



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**Disociación de hidrógeno en catalizadores de clúster único
soportados en superficies basadas en carbono**

Autor: Roberto Salamanca Barrios

Tutoras: Estefanía Germán Gorosito y María José López Santodomingo

2023

Índice

Abstract	1
1. Introducción	1
1.1. Energía e hidrógeno	1
1.2. Lámina BGDY dopada con nanopartículas metálicas	2
1.2.1. Boro-graphdiino	2
1.2.2. Dopado de <i>BGDY</i> con agregados de <i>Rh₆</i>	3
1.3. Objetivo	4
2. Metodología	6
2.1. Teoría del funcional de la densidad <i>DFT</i>	6
2.1.1. La ecuación de Schrödinger y el problema de muchos electrones	6
2.1.2. Densidad electrónica	7
2.1.3. Ecuación de Kohn-Sham	8
2.1.4. Sistemas periódicos	9
2.2. Simulación computacional de adsorciones en BGDY	10
2.2.1. Adsorción de <i>Rh₆</i>	11
2.2.2. Adsorción de <i>H₂</i> en <i>BGDY + Rh₆</i>	12
2.3. Densidad electrónica y de espín	12
2.4. Densidad de estados (<i>DOS</i>)	13
3. Resultados	14
3.1. Adsorción de <i>Rh₆</i>	14
3.1.1. Densidad de carga y espín	18
3.1.2. Densidad de estados	20
3.2. Adsorción de una molécula de hidrógeno	21
3.3. <i>H₂</i> molecular	22
3.3.1. Densidad de carga y de espín	23
3.3.2. Densidad de estados	24
3.4. <i>H₂</i> disociado	24
3.4.1. Densidad de carga y espín	25
3.4.2. Densidad de estados	26
3.5. Adsorción de dos moléculas de <i>H₂</i>	27
3.5.1. Densidad de carga y espín	27
3.5.2. Densidad de estados	29
4. Conclusiones	30

Abstract

Este trabajo recoge el estudio, a través de simulaciones computacionales, de la adsorción de una y dos moléculas de hidrógeno en Boro-Grafdiino (*BGDY*) dopado, así como el comportamiento del Rodio como metal dopante de *BGDY*. Para ello hemos estudiado cómo se adsorbe un cluster de Rh_6 como catalizador sobre *BGDY*. Con la adición de este metal dopante se estudiará la capacidad que presenta el material en la adsorción de hidrógeno molecular y disociado, llegando a estudiar la adsorción de dos moléculas de H_2 . Para este estudio computacional se han usado técnicas de la Teoría del Funcional de la Densidad (*DFT*) pudiendo así analizar la densidad de estados, electrónica y espín obteniendo así las propiedades del sistema.

1. Introducción

1.1. Energía e hidrógeno

La motivación de este trabajo proviene de la búsqueda de materiales adecuados para la adsorción y almacenamiento de hidrógeno. ¿Por qué este interés por el hidrógeno?.

Identificamos en la naturaleza distintos recursos energéticos. Algunos de ellos como los combustibles fósiles se usan directamente para alimentar distintos sistemas como motores. Energía proveniente de otras fuentes, sin embargo, ha de ser transformada en energía eléctrica para su posterior uso. En este caso la electricidad es un vector energético, una forma de almacenar y transportar la energía para que posteriormente pueda ser liberada.

Si pensamos ahora en los combustibles fósiles como fuente energética surge un problema. Las fuentes de los mismos son limitadas, no renovables y dependen de factores geoestratégicos, por lo que su agotamiento sugiere buscar alternativas energéticas. Por otro lado la energía eléctrica no resulta una alternativa razonable en términos de rentabilidad y eficiencia en muchas de las aplicaciones en las que predominan los combustibles fósiles, como para el funcionamiento de aviones y medios de transporte por carretera, así como de maquinaria pensada para la explotación de recursos o para el sector agrario.[1]

Surge de aquí la búsqueda de un nuevo vector energético que sea útil como combustible químico para suplir la futura ausencia de combustibles fósiles. Entre muchos investigadores se ha llegado a la conclusión de que un candidato idóneo es el hidrógeno.

