicado anteriormente.
- **pseudo dir:** se especifica el nombre de la ruta donde están guardados los ficheros correspondientes a los pseudopotenciales de cada uno de los tipos de átomos que intervienen en el cálculo [19].





- **ecutwfc y ecutrho**: indican la energía de corte de las ondas planas y la densidad electrónica respectivamente con el fin de limitar la expansión de Fourier de la base empleada para el estudio.
- **nat y ntyp**: indican el número y el tipo de átomos en la celdad unidad.
- **starting magnetization**: especifica la magnetización inicial de cada uno de los tipos de átomos.
- **nstep y electron maxstep**: como se ha explicado anteriormente, el cálculo se realiza hasta que este llegue a converger. En este caso se especifica un máximo de iteraciones elevado para que este cálculo no se corte sin que haya llegado a la convergencia. Estos indican el número máximo de iteraciones de los núcleos y electrones respectivamente.
- **mixing beta**: indica el porcentaje de la antigua densidad electrónica que se quiere introducir para calcular la nueva en cada una de las iteraciones. Cuanto menor sea esta más fácil será que converja el cálculo.

### 3.3 Adsorción de moléculas de hidrógeno en Rh@BGDY

La adsorción del hidrógeno se realiza de la misma forma que en el estudio de la adsorción del rodio. Para ello, se debe partir de la configuración en la cual se haya obtenido una mayor energía de adsorción del Rh@BGDY y a partir de esta estudiar la adsorción de las moléculas de hidrógeno. Cuando el sistema ha adsorbido  $n$  moléculas de hidrógeno, la energía de adsorción de la última molécula de hidrógeno adsorbida se calcula con la siguiente ecuación (7).

$$E_{ads}(H_2) = E_{(n-1)H_2+Rh@BGDY} + E_{H_2} - E_{nH_2+Rh@BGDY} \quad (7)$$

Esta energía se calcula teniendo en cuenta que la configuración de  $(n-1)H_2 + Rh@BGDY$  corresponde con la de mínima energía tras la adsorción de la última molécula de  $H_2$ .

Se puede apreciar que la energía de adsorción es mayor cuanto menor sea la energía del sistema completo. Es decir, es equivalente hablar de mayor energía de adsorción y mínima energía del sistema, ya que en ambos casos corresponde con la configuración más estable de todas las posibles.

### 3.4 Densidad electrónica

Una vez obtenida la configuración de la estructura en la cual la energía de adsorción es máxima, lo siguiente es estudiar algunas de sus propiedades como son la densidad de carga, de spin y de estados con el fin de obtener información acerca de los enlaces que se forman.

Para realizar el estudio de la densidad de carga y de spin, primeramente se debe hacer un cálculo del tipo “scf” con la geometría de la estructura más estable para obtener la densidad electrónica. Estos cálculos se deben realizar para la estructura de Rh@BGDY junto con las moléculas



de hidrógeno que haya adsorbido, así como de las moléculas de hidrógeno y del Rh@BGDY por separado, pero manteniendo la geometría que tienen en sistema global con el hidrógeno adsorbido. Por consiguiente, si lo que se quiere es estudiar la adsorción del rodio, el procedimiento a seguir es el mismo: realizar el cálculo del Rh@BGDY y las del rodio y del BGDY de forma independiente. Es importante que todos estos cálculos sean realizados con las posiciones atómicas obtenidas en la configuración de mínima energía del sistema.

Una vez realizados estos cálculos, se debe ejecutar un nuevo cálculo para obtener la densidad de carga y de spin de cada una de las estructuras mencionadas anteriormente. Para ello se emplearán scripts diferentes que se puede ver en el anexo.

A continuación se explicarán algunas de las funciones de *Quantum-Espresso* que se han empleado para el cálculo de la densidad de carga y de spin [22].

- **pp.x:** Este es el ejecutable que se emplea para el posterior estudio de los sistemas de de mínima energía obtenidos en cada caso. El propósito de este formato para el input es el de obtener un fichero que se puede leer con diferentes programas empleados para graficar. Cuando se ejecuta este cálculo, se obtiene un archivo *.cube* el cual se puede tratar empleando el programa VESTA [23], que es el utilizado a lo largo de esta memoria.
- **plot num:** según el número puesto a continuación se obtienen las diferentes opciones. Las empleadas en este estudio fueron la 0, la cual nos proporciona la densidad de carga, y la 6, que nos proporciona la polarización del spin.
- **output format:** nos proporciona el tipo de fichero de salida según el programa con el cual lo queramos leer para realizar el estudio. En este caso se empleó el número 6, formato que se puede visualizar con VESTA.

Con la siguiente expresión se puede calcular la diferencia de la densidad de carga del sistema tras la adsorción del rodio. Esta nos proporciona información acerca de la redistribución de la carga así como del tipo de enlace formado tras la adsorción del rodio en el sistema.

$$\Delta\rho = \rho_{Rh+BGDY} - \rho_{Rh} - \rho_{BGDY} \quad (8)$$

El estudio de la diferencia de la densidad de carga del sistema el cual ha adsorbido  $n$  moléculas de hidrógeno es de la forma siguiente:

$$\Delta\rho = \rho_{nH_2+Rh@BGDY} - \rho_{H_2} - \rho_{(n-1)H_2+Rh@BGDY} \quad (9)$$

Con esto podremos estudiar el aumento o la disminución de la densidad de carga en torno a cada uno de los enlaces de la estructura cuando ha adsorbido las diferentes moléculas.



### 3.5 Densidad de estados (D.O.S.)

Además del estudio de la densidad electrónica y de spin, también se realizará un estudio de la densidad de estados de la estructura final.

La metodología empleada para ello será similar a la anterior. Partiendo del mismo cálculo tipo “scf” realizado anteriormente, se ejecutará un nuevo cálculo con las siguientes características, una vez más, obtenidas con los códigos de *Quantum-Espresso*:

- **projwfc.x**: nos proporciona la proyección de las funciones de onda de cada uno de los tipos de átomos que forma la estructura. Las densidades de estados se separan en las componentes de spin up y down [24].
- **ngauss**: indica el tipo de ensanchamiento que se realiza sobre cada nivel electrónico discreto obtenido como resultado del cálculo, para construir así una función de Densidad de Estados continua. En este caso se empleará el tipo 0 que corresponde con una gaussiana simple.
- **degauss**: sirve para indicar el valor del ensanchamiento de la gaussiana en  $Ry$ .
- **DeltaE**: da un valor al intervalo de energía donde se calcula la densidad de estados.

## 4 Resultados

En esta sección se van a presentar los resultados obtenidos tras el estudio de la adsorción del Rh sobre BGDY y posteriormente, los obtenidos tras el estudio de la adsorción de las diferentes moléculas de hidrógeno. Hemos realizado el estudio de la adsorción del Rh para encontrar el sistema más estable de Rh@BGDY para después, sobre este sistema, estudiar la adsorción de sucesivas moléculas de hidrógeno, empezando por una única molécula. Después se explicará la adsorción de la segunda y tercera molécula de  $H_2$ , presentando en este último caso dos situaciones encontradas. Finalmente, se ha realizado el estudio de la posible adsorción de la cuarta molécula de  $H_2$ , aunque se ha hallado que esto no se producirá ya que el sistema llega a la saturación después de adsorber la tercera molécula.

### 4.1 Adsorción del rodio

Como ya se ha mencionado, se hará un estudio de la adsorción de moléculas de hidrógeno en BGDY y cómo esta adsorción se ve afectada por la adición de un catalizador, el rodio en este caso. Se debe estudiar cuál es el sitio de adsorción del rodio sobre BGDY de mínima energía para posteriormente, sobre esta, adsorber las moléculas de hidrógeno.

Previamente se hablará de forma breve sobre la nomenclatura de las principales posiciones estudiadas para la adsorción del rodio sobre BGDY. Los carbonos se nombran desde el boro como C1, C2, C3 y C4 aunque, debido a la simetría, los carbonos C3 y C4 son equivalentes a los C2 y C1 respectivamente, tal y como se puede observar en la Figura 1. Cuando colocamos el rodio sobre

uno de los carbonos o el boro, a esta posición se la llamará  $topX$ , indicando con la X el carbono correspondiente o el boro. Esta distancia  $Rh - X$  se encontrará siempre entre los  $1.8 - 2 \text{ \AA}$ , de esta forma el Rh no se encuentra alejado de la lámina como para poder interactuar con ella. La posición  $cornerCBC$  corresponde con el rodio colocado en el triángulo formado por el boro y los dos carbonos C1 que se encuentran a su alrededor. También existen las posiciones  $bridgeXX$  con XX representando los átomos de carbono o de boro. En esta posición el Rh se encuentra por encima de dos átomos XX y su proyección sobre la lámina de BGDY se encuentra a la mitad de la distancia del enlace que los une. Las posiciones  $bridgeplaneXX$  son similares a las anteriores con la salvedad de que el rodio se encuentra situado en el mismo plano que define de la lámina de BGDY.

Se han probado múltiples posiciones iniciales del  $Rh$  sobre la lámina de BGDY hasta obtener la posición en la cual la energía del sistema es mínima, calculada con la ecuación (6). Estas posiciones que se han probado se pueden ver en la Figura 3.

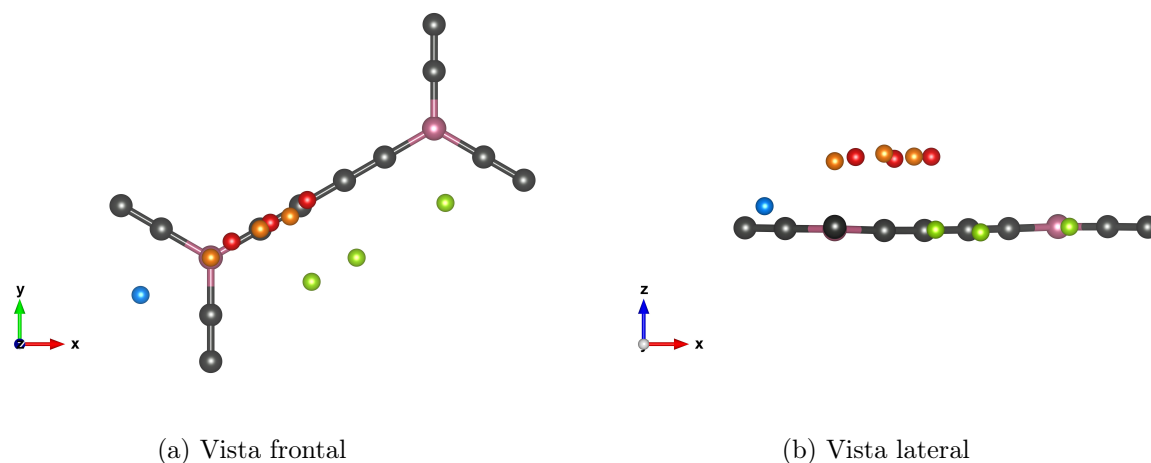


Figura 3: En gris se representan los átomos de C y en rosa los átomos de B. Los átomos de Rh se representan con diferentes colores según la posición inicial en la que se encuentren situados: en verde se representan los átomos de Rh en las posiciones  $bridgeplaneXX$ , en azul en la posición  $cornerCBC$ , en naranja las posiciones  $topX$  y en rojo las posiciones  $bridgeXX$ .

Se ha podido comprobar que, tras estudiar diferentes posiciones iniciales, el sistema final variaba en torno a dos posiciones concretas, colocando el  $Rh$  o bien en la posición  $cornerCBC$  o bien en la posición  $topC1$ . En las Figuras 4 y 5 se muestran las configuraciones más estables de estas dos situaciones mencionadas.

En la siguiente Tabla 1 se muestran las distancias y las energías de adsorción de cada una de las dos configuraciones mostradas en las Figuras 4 y 5. Los valores de la energía y las distancias que nos interesan a lo largo de la memoria son las explicadas a continuación:

- $E_{ads}(Rh)$ : energía de adsorción del rodio calculada según la ecuación (6).
- $d_{Rh-CX}$ : la X indica el número del carbono. Distancia del rodio al carbono al que se encuentra enlazado.
- $d_{Rh-B}$ : distancia del rodio al boro.

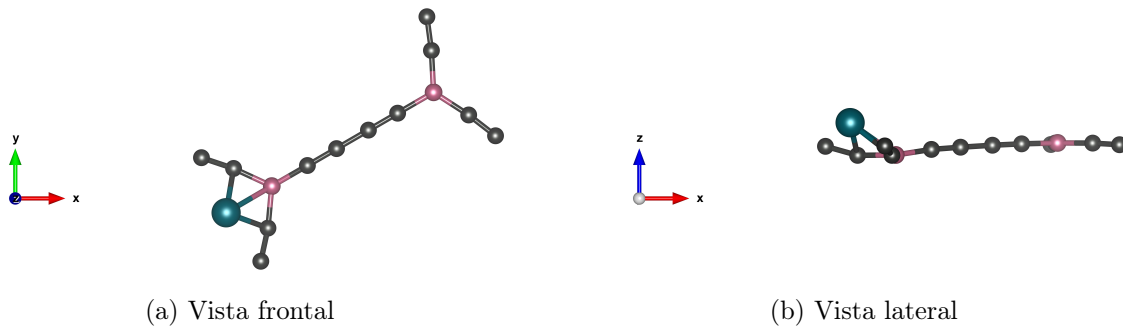


Figura 4: Posición final *cornerCBC* con mayor energía de adsorción. En gris se representan los átomos de C, en rosa los de B y en verde los de Rh.

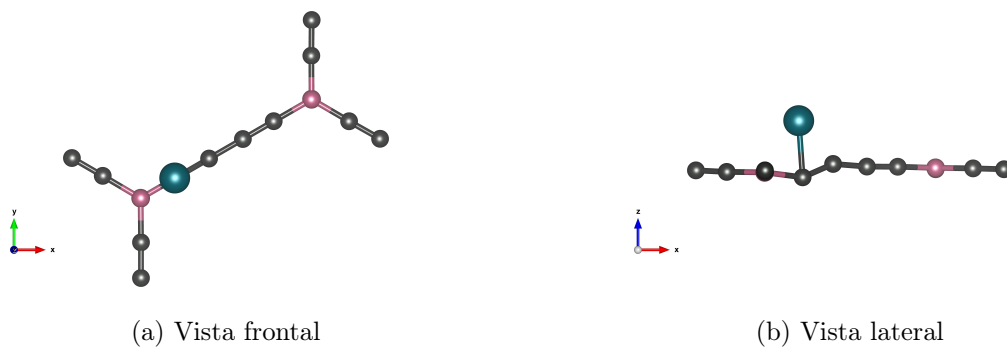


Figura 5: Posición final *topC1* con mayor energía de adsorción.

Tabla 1: Energías de adsorción y distancias de las configuraciones más favorables en la adsorción del rodio.

Rh+BGDY			
Posición	$E_{ads}(Rh)$ [eV]	$d_{Rh-C1}$ [Å]	$d_{Rh-B}$ [Å]
<i>cornerCBC</i>	3.511	2.024 - 2.031	2.269
<i>topC1</i>	3.100	1.986	

Como se puede comprobar con los datos proporcionados por la Tabla 1, la configuración más estable corresponde con el átomo de Rh colocado en la posición *cornerCBC* cerca del átomo de boro, acorde con resultados obtenidos para la adsorción de otros metales de transición, como Co, Pd, y V, por E. Germán et al. (2021) [4].

#### 4.1.1 Densidad de estados

Una vez realizados los cálculos y habiendo obtenido la configuración más favorable, se ha hecho un estudio más profundo sobre la configuración *cornerCBC*. Se ha estudiado su densidad de estados, de carga y de spin, que posteriormente se comparará con las obtenidas cuando la lámina de *Rh@BGDY* adsorba las moléculas de hidrógeno.



En la siguiente Figura 6 se muestra la Densidad de Estados Electrónicos (D.O.S) del sistema. Se ha tomado la energía de Fermi ( $E_F$ ) como origen de las energías para los niveles electrónicos. En color negro y rojo se muestran la densidad de estados de los electrones con spin *up* y *down* del sistema completo de Rh@BGDY respectivamente. Las áreas de color morado y azul corresponden con la densidad de estados de los electrones con spin *up* y *down* de la proyección del rodio respectivamente. Primeramente, la magnetización del sistema es igual a  $1\mu_B$ , lo que nos indica que no se tiene la misma cantidad de estados con spin *up* y *down* aunque la diferencia es pequeña y observable en torno a la energía de Fermi, tal y como se puede ver en la Figura 6.

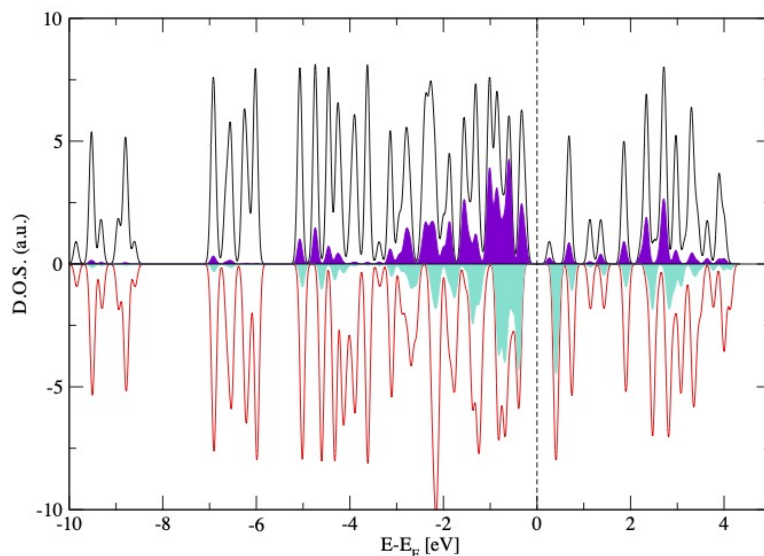


Figura 6: Densidad de estados del sistema Rh@BGDY junto con la proyección de la densidad de estados del Rh.

#### 4.1.2 Densidad de carga y de spin

En la siguiente Figura 7 se muestra la diferencia de densidad de carga del sistema. El color azul corresponde con una disminución de la densidad de carga, mientras que el color amarillo corresponde con el aumento de esta. Estos colores se mantendrán a lo largo de la memoria. La densidad de carga ha sido calculada según la ecuación (8) y se ha elegido representar una isosuperficie de  $0.0038 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ , valor que se mantendrá a lo largo de la memoria para las posteriores densidades de carga. Vemos que la diferencia de densidad de carga se encuentra localizada principalmente en torno al rodio junto con los átomos de carbono y de boro a los que se enlaza. En el resto de la cadena no se aprecian cambios significativos. Esta distribución de la carga nos indica que el enlace es fuerte. Además, como hemos visto en el apartado anterior, la energía de enlace del Rh con la lámina de BGDY tiene un valor bastante elevado de 3.5 eV. Todo esto nos lleva a concluir que el Rh sobre BGDY es un buen sistema candidato como catalizador de átomo único y que puede resultar de interés para la adsorción de hidrógeno.

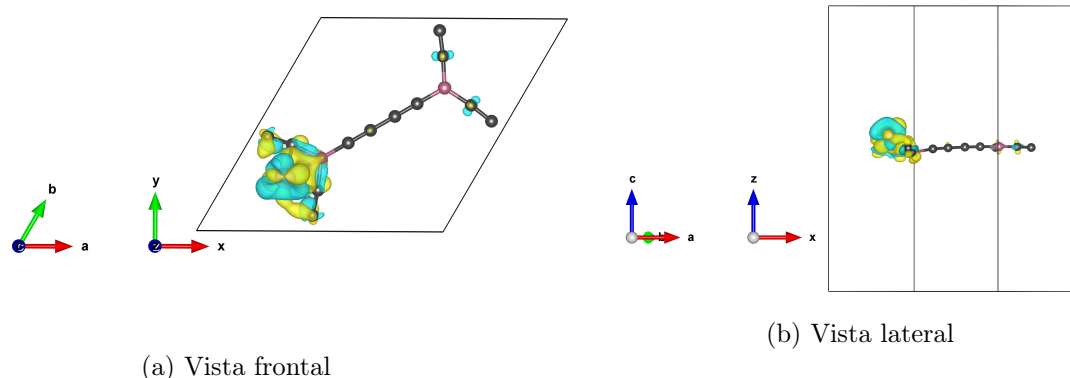


Figura 7: Diferencia de la densidad de carga del Rh@BGDY. En amarillo se representa el aumento de la diferencia de la densidad de carga y en azul la disminución de esta.

En la Figura 8 podemos ver la densidad de spin correspondiente al sistema. Esta densidad de spin corresponde con la diferencia entre los estados con spin *up* menos los de spin *down*. El color amarillo representa que son mayoritarios los estados con spin *up* en el sistema, mientras que el color azul representa que son mayoritarios los de spin *down*. Se ha elegido representar una isosuperficie de  $0.0018 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ , valor el cual se mantendrá a lo largo de la memoria para las posteriores densidades de spin. Se puede apreciar que tras la adsorción del Rh hay un exceso de spin *up* en torno al Rh y a los carbonos enlazantes. La cadena no queda alterada tras la adsorción del rodio.

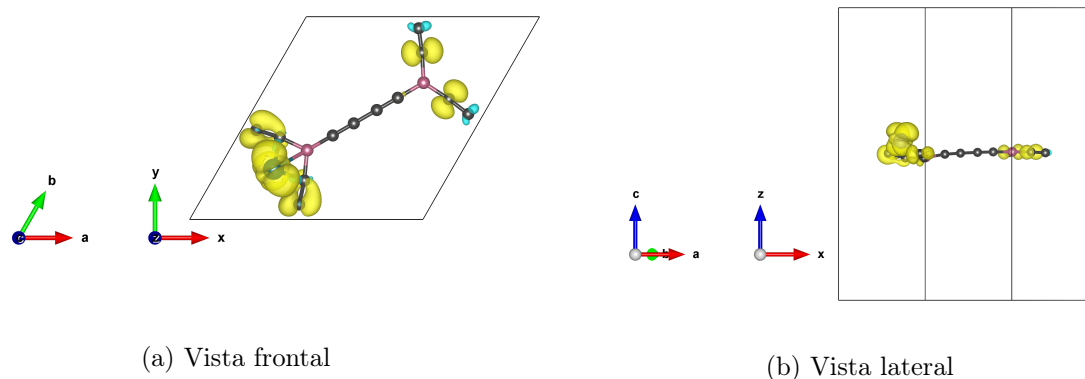


Figura 8: Densidad de spin del Rh@BGDY.

## 4.2 Adsorción de una molécula de hidrógeno

Para realizar el estudio de la adsorción de las moléculas de  $H_2$ , se ha seguido el mismo procedimiento que para el Rh, comenzado por una única molécula. Se ha probado la adsorción de esta primera molécula tanto en forma disociada como no disociada. Algunas de las posiciones relevantes corresponden con encima y debajo del átomo de Rh así como de los distintos átomos de C y B que se encuentran cercanos al Rh. En total se han probado hasta 32 configuraciones iniciales diferentes para encontrar el sistema de mínima energía.



Para el estudio de las sucesivas moléculas se seguirá el mismo procedimiento que el que se va a realizar en esta sección. Previamente se explicarán los valores de la energía y las distancias más relevantes que se van a mencionar a lo largo del estudio de la adsorción de moléculas de  $H_2$ .