Por otra parte nuevos problemas surgen de la utilización de hidrógeno como vector energético. El hidrógeno en condiciones normales tiene una densidad muy baja por lo que se necesitan volúmenes demasiado grandes para almacenarlo o presiones muy altas. Además debido a esta baja densidad y al pequeño tamaño de la molécula de H_2 (la cuál es la utilizada como portador de energía) se producen altas filtraciones en cualquier sistema de almacenamiento de hidrógeno[2]. A pesar de ser el elemento más abundante en la naturaleza, el hidrógeno no se puede encontrar de forma libre y es necesario producirlo a partir de compuestos orgánicos o agua. Esto mismo permite quemarlo de forma limpia obteniendo agua como residuo.

La figura 1 muestra como, tras un proceso de electrolisis, moléculas de H_2 son separadas de oxígeno. A continuación estas moléculas serán almacenadas en materiales sólidos para su posterior uso en la producción de energía. Esta memoria está dirigida al estudio de dicho sólido donde se almacenará el hidrógeno.

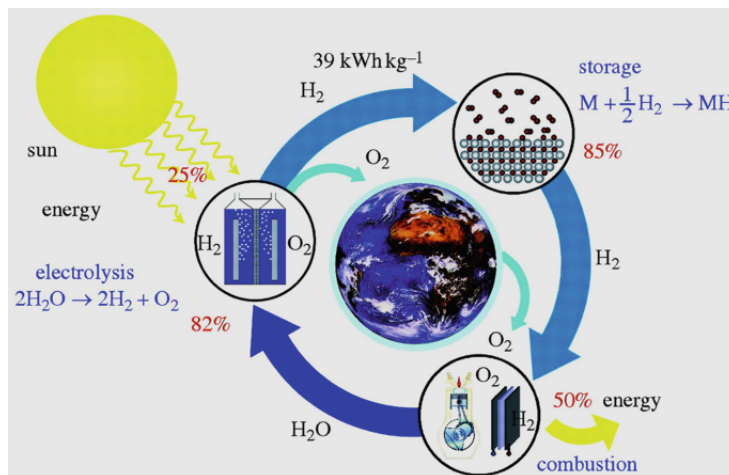


Figura 1: Ciclo del hidrógeno a través de un proceso de electrólisis [3].

1.2. Lámina BGDY dopada con nanopartículas metálicas

Buscamos un material que sea capaz de adsorber gran cantidad de hidrógeno en condiciones normales de presión y temperatura. Los materiales bidimensionales basados en carbono son buenos candidatos ya que nos ofrecen grandes superficies de adsorción donde se podrían almacenar en consecuencia grandes cantidades de H_2 . Sin embargo, debido a la débil interacción del hidrógeno con superficies de carbono, la capacidad de almacenamiento de estos materiales a temperatura ambiente resulta insuficiente para su aplicación tecnológica [22]. Se ha encontrado que los metales de transición favorecen la capacidad de almacenamiento de los materiales laminares basados en carbono. De esta forma estos materiales suponen un soporte para nanopartículas metálicas, favoreciendo estas la adsorción de H_2 [23].

Veamos entonces como se enlaza el hidrógeno con el metal catalizador para facilitar la función de adsorción. Se ha observado que la transferencia de carga de la molécula de H_2 a los orbitales d desocupados de los metales de transición y a su vez la retrodonación de los electrones del metal de transición al orbital antienlazante σ^* de la molécula de H_2 favorecen el enlace [3, 4]. Centrémonos ahora, tanto en el material basado en carbono, como en el catalizador soportado dicho material.