- $E_{ads}(H_2)$ : energía de adsorción de la última molécula de  $H_2$  añadida al sistema. Esta energía se calculará a partir de la ecuación (7).
- $d_{H-H}$ : distancia entre los dos hidrógenos que forman la molécula de  $H_2$ . Cuando esta distancia es mayor de 1.0 Å se considera que la molécula está disociada.
- $d_{H-Rh}$ : distancia entre la molécula de  $H_2$  al rodio, medida desde el hidrógeno que se encuentra más cercano a este.
- $d_{H-C}$ : distancia entre la molécula de  $H_2$  al carbono más cercano, medida desde el hidrógeno que se encuentra más cercano a este.

Sobre el sistema de energía mínima obtenido en la adsorción de Rh, se han probado diferentes posiciones iniciales de la molécula de hidrógeno. Finalmente, se ha observado que en la adsorción de la primera molécula, esta siempre se adsorbe en forma molecular, ya que a pesar de haber estudiado posiciones iniciales en las cuales las moléculas se encontraban en forma disociada, tras el cálculo las moléculas o se adsorben en forma molecular o el sistema no llega a adsorber la molécula, es decir, la molécula tiende a alejarse del sistema.

Como ya se ha mencionado, no se ha encontrado ninguna situación en la cual la molécula de  $H_2$  se adsorba en forma disociada. Sin embargo, para afirmar esta situación, se han probado posibles configuraciones que puedan llevar a la adsorción de la molécula en forma disociada. A pesar de haber realizado una búsqueda más exhaustiva de esta situación, los resultados obtenidos afirman que la adsorción de una molécula de  $H_2$  disociada en el sistema de  $Rh@BGDY$  no es posible. Por lo tanto, se puede afirmar que la primera molécula de  $H_2$  solamente se adsorbe en forma molecular. En el apéndice 6.B se puede encontrar información más detallada sobre este estudio.

En la Figura 9 se muestra la configuración de mínima energía donde se puede ver la posición final en la cual se ha adsorbido la molécula de  $H_2$  y en la Tabla 2 las distancias resultantes, de tal forma que se puede asegurar que la distancia entre hidrógenos corresponde a la forma molecular de esta.

Se puede comprobar que la molécula de hidrógeno se activa, ya que la distancia entre los hidrógenos ha aumentado respecto a la distancia que tienen cuando la molécula está aislada, cuyo cálculo se ha realizado y ha resultado ser de 0.751 Å.

Tabla 2: Energía de adsorción y distancias de la adsorción de la primera molécula de hidrógeno.

$H_2+Rh@BGDY$		
$E_{ads}(H_2)$ [eV]	$d_{H-H}$ [Å]	$d_{H-Rh}$ [Å]
0.770	0.884	1.711



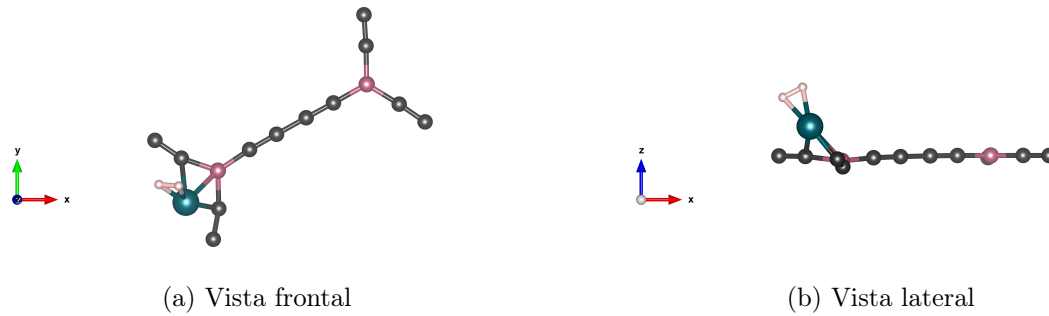


Figura 9: Posición de mínima energía en la adsorción de una molécula de hidrógeno. En gris se representan los átomos de C, en rosa oscuro los de B, en verde los de Rh y en rosa claro la molécula de  $H_2$ . Estos colores se mantendrán a lo largo de la memoria.

#### 4.2.1 Densidad de estados

La densidad de estados resultante es la siguiente mostrada en la Figura 10. De igual forma que en la densidad de estados en la adsorción del rodio, los colores negro y rojo corresponden a la densidad de estados con spin *up* y *down*, correspondientes a la estructura completa de  $H_2 + Rh@BGDY$ . Las áreas sombreadas de color azul y verde corresponden también a la densidad de estados con spin *up* y *down* del hidrógeno proyectado. Este código de colores se mantendrá en adelante, correspondiendo los colores negro y rojo a la densidad de estados con spin *up* y *down* del sistema completo que se esté estudiando. Se ha tomado como origen de energías la correspondiente a la energía de Fermi ( $E_F$ ) del sistema.

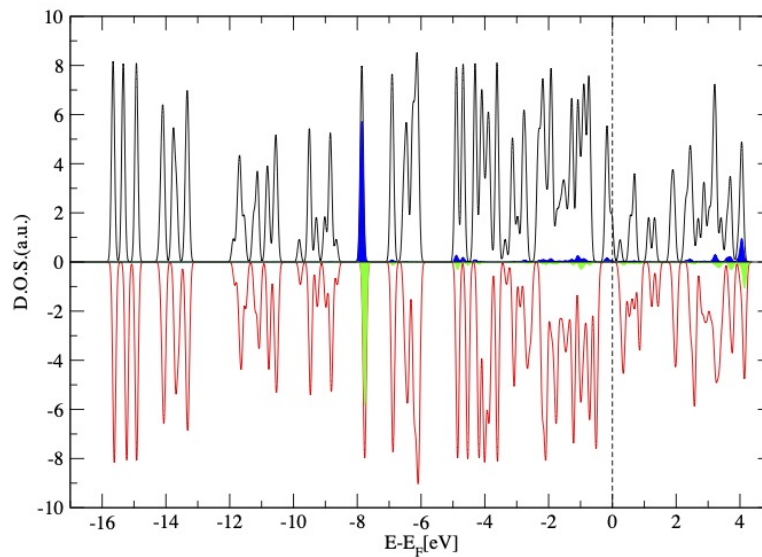


Figura 10: Densidad de estados del  $H_2 + Rh@BGDDY$  junto con la proyección del  $H_2$ .

De nuevo, la magnetización del sistema es distinta de cero, lo que quiere decir que la densidad de estados con spin *up* y *down* no son las mismas.

Comparando con la D.O.S. obtenida en el caso del Rh (Figura 6), se puede ver que en torno a la energía  $E - E_F = -8$  eV, energía en la cual no hay estados en el sistema Rh@BGDY, ahora aparece un pico. Este pico corresponde con la densidad de estados del hidrógeno molecular y por tanto, corresponde con el nivel molecular del hidrógeno, ya que tenemos un estado con spin *up* y otro con spin *down*.

#### 4.2.2 Densidad de carga y spin

En las siguientes Figuras 11 se muestra la diferencia de la densidad de carga tras la adsorción de la primera molécula de  $H_2$ . El enlace que forman los hidrógenos con el rodio es de tipo electrostático. Se produce aumento de la diferencia de la densidad de carga en la zona que se encuentra entre la molécula de hidrógeno y el átomo de rodio. Sin embargo, se produce una disminución de la densidad de carga en las zonas más alejadas del enlace, dando lugar a una polarización de la carga electrónica en torno a la molécula de hidrógeno y en torno al átomo de Rh, produciéndose una interacción electrostática entre ambas distribuciones de carga polarizada. El Rh polariza la carga de la molécula del  $H_2$  y el resto de los átomos no participan en el enlace. Este tipo de resultados se han obtenido en otros trabajos acerca de la adsorción de hidrógeno empleando otros catalizadores [8].

En la Figura 12 se muestra la densidad de spin del sistema. Se puede apreciar que el hidrógeno no contribuye a esta, ya que no existe ningún aumento ni disminución de esta densidad a su alrededor.

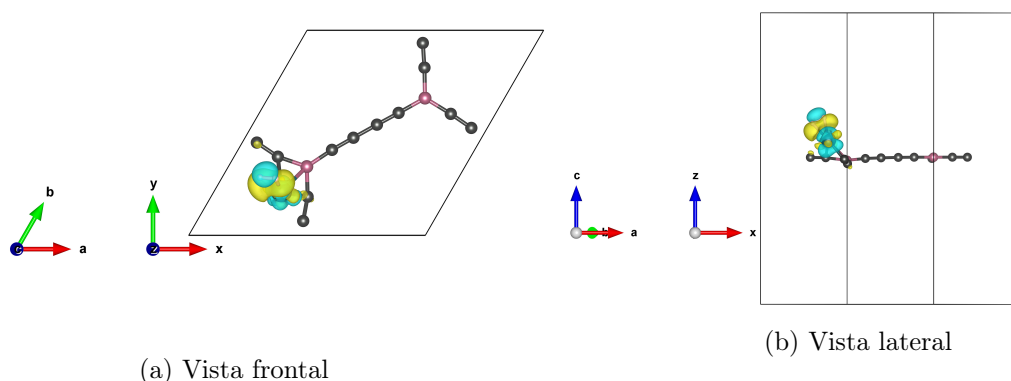


Figura 11: Diferencia de la densidad de carga en la adsorción de una molécula de hidrógeno.

#### 4.3 Adsorción de dos moléculas de hidrógeno

En la adsorción de la segunda molécula de hidrógeno se han obtenido dos configuraciones con energías similares. En la de mayor energía de adsorción, ambas moléculas de hidrógeno se encuentran en forma molecular, mientras que en la otra de las configuraciones, una de las moléculas se encuentra

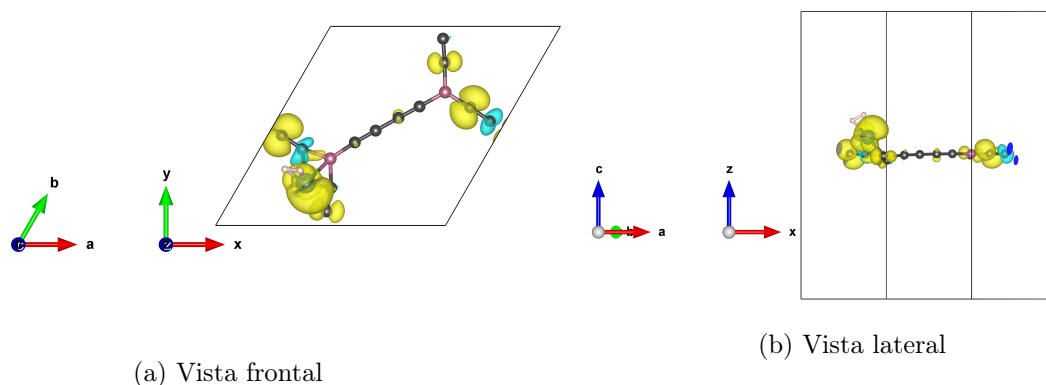


Figura 12: Densidad de spin en la adsorción de una molécula de hidrógeno.

disociada, pasando de haber estado activada a disociarse. Las dos energías son competitivas aunque la primera de ellas es la estructura más estable. En las siguientes Figuras 13 y 14 se muestran dichas configuraciones y en la Tabla 3 las energías de adsorción junto con las distancias más relevantes.

Debido a que ambas energías son muy cercanas, se ha hecho un estudio para obtener más información acerca de estas dos situaciones y de esta forma confirmar que la configuración con mayor energía de adsorción corresponde con la configuración 1. Esto se puede ver en el apéndice 6.C.

Tabla 3: Energía de adsorción y distancias entre hidrógenos y entre las moléculas de hidrógeno y el radio de las dos configuraciones mostradas en las Figuras 13 y 14.

$2H_2 + Rh@BGDY$			
Configuración	$E_{ads}(H_2)$ [eV]	$d_{H-H}$ [Å]	$d_{H-Rh}$ [Å]
1	0.581	0.894 - 0.915	1.673 - 1.661
2	0.555	0.885 - 1.733	1.695 - 1.523

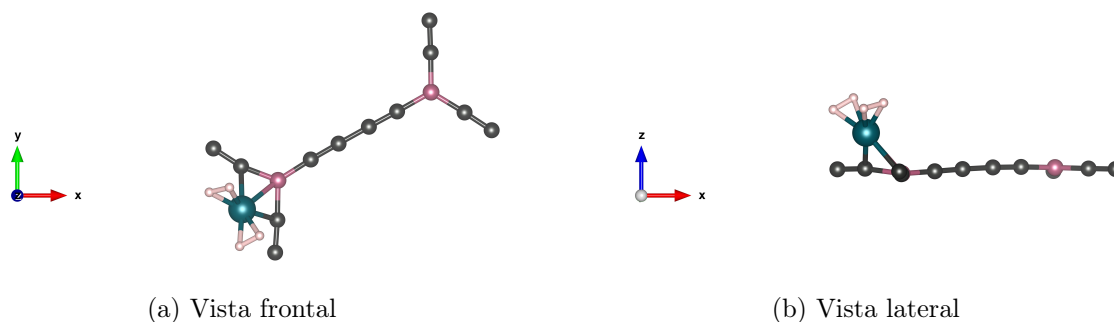


Figura 13: Configuración 1: Configuración con energía de adsorción mayor, en la cual ambas moléculas de hidrógeno se encuentran en forma molecular interactuando exclusivamente con el Rh.

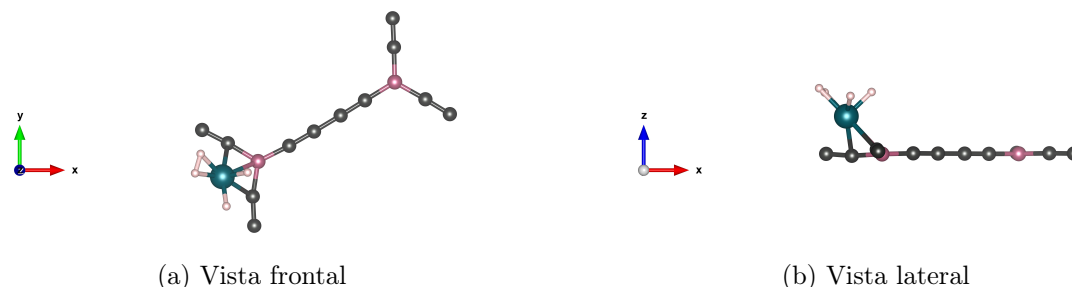


Figura 14: Configuración 2: Segunda configuración con mayor energía de adsorción, en la cual una de las moléculas se encuentra en forma disociada.

#### 4.3.1 Densidad de estados

Se ha estudiado la densidad de estados para ambas situaciones presentadas anteriormente, ya que resulta interesante comparar los resultados entre ellas. En la siguiente Figura 15 se muestra la densidad de estados de la configuración 1. Se puede ver que tiene una situación similar a la mostrada en la Figura 10, ya que de nuevo se ve como en torno a la energía correspondiente con  $E - E_F = -8$  eV se encuentra el nivel molecular de ambas moléculas de hidrógeno.

En la siguiente Figura 16 se muestra la densidad de estados de la segunda de las configuraciones mostradas anteriormente. En esta segunda situación, solo se encuentra uno de los dos picos que corresponde con el hidrógeno molecular. La densidad de estados de la molécula de hidrógeno disociada se encuentra hibridada entre la densidad de estados del Rh@BGDY, en el rango de energías de  $-7$  y  $4$  eV.

#### 4.3.2 Densidad de carga y spin

Primeramente se va a estudiar diferencia de la densidad de carga de ambas configuraciones. En las Figuras 17 y 18 se muestran las densidades de carga en los dos casos, la primera de ellas corresponde con la situación de mayor energía de adsorción, es decir, cuando las dos moléculas se adsorben en forma molecular.

En el sistema formado por las dos moléculas de hidrógeno adsorbidas en forma molecular, el tipo de enlace que se forma entre las moléculas de hidrógeno y el Rh es del mismo tipo al mencionado en la sección anterior, de tipo electrostático. Sin embargo, cuando el sistema está formado por una molécula de hidrógeno en forma molecular y otra disociada, se presentan dos tipos de enlaces diferentes. Uno de ellos es el enlace de tipo electrostático que se forma entre la molécula no disociada de  $H_2$  con el Rh, mientras que el otro enlace, formado por la molécula de  $H_2$  disociada y el Rh es de tipo hidruro. Este se caracteriza porque el hidrógeno monoatómico se enlaza con un metal formando un enlace de tipo covalente. En la Figura 18 se puede ver esto ya que en la zona de alrededor de la molécula disociada presenta un aumento de la diferencia de la densidad de carga.

En las Figuras 19 y 20, se muestran las densidades de spin de las dos configuraciones comentadas anteriormente. De nuevo la primera de ellas corresponde con la situación más estable.

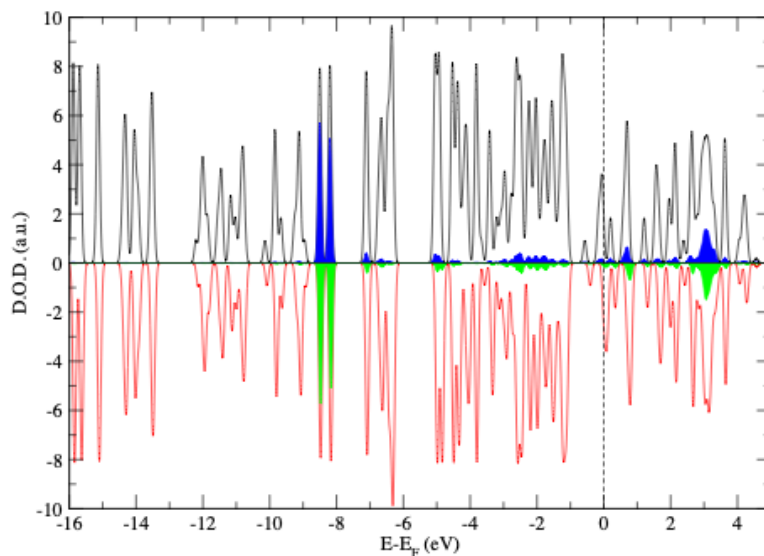


Figura 15: Densidad de estados del sistema  $2H_2 + Rh@BGDY$  junto con la proyección de las dos moléculas de  $H_2$  correspondiente a la configuración 1.

La magnetización del sistema en ambas configuraciones es distinta de cero y como se puede ver en las Figuras 19 y 20, no se produce ningún cambio alrededor de los átomos de hidrógeno.

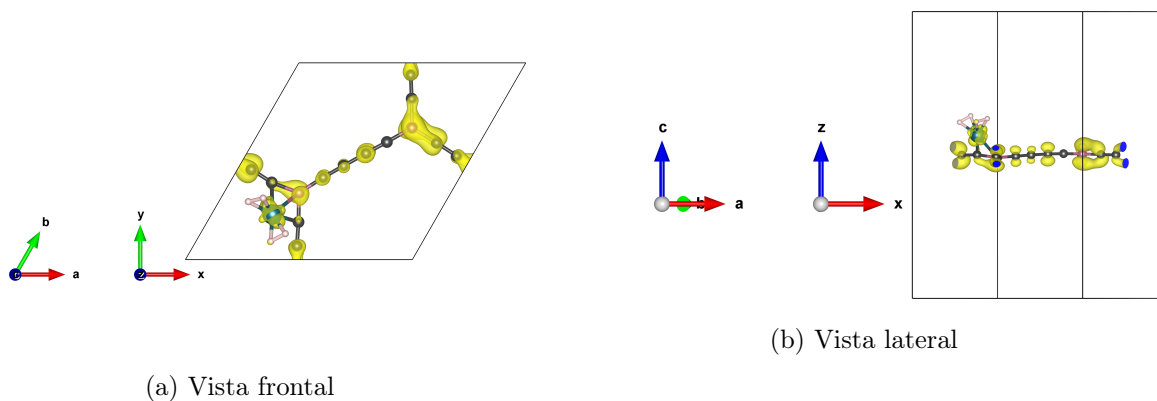


Figura 19: Densidad de spin de la configuración 1.

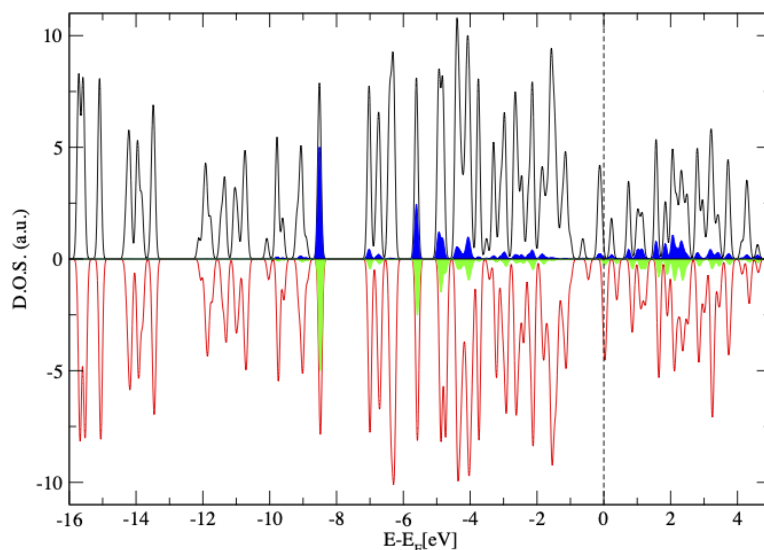


Figura 16: Densidad de estados del sistema  $2H_2 + Rh@BGDY$  junto con la proyección de las dos moléculas de  $H_2$  correspondiente a la configuración 2.

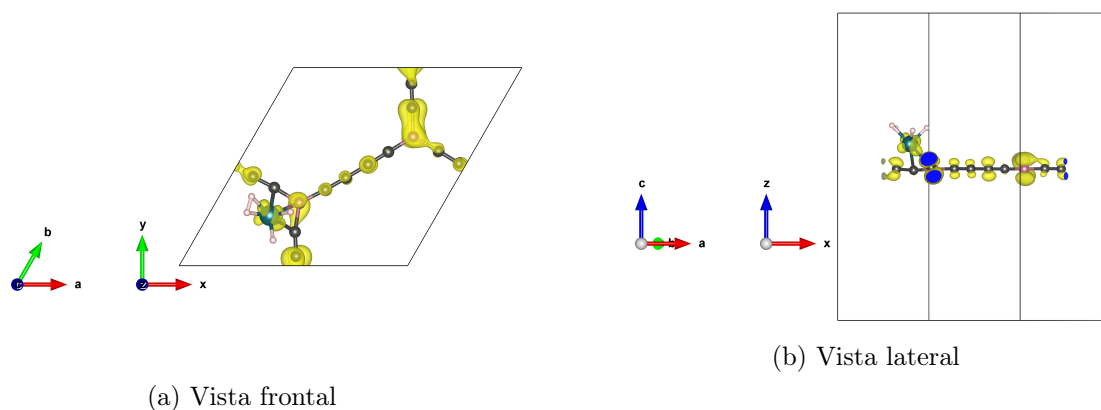


Figura 20: Densidad de spin de la configuración 2.