1.2.1. Boro-graphdiino

Con el avance en el estudio de los materiales bidimensionales basados en el carbono, se ha observado que los materiales poseedores de una estructura de carbonos con hibridación sp poseen buenas características orientadas a la transferencia de energía y a fabricar dispositivos de almacenamiento.[5]

Dado este desarrollo de materiales $2D$ de la familia del grafeno, recientemente se ha avanzado en la síntesis de Boro-Graphdiino (*BGDY*), así como en el estudio de la utilidad del mismo como material de almacenamiento. Otros estudios demuestran su eficiencia en el almacenamiento de iones de Li , Na , Mg y Ca [6], así como en metales de transición como el Pd y otros metales de transición [10, 7]. En nuestro caso estudiaremos en primera instancia la adsorción de clusters de Rh como catalizador para la posterior adsorción de moléculas de H_2 . A continuación se expondrán las características geométricas y parámetros físicos de este material con el que posteriormente se realizarán las simulaciones.

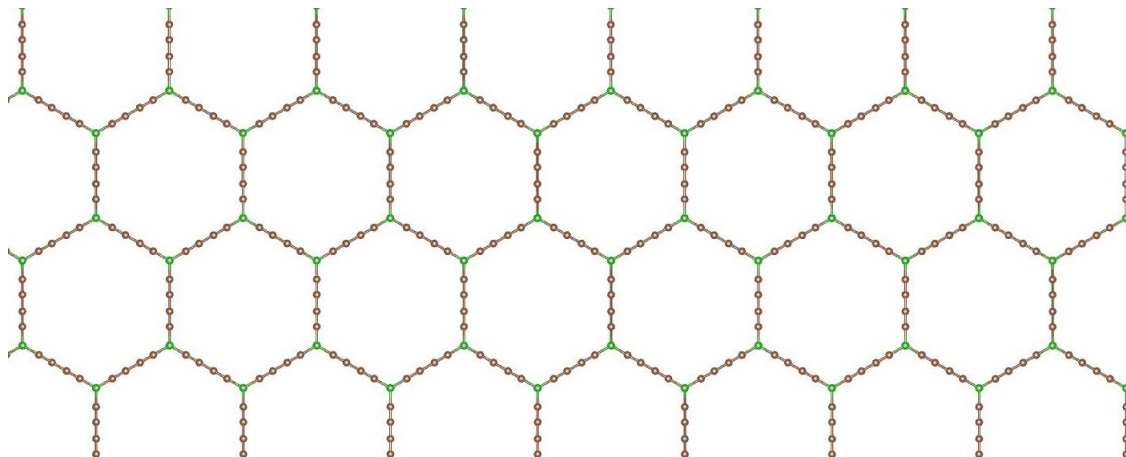


Figura 2: Lámina 2D de BGDY. En verde, átomos de boro y en marrón, átomos de carbono. El diámetro de los poros hexagonales es de $13,72 \text{ \AA}$

Como se puede ver en la figura 2, la estructura del Boro-Graphdiino es una lámina bidimensional formada por una cadena de 4 carbonos formando las aristas de los hexágonos mientras que los átomos de boro se colocan en los vértices. La celda unidad que permite teselar este material contiene 14 átomos en total de los cuales 12 son *C* y los dos restantes *B*. El boro posee 3 electrones de valencia por lo que podrá entonces formar enlace con las 3 cadenas de carbono.

Los parámetros de red de la lámina de *BGDY* son $a = b = 11,85 \text{ \AA}$ y en la coordenada z tendremos una distancia suficientemente grande como para que los átomos de distintas láminas, así como los distintos clusters con los que decoraremos la lámina, no interaccionen entre ellos. En nuestro caso tendremos que tomar una distancia entre unos 16 \AA y 20 \AA ¹. Las distancias entre átomos en la lámina son de aproximadamente $1,52 \text{ \AA}$ entre los *B* y los *C* con los que forman enlace, de $1,24 \text{ \AA}$ entre carbonos de enlace triple y de $1,35 \text{ \AA}$ entre los átomos del centro de la cadena. Estos parámetros junto con la figura (3) permiten tener una imagen de cómo es el material con el que trabajaremos en esta memoria. Estos parámetros han sido considerados en función de estudios previos que han trabajado con este material [5, 6, 7, 8, 9].

1.2.2. Dopado de *BGDY* con agregados de Rh_6

Como