#### 4.4 Adsorción de tres moléculas de hidrógeno: caso 1

En la adsorción de la tercera molécula de  $H_2$  se van a presentar dos situaciones que se han obtenido en el estudio de la adsorción de esta tercera molécula de  $H_2$ . De igual forma que en la adsorción de las dos moléculas de  $H_2$ , después de probar diferentes configuraciones iniciales, se llegó a las dos situaciones que se van a presentar a continuación. Ambos sistemas resultan interesantes de estudiar aunque la segunda de ellas corresponde con el sistema de mínima energía tras la adsorción de esta

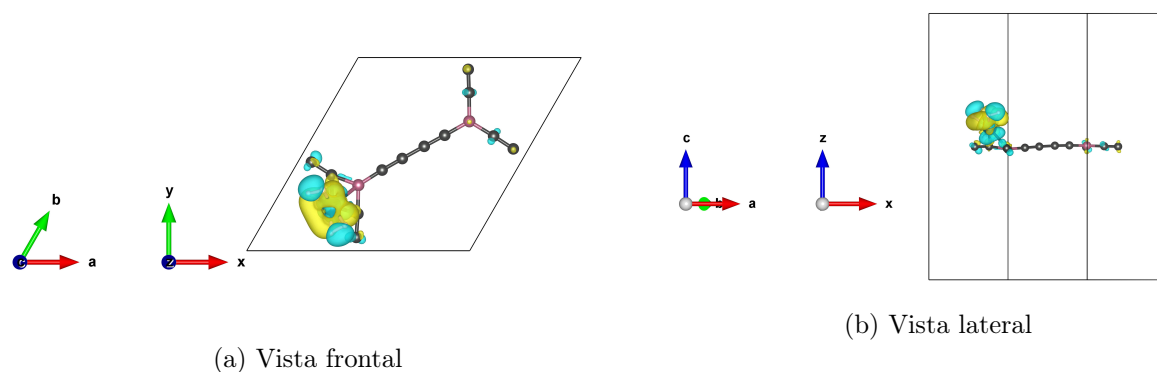


Figura 17: Diferencia de la densidad de carga de la configuración 1, la cual corresponde con la configuración más estable.

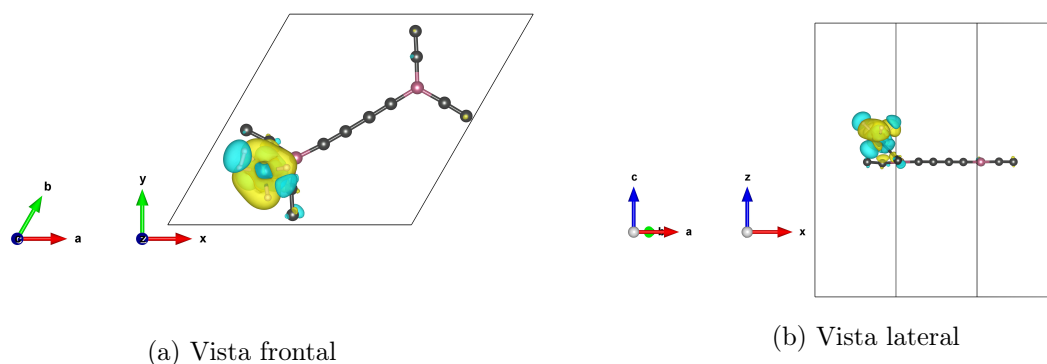


Figura 18: Diferencia de la densidad de carga de la segunda configuración 2.

tercera molécula.

Primeramente se obtuvo la configuración mostrada en la Figura 21. Podemos ver que dos de las moléculas se encuentran de forma no disociada y una de ellas disociada. La energía de adsorción y las distancias más relevantes de esta nueva situación se encuentran en la Tabla 4.

Tabla 4: Energía de adsorción, distancias entre los dos hidrógenos de cada una de las moléculas y distancia de las moléculas al rodio.

$3H_2 + Rh@BGDY$		
Molécula	$d_{H-H}$ [Å]	$d_{H-Rh}$ [Å]
1	0.887	1.691
2	0.796	1.910
3	1.936	1.547
$E_{ads}(H_2)$ [eV]	0.313	

Vemos que en este caso, la energía de adsorción ha disminuido conforme la estructura ha adsorbido una mayor cantidad de moléculas de hidrógeno, pero esta aún sigue siendo relevante.

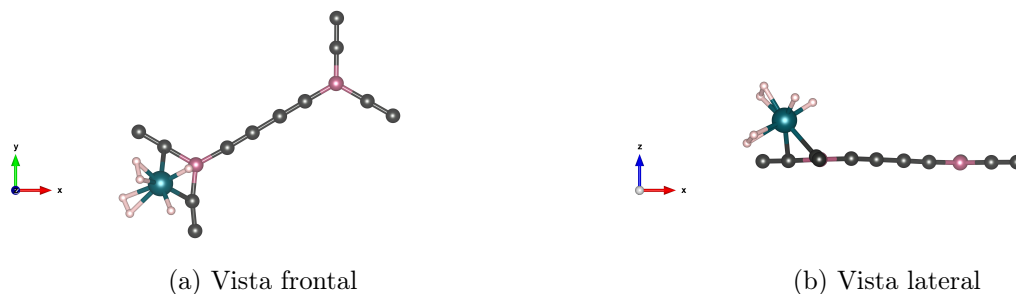


Figura 21: Primera configuración de mínima energía encontrada en la adsorción de la tercera molécula de hidrógeno.

#### 4.4.1 Densidad de estados

A continuación se muestra en la Figura 22 la densidad de estados correspondiente a la situación mostrada en la Figura 21.

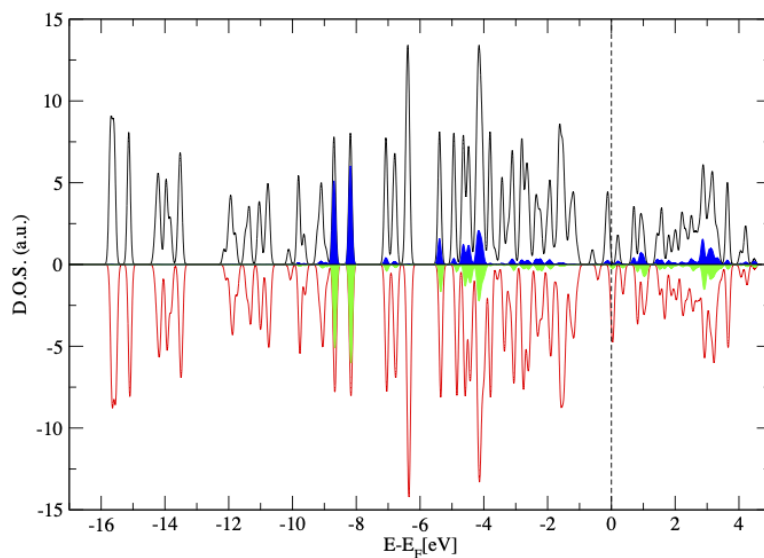


Figura 22: Densidad de estados de la primera configuración encontrada con mayor energía de adsorción.

De igual forma que en la sección anterior, como dos de las moléculas de hidrógeno están en forma molecular, en la densidad de estados se aprecian los dos picos correspondientes a esta situación, los estados correspondientes a la molécula disociada se encuentran hibridados con los del Rh@BGDY.



#### 4.4.2 Densidad de carga y spin

En la densidad de carga mostrada en la Figura 23, vemos que la situación es equivalente a la dada en la Figura 18, ya que las dos moléculas de hidrógeno no disociadas forman un enlace de tipo electrostático mientras que, la molécula disociada forma un enlace de tipo hidruro.

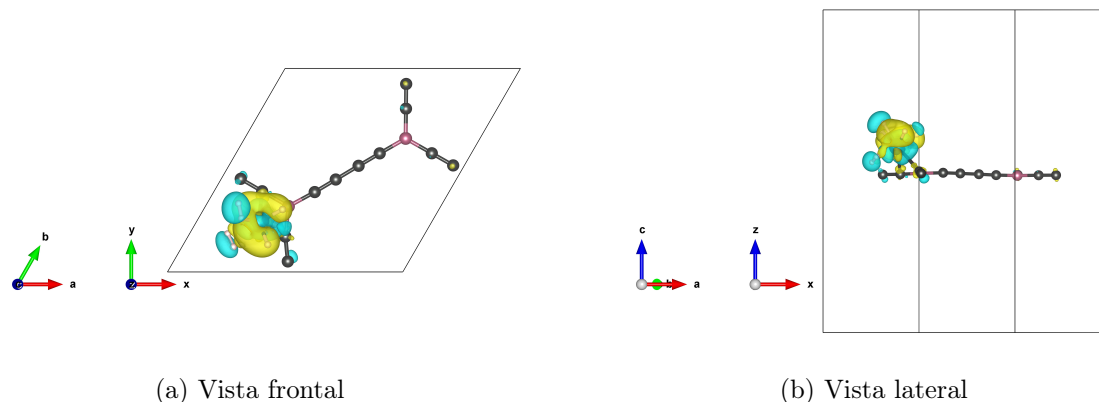


Figura 23: Densidad de carga en el primer caso encontrado de la adsorción de la tercera molécula de hidrógeno.

En la Figura 24 se muestra la densidad de spin de esa misma primera configuración encontrada, en la cual podemos ver que de nuevo, el hidrógeno no contribuye a esta, ya que no se produce ningún aumento ni disminución de la densidad de spin en torno a los hidrógenos. Nuevamente la magnetización del sistema resulta ser distinta de cero. Vemos por tanto que esta situación encontrada es muy similar a la estudiada en la adsorción de dos moléculas de hidrógeno, la mostrada en la Figura 14, con la salvedad de que tener una molécula más de  $H_2$  adsorbida en forma molecular cuyo comportamiento es similar con lo ya estudiado.

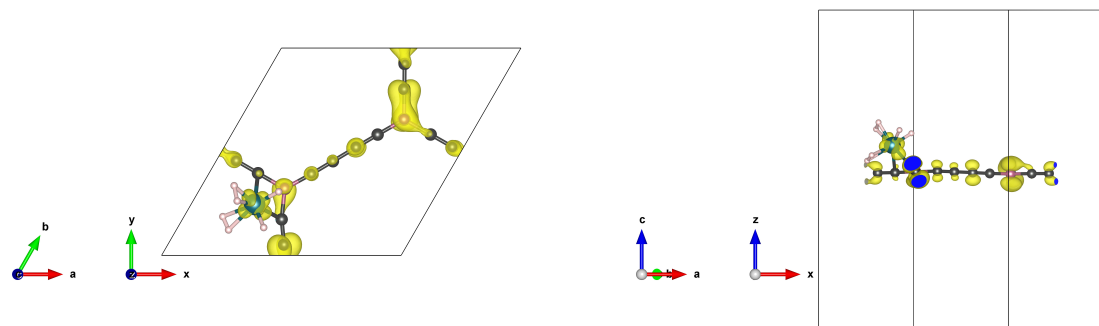


Figura 24: Densidad de spin del primer caso encontrado en la adsorción de la tercera molécula de hidrógeno.

#### 4.5 Adsorción de tres moléculas de hidrógeno: caso 2

Tras realizar un estudio más profundo, se obtuvo como configuración más favorable la mostrada en la Figura 25. Podemos ver que dos de las moléculas se encuentran de forma no disociada y una de

ellas disociada. Sin embargo los dos hidrógenos disociados no se encuentran enlazados al Rh, sino que uno de ellos ha pasado a enlazarse con el C tal y como se observa en la Figura 25. La energía de adsorción y las distancias más relevantes de esta nueva situación se encuentran en la Tabla 5.

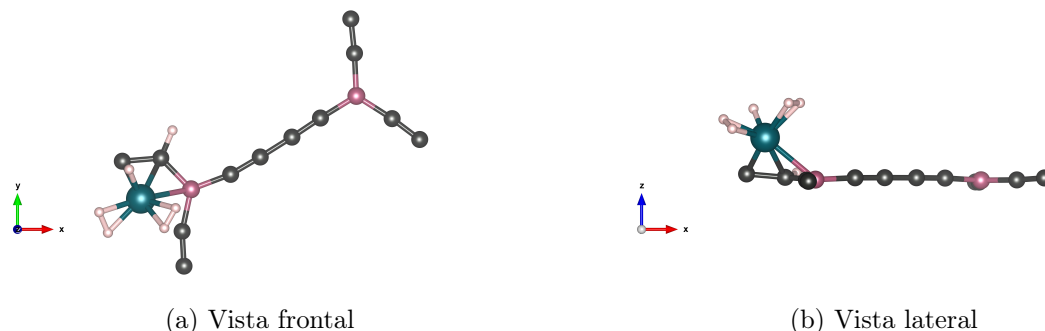


Figura 25: Configuración de mínima energía en la adsorción de la tercera molécula de hidrógeno.

Tabla 5: Energía de adsorción, distancias entre los dos hidrógenos de cada una de las moléculas, distancia de las moléculas al rodio y distancia entre el hidrógeno y el carbono.

$3H_2 + Rh@BGDY$			
Molécula	$d_{H-H}$ [Å]	$d_{H-Rh}$ [Å]	$d_{C-H}$ [Å]
1	0.826	1.809	
2	0.874	1.712	
3	3.130	1.546	1.099
$E_{ads}(H_2)$ [eV]		0.685	

Hasta este momento, la energía de adsorción disminuía conforme la lámina de BGDY adsorbía moléculas de hidrógeno, tal y como se ha podido comprobar en la sección anterior (ver Tabla 4). Sin embargo, tras la adsorción de la tercera molécula de  $H_2$  en esta nueva configuración, la energía de adsorción ha aumentado considerablemente. Probablemente esto sea debido al fuerte enlace formado entre  $C - H$ .

Además de haber aumentado dicha energía, se ha encontrado una situación nueva en la cual uno de los hidrógenos se enlaza con uno de los átomos de carbono de la lámina de BGDY. Esto lleva a pensar un posible mecanismo de *spillover*.

En esta segunda configuración, dos de las moléculas se encuentran en forma molecular mientras que una de ellas ha sido disociada. Tras ser disociada, uno de los hidrógenos se enlaza con el rodio y el otro con uno de los carbonos de la lámina. Esto es una etapa del *spillover*. Consiste en que la molécula de hidrógeno, tras haber sido absorbida por el sistema, el metal que hace la función de catalizador (en este caso el Rh) la disocia y uno de los hidrógenos es transferido del metal a uno de los átomos que forman la lámina [25].

La presencia del rodio no implica necesariamente que los carbonos correspondientes a la cadena de BGDY estén inactivos. El *spillover* del hidrógeno está documentado por otros autores y han mostrado que la adsorción de átomos de hidrógeno por el carbono es estable [26]. Esta situación que involucra la transferencia de electrones, modifica la naturaleza química de la lámina del BGDY

y es capaz de activar al material [27].

#### 4.5.1 Densidad de estados

A continuación se muestra en la Figura 26 la densidad de estados de la configuración mostrada en la Figura 25, correspondiente a la segunda configuración.

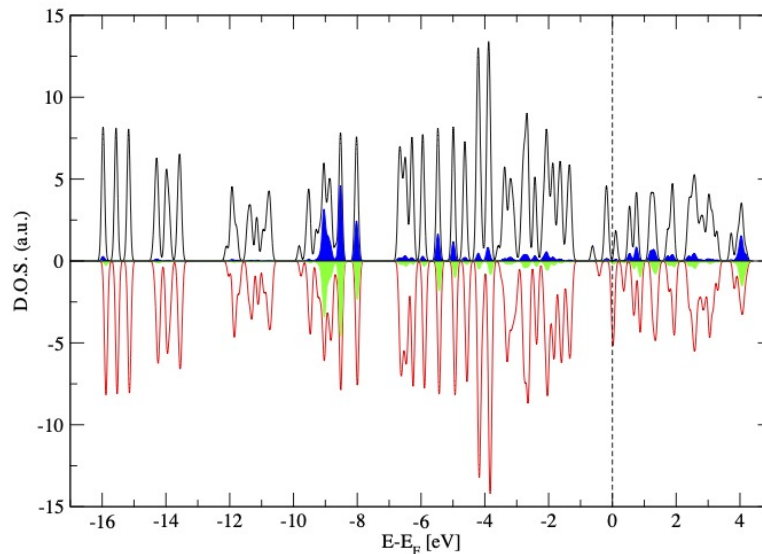


Figura 26: Densidad de estados de la configuración de máxima energía de adsorción en el sistema  $3H_2 + Rh@BGDY$  junto con la proyección de las tres moléculas de  $H_2$ .

Como dos de las moléculas de hidrógeno están adsorbidas en forma molecular, en la densidad de estados se aprecian los dos picos correspondientes a esta situación, aunque estos picos no son tan pronunciados como en otras situaciones anteriores, sino que la hibridación de los estados de la molécula disociada con los estados del  $Rh@BGDY$  tienen casi la misma importancia que estos picos. Esto se puede apreciar en el rango de energías de entre los  $-10$  eV hasta los  $-8$  eV. Esto puede deberse al fuerte enlace entre el hidrógeno y el carbono. De nuevo la magnetización del sistema es distinta de cero.

#### 4.5.2 Densidad de carga y spin

En la densidad de carga mostrada en la Figura 27, correspondiente a la configuración de mínima energía, vemos que los enlaces formados tienen cierta similitud a la dada en la Figura 17, ya que las dos moléculas de  $H_2$  que no están disociadas presentan un enlace de tipo electrostático. Se puede ver de nuevo la polarización de la carga de la molécula de  $H_2$ , ya que entre las moléculas de  $H_2$  y el

Rh se produce un aumento de la diferencia de densidad de carga mientras que en los extremos del enlace una disminución de esta.

La molécula que se encuentra disociada forma dos enlaces, por un lado el enlace con el Rh y por otro con el C. El enlace que forma uno de los hidrógenos con el Rh es de tipo hidruro, ya que se enlaza con el metal y forma un enlace de tipo covalente de la misma forma que en la sección anterior (Figura 18), que se puede apreciar por el aumento de la densidad de carga en el hidrógeno y la disminución de esta en el Rh. Se puede apreciar claramente el enlace entre el hidrógeno y el carbono, ya que vemos que se produce un aumento de la densidad de carga en el hidrógeno y una disminución de esta en las inmediaciones del carbono y rodeando al hidrógeno, formando de nuevo un enlace de tipo covalente.

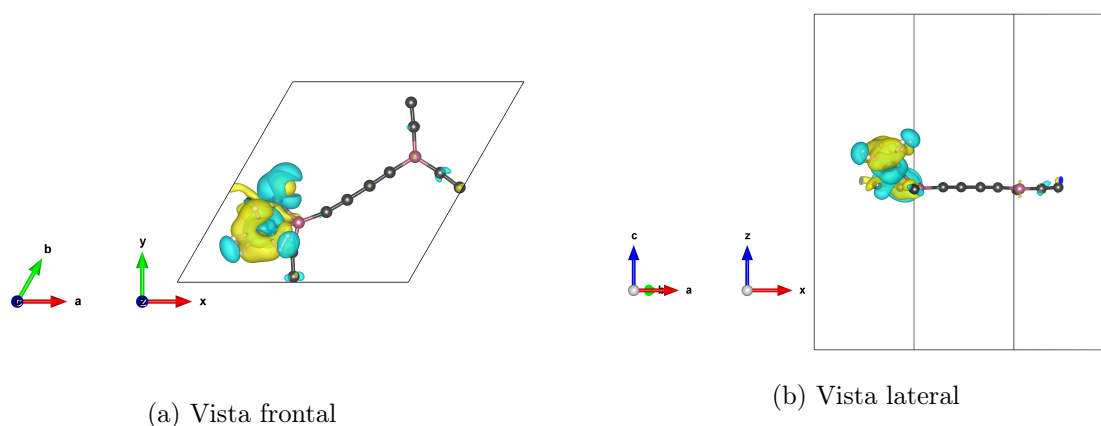


Figura 27: Diferencia de densidad de carga en la adsorción de la tercera molécula de hidrógeno, en la configuración más estable.

En la Figura 28 se muestra la densidad de spin de esta segunda configuración. En esta situación se puede ver que dos de las moléculas de hidrógeno (las que se encuentran en su forma molecular), no contribuyen a la densidad de spin, mientras que, en el hidrógeno que ha formado un enlace con el carbono, se produce un aumento de spin *up*. El hidrógeno disociado de esta última molécula que forma enlace con el Rh tampoco contribuye a la densidad de spin.

#### 4.6 Adsorción de cuatro moléculas de hidrógeno

En la adsorción de la cuarta molécula de hidrógeno, como configuración de mínima energía se ha obtenido el resultado que se muestra en la Figura 29.

En todas las configuraciones que se han probado para la adsorción de la cuarta molécula de hidrógeno, la energía resultante era muy pequeña (del orden de magnitud de  $10^{-2}$  eV) y además, la molécula estaba desorbida, ya que esta resultaba estar en una posición alejada del rodio y con una distancia entre hidrógenos en torno a  $0.8 \text{ \AA}$  (distancia entre hidrógenos de la molécula aislada). Tras añadir esta última molécula al sistema, la energía de adsorción disminuye de forma considerable respecto a la energía anterior (ver Tabla 5) tal y como se puede ver en la Tabla 6. En esta tabla también se pueden ver las distancias entre los átomos que forman las moléculas de hidrógeno, así

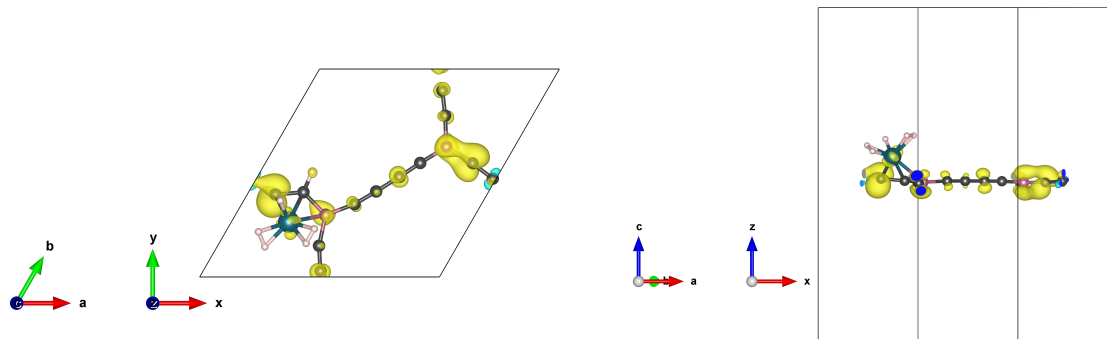


Figura 28: Densidad de spin en la adsorción de la tercera molécula de hidrógeno en la configuración más estable.

como las distancias de los hidrógenos al Rh y al C. Comparando con los resultados de la sección anterior, vemos que apenas ha cambiado el sistema respecto a la configuración obtenida tras la adsorción de la tercera molécula, ya que la cuarta molécula no se ha adsorbido en el sistema.

Tras un estudio en el cual se ha tratado de encontrar la adsorción de la cuarta molécula, se ha llegado a que esta no llega a adsorberse. Por ello, no se ha realizado un estudio más profundo de esta configuración, además de no seguir añadiendo moléculas de hidrógeno al sistema. Podemos concluir por tanto que el sistema de Rh@BGDY llega a la saturación cuando adsorbe la tercera molécula de  $H_2$ .

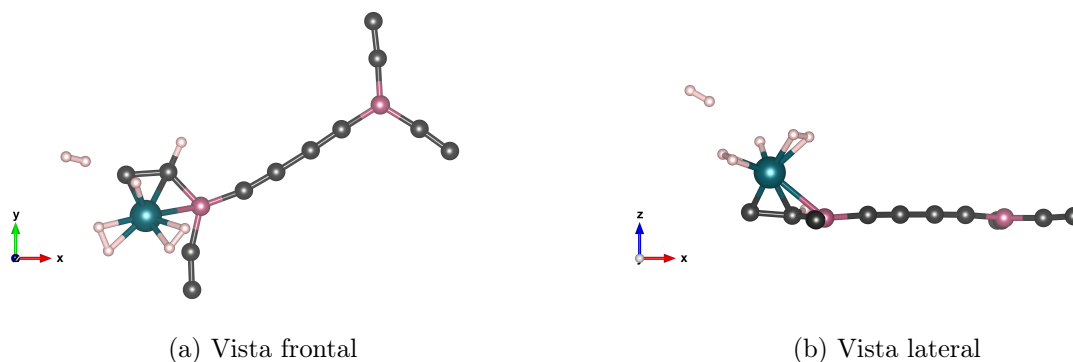


Figura 29: Estructura final tras la adsorción de la cuarta molécula de hidrógeno.



Tabla 6: Energía de adsorción de la configuración mostrada en la Figura 29 junto con las distancias entre hidrógenos de cada una de las moléculas y las distancias de las moléculas al rodio y al carbono.

$4H_2 + Rh@BGDY$			
Molécula	$d_{H-H}$ [Å]	$d_{H-Rh}$ [Å]	$d_{H-C}$ [Å]
1	0.867	1.718	
2	0.829	1.808	
3	3.030	1.541	1.098
4	0.751	3.596	
$E_{ads}(H_2)$ [eV]		0.023	

Después de haber obtenido esta configuración, no se ha procedido a la adsorción de más moléculas de hidrógeno porque se ha considerado que esta situación se ha dado porque el rodio ha alcanzado la saturación con la tercera molécula de hidrógeno. Sin embargo esta interacción de un átomo de hidrógeno con la lámina de BGDY, sugieren que un mecanismo de *spillover* podría ocurrir.

## 5 Conclusiones

A lo largo de esta memoria se ha estudiado la adsorción del rodio como catalizador sobre BGDY. Posteriormente, sobre este sistema de Rh@BGDY se ha realizado un estudio de la adsorción de moléculas de  $H_2$ . Todos estos cálculos se han realizado mediante métodos computacionales, en concreto el método DFT.

Durante el estudio de la adsorción del rodio se observó que este únicamente se adsorbía en dos posibles configuraciones. La más favorable energéticamente, con una energía de adsorción de 3.51 eV, presenta una elevada estabilidad, por lo que el Rh@BGDY es un buen candidato como catalizador de átomo único.

Se pudo comprobar que la adsorción de la primera molécula de hidrógeno se realizaba en forma molecular con una energía de 0.77 eV.

En la adsorción de la segunda molécula de hidrógeno, se obtuvieron dos situaciones cuyas energías resultaban competitivas entre sí. La forma más favorable correspondía con la adsorción de esta segunda molécula en forma no disociada, con una energía correspondiente a 0.58 eV frente a los 0.55 eV correspondientes a la adsorción de la segunda molécula en forma disociada.

En la adsorción de la tercera molécula de hidrógeno, se han estudiado dos situaciones. En la primera de ellas se obtenía el resultado de que la energía de adsorción disminuye conforme aumenta el número de moléculas en el sistema. Sin embargo, tras encontrar la segunda configuración, la cual corresponde con la configuración del sistema de mínima energía, esta aportó una situación diferente, ya que se produce un aumento moderado en la energía de adsorción respecto a las anteriores situaciones hasta los casi 0.69 eV. Esto llevó a pensar en un posible *spillover*, ya que una de las moléculas adsorbidas por el rodio finalmente resultó ser disociada, enlazándose uno de los átomos de hidrógeno al rodio y otro a uno de los carbonos de la cadena del BGDY.



Se probó la adsorción de la cuarta molécula de hidrógeno, aunque esta no llegó a ser satisfactoria, ya que a pesar de haber probado con múltiples configuraciones iniciales, los resultados llevaban a que esta última molécula no llegaba a adsorberse, sino todo lo contrario. La energía de adsorción disminuye, siendo la energía de adsorción del sistema más estable inferior a 0.03 eV.

Después de los resultados obtenidos, el átomo de Rh soportado en una lámina de BGDY es capaz de adsorber hasta tres moléculas de hidrógeno, dos de ellas en forma molecular y la tercera disociada. Uno de los átomos de H de la molécula disociada migra (experimenta *spillover*) desde el átomo de Rh a la lámina, quedándose fuertemente enlazado a un átomo de C. El estudio de esta situación así como el aumento de la energía debido al *spillover* puede llegar a ser interesante y aportar resultados novedosos a este estudio. Hemos realizado estudios de la estabilidad del sistema pero sería interesante estudiar si existen barreras de activación para la disociación del hidrógeno y para el mecanismo de *spillover*. La magnitud de las barreras son las que determinan si los procesos se producirán o no a temperatura ambiente durante un tiempo razonable de experimentación.

## Referencias

- [1] P. Jena. “Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future”. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2 (2011), pp. 206–211.
- [2] H. J. Hwang, Y. Kwon, and H. Lee. “Thermodynamically Stable Calcium-Decorated Graphyne as a Hydrogen Storage Medium”. *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012), pp. 20220–20224.
- [3] E. Tejada. “El vehículo de hidrógeno. Materiales nanoporosos para almacenamiento reversible de hidrógeno: simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis de carbones nanoporosos formados por varias capas de grafeno”. *TFG UVa* (2020). URL: <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/44457>.
- [4] E. Germán, A. Alvarez-Yenes, J. A. Alonso, and M. J. López. “Adsorption of transition metal clusters on Boron-graphdiyne”. *Applied surface science* 548 (2021), pp. 149270–.
- [5] Z. Xu, X. Lv, J. Li, J. Chen, and Q. Liu. “A promising anode material for sodium-ion battery with high capacity and high diffusion ability: graphyne and graphdiyne”. *RSC advances* 6 (2016), pp. 25594–25600.
- [6] A. Seif, M. J. López, A. Granja-DelRío, K. Azizi, and J. A. Alonso. “Adsorption and growth of palladium clusters on graphdiyne”. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 19 (2017), pp. 1994–1912.
- [7] Z. Jia, Y. Li, Z. Zuo, H. Liu, C. Huang, and Y. Li. “Synthesis and Properties of 2D Carbon-Graphdiyne”. *Accounts of chemical research* 50 (2017), pp. 2470–2478.
- [8] A. Recio. “Simulación de adsorción de hidrógeno en materiales laminares”. *TFG UVa* (2021). URL: <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/50705>.
- [9] Y. Pei, Y. Cheng, J. Chen, W. Smith, P. Dong, P. M. Ajayan, M. Ye, and J. Shen. “Recent developments of transition metal phosphides as catalysts in the energy conversion field”. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability* 6 (2018), pp. 2322–23243.



- [10] I. K. Mishra, H. Zhou, J. Sun, F. Qin, K. Dahal, J. Bao, S. Chen, and Z. Ren. “Hierarchical CoP/Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub>/CoP microsheet arrays as a robust pH-universal electrocatalyst for efficient hydrogen generation”. *Energy & environmental science* 11 (2018), pp. 2246–2252.
- [11] C. I. Contescu, C. M. Brown, Y. Liu, V. V. Bhat, and N. C. Gallego. “Detection of Hydrogen Spillover in Palladium-Modified Activated Carbon Fibers during Hydrogen Adsorption”. *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), pp. 5886–5890.
- [12] L. Zhang, J. Zhu, Z. Wang, and W. Zhang. “2D MoSe<sub>2</sub>/CoP intercalated nanosheets for efficient electrocatalytic hydrogen production”. *International journal of hydrogen energy* 45 (2020), pp. 19246–19256.
- [13] L. Zhang, Y. Ren, W. Liu, A. Wang, and T. Zhang. ““Single-atom catalyst: a rising star for green synthesis of fine chemicals””. *National Science Review* 5 (2018), pp. 653–672.
- [14] C. I. Contescu, K. van Benthem, S. Li, C. S. Bonifacio, S. J. Pennycook, P. Jena, and N. C. Gallego. “Single Pd atoms in activated carbon fibers and their contribution to hydrogen storage”. *Carbon (New York)* 49 (2011), pp. 4050–4058.
- [15] B. H. Bransden and C. J. Joachain. *Physics of atoms and molecules*. Longman Scientific & Technical, 1990, pp. 290–298.
- [16] L. Garrigue. “Hohenberg–Kohn Theorems for Interactions, Spin and Temperature”. *Journal of statistical physics* 177 (2019), pp. 415–437.
- [17] A. Görling. “Density-functional theory beyond the Hohenberg-Kohn theorem”. *Physical review. A, Atomic, molecular, and optical physics* 59 (1999), pp. 3359–3374.
- [18] E. B. Guidez and M. S. Gordon. “Dispersion Correction Derived from First Principles for Density Functional Theory and Hartree–Fock Theory”. *The Journal of Physical Chemistry A* 119 (2015), pp. 2161–2168.
- [19] *QUANTUM ESPRESSO-Pseudopotentials*. URL: <https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials/>. (accessed: 30.04.2022).
- [20] K. M. Rabe. “Band Theory and Electronic Properties of Solids”. *Physics today* 55 (2002), pp. 16–20.
- [21] *QUANTUM ESPRESSO-Input data description pw.x*. URL: [https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT\\_PW.html](https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_PW.html). (accessed: 06.05.2022).
- [22] *QUANTUM ESPRESSO-Input data description pp.x*. URL: [https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT\\_PP.html](https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_PP.html). (accessed: 08.05.2022).
- [23] *VESTA-Visualization for Electronic and STructural Analysis*. URL: <https://jp-minerals.org/vesta/en/>. (accessed: 08.05.2022).
- [24] *QUANTUM ESPRESSO-Input data description projwfc.x*. URL: [https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT\\_PROJWFC.html](https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_PROJWFC.html). (accessed: 14.05.2022).
- [25] A. D. Lueking and R. T. Yang. “Hydrogen spillover to enhance hydrogen storage—study of the effect of carbon physicochemical properties”. *Applied catalysis. A, General* 265 (2004), pp. 259–268.
- [26] A. J. Robell, E. V. Ballou, and M. Boudart. “Surface Diffusion of Hydrogen on Carbon”. *The Journal of Physical Chemistry* 68 (1964), pp. 2748–2753.
- [27] M. Blanco-Rey, J. I. Juaristi, M. Alducin, M. J. López, and J. A. Alonso. “Is Spillover Relevant for Hydrogen Adsorption and Storage in Porous Carbons Doped with Palladium Nanoparticles?” *Journal of physical chemistry. C* 120 (2016), pp. 17357–17364.





## 6 Apéndices

### 6.A Scripts

En la Figura 30 se puede ver un ejemplo de un script hecho mediante los códigos proporcionados por *Quantum-Espresso* empleado a lo largo del estudio de la adsorción del rodio y de moléculas de hidrógeno en BGDY.

```
cat > input.pw <<EOF
&control
calculation = 'relax'
restart_mode='from_scratch',
prefix='BGDY+Rh+H2',
pseudo_dir = '/home/asilva/PP',
outdir='./tmp'
etot_conv_thr=3.7D-5
forc_conv_thr=1.0D-3
nstep=500
/
&system
ibrav=0,
a=11.846760904,
nat=17,
ntyp=4,
ecutwfc=45.0, ecutrho=350.0
nspin=2
starting_magnetization(1)=0.1d0
starting_magnetization(2)=0.1d0
starting_magnetization(3)=0.1d0
starting_magnetization(4)=0.1d0
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
Rh 102.906 Rh.pbe-spn-kjpaw-psl.1.0.0.UPF
H 1.01 H.pbe-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
CELL_PARAMETERS alat
1.002905818 -0.000026137 -0.000001043
0.501430273 0.868482350 -0.000002012
-0.000001762 -0.000002902 1.687795996
ATOMIC_POSITIONS angstrom
C 5.903320110 1.943442007 10.040945000
C 5.903019442 0.708416340 10.068473262
C 7.219479882 4.220816880 9.960162982
C 8.289306571 4.838393221 9.961611103
C 9.458769149 5.513424821 9.980929204
C 10.528148297 6.130722829 10.011102584
C 11.841399982 8.411607249 10.088006074
C 11.841937943 9.646663731 10.085654841
C 4.587249222 4.222898578 10.011919399
C 3.518817784 4.841855223 10.031277417
C 13.159979881 6.133156782 10.063021386
C 14.230178298 5.516617970 10.050080065
B 5.903318300 3.462452557 9.998868698
B 11.842879697 6.891883386 10.059200653
Rh 4.03744 2.47262 10.60580
H 3.90501 2.86008 12.85558
H 4.23167 2.17777 12.84803
K_POINTS automatic
3 3 1 0 0 0
EOF
nohup mpirun --hostfile hfile.txt -np 16 pw.x -inp input.pw > out.pw
```

Figura 30: Script empleado para realizar los cálculos en la adsorción del Rh y de las sucesivas moléculas de hidrógeno.

En la Figura 31 se puede ver un ejemplo de un script para el estudio de la densidad de carga (Figura 31a) y de la densidad de spin (Figura 31b) de las estructuras que han obtenido una mayor energía de adsorción del rodio y de las moléculas de hidrógeno. Estos han sido escritos con los códigos proporcionados por *Quantum-Espresso*.



```
cat > input.pp <<EOF
&inputpp
prefix='BGDY+Rh+2H2'
filplot='2H2RhBGDY.charge'
plot_num=0
outdir='./tmp'
/
&plot
nfile=1
filepp(1)='2H2RhBGDY.charge'
weight(1)=1.0
iflag=3
output_format=6
fileout='2H2RhBGDY.charge.density.cube'
/
EOF

nohup mpirun --hostfile hfile.txt -np 16
pp.x -inp input.pp > out.pp &
```

(a) Densidad de carga

```
cat > input-spin.pp <<EOF
&inputpp
prefix='BGDY+Rh+2H2'
filplot='2H2RhBGDY.spin'
plot_num=6
outdir='./tmp'
/
&plot
nfile=1
filepp(1)='2H2RhBGDY.spin'
weight(1)=1.0
iflag=3
output_format=6
fileout='2H2RhBGDY-spin.cube'
/
EOF

nohup mpirun --hostfile hfile.txt -np 16
pp.x -inp input-spin.pp > out-spin.pp &
```

(b) Densidad de spin

Figura 31: Script para el estudio de la densidad de carga y de spin respectivamente.

## 6.B Adsorción de una molécula de hidrógeno disociada

Tras haber visto una situación en la cual una de las dos moléculas de hidrógeno se adsorbe en forma disociada (sección 4.3) y que esta energía es muy similar al caso más estable (correspondiente a las dos moléculas de hidrógeno no disociadas), cabe la posibilidad de preguntarse si se pudiera encontrar una situación similar a la encontrada en la adsorción de la primera molécula de  $H_2$  pero esta que sea adsorbida en forma disociada.

Con el fin de comprobar que en la adsorción de la primera molécula de hidrógeno el caso más favorable es en el cual la molécula se adsorbe no disociada, partiremos de la configuración estudiada de la Figura 14, ya que esta corresponde con la situación de mínima energía con una molécula de hidrógeno no disociada y otra disociada. Para ello se va a prescindir de la molécula no disociada y se relajará la estructura posteriormente. En la Figura 32 se muestra el sistema inicial en el cual se puede apreciar que la molécula se encuentra en forma disociada y el resultado tras realizar dicho cálculo es el siguiente mostrado en la Figura 33.

La energía de adsorción y las distancias obtenidas en este caso se muestran en la Tabla 7.

La energía en este caso es muy similar a la obtenida en el estudio de la adsorción de la primera molécula (ver Tabla 2). Sin embargo, se puede comprobar que la situación obtenida es muy similar al de la estudiada Figura 9, ya que comprobando las distancias entre los dos hidrógenos que forman la molécula, se puede confirmar que la molécula de hidrógeno se ha vuelto a adsorber en forma molecular. Por tanto, tras este cálculo, podemos decir que el caso más favorable en la adsorción de la primera molécula de hidrógeno resulta ser en forma molecular sin necesidad de realizar más cálculos en posiciones diferentes de las ya estudiadas.

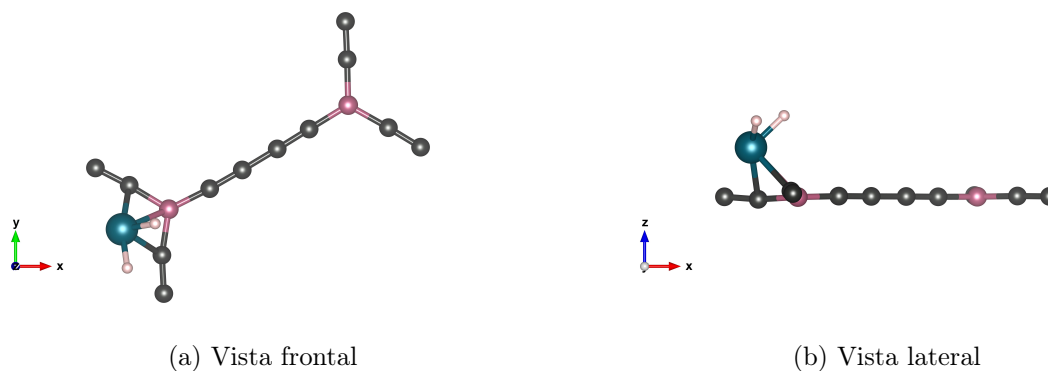


Figura 32: Configuración inicial obtenida a partir de la Figura 14 sin el hidrógeno molecular.

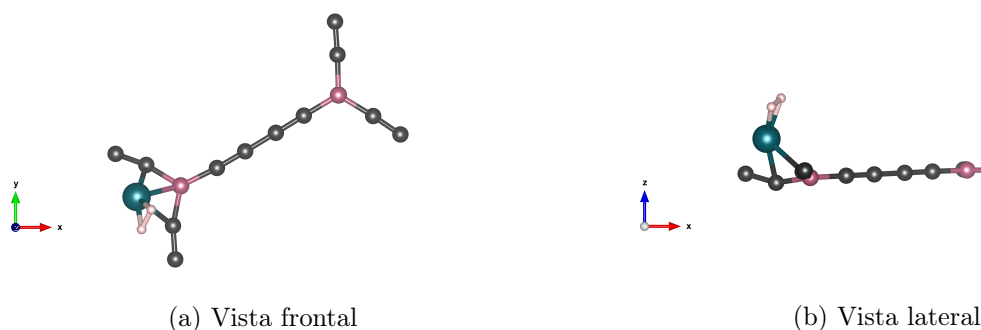


Figura 33: Relajación de la Figura 14 sin el hidrógeno molecular

Tabla 7: Energía de adsorción y distancias tras el estudio de la adsorción de la molécula de hidrógeno disociada.

$H_2 + \text{Rh} @ \text{BGDY}$			
	$E_{ads}(H_2)$ [eV]	$d_{H-H}$ [Å]	$d_{H-Rh}$ [Å]
Inicial		1.733	1.523
Final	0.7619	0.888	1.706

## 6.C Adsorción de dos moléculas de hidrógeno: disociada y molecular

Siguiendo el mismo razonamiento que en el apéndice 6.B y con el fin de asegurarnos de que el caso más favorable en la adsorción de la segunda molécula se trata del caso en el cual se encuentran en forma molecular y no una molecular y otra disociada, se realizará un estudio similar al que se realizó para comprobar que la primera molécula de hidrógeno es adsorbida preferentemente en forma molecular (ver Figura 33).

Partiendo de esta situación estudiada anteriormente para la adsorción de tres moléculas de  $H_2$ , en la cual el sistema estaba formado por dos moléculas de  $H_2$  en forma molecular y una disociada, todas ellas adsorbidas sobre el Rh, se han realizado una serie de cálculos que consisten en lo siguiente: primeramente, partiendo de la configuración mostrada en la Figura 21, se ha prescindido de uno de los

hidrógenos moleculares y se ha relajado la estructura, obteniendo así su energía final. Posteriormente, se ha prescindido del otro hidrógeno molecular siguiendo el mismo procedimiento.

En la Figura 34 podemos ver el resultado del primer cálculo mencionado y en la Figura 35 el segundo de ellos.

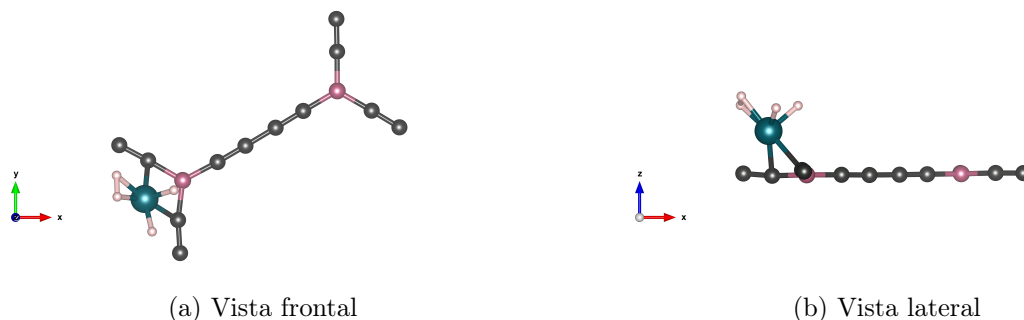


Figura 34: Configuración 1: Relajación de la estructura de la Figura 21 sin uno de los hidrógenos molecular.

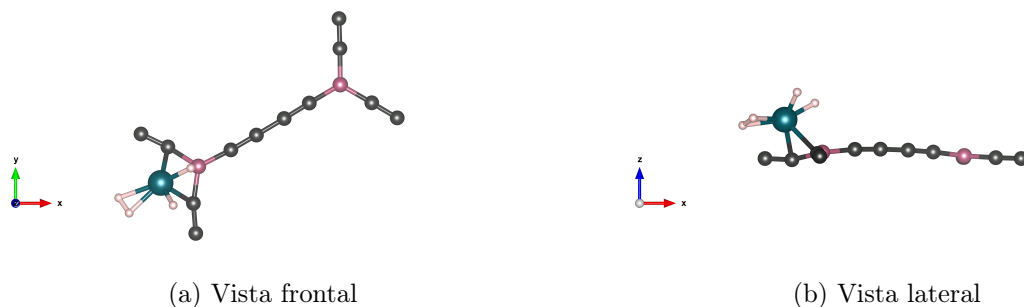


Figura 35: Configuración 2: Relajación de la estructura de la Figura 21 sin el otro de los hidrógenos moleculares.

Las energías de adsorción y distancias más importantes de estas dos situaciones se muestran en la siguiente Tabla 8.

Tabla 8: Energía de adsorción y distancias principales de las configuraciones de las Figuras 34 y 35.

$2H_2 + Rh@BGDY$			
Configuración	$E_{ads}(H_2)$ [eV]	$d_{H-H}$ [Å]	$d_{H-Rh}$ [Å]
1	0.5492	0.884 - 1.796	1.692 - 1.521
2	0.1901	0.824 - 1.776	1.819 - 1.565

Se obtienen dos resultados en los cuales las energías difieren considerablemente. En el primero de los resultados, la energía de adsorción, aunque es menor que la obtenida en la adsorción de la segunda molécula (ver Tabla 3), resulta ser una energía comparable a esta. Sin embargo, viendo la Figura 34, vemos que la configuración final es similar a la ya estudiada, siendo la distancia entre los hidrógenos correspondiente a la forma molecular.

El segundo de los resultados, la energía es mucho menor que en el caso anterior, por lo que no



implica que pueda tener relevancia como para suponer que la segunda molécula se adsorbe en su forma disociada.

Por lo tanto, se podría confirmar que la máxima energía de adsorción corresponde con el caso de las dos moléculas de hidrógeno no disociadas sin necesidad de realizar más cálculos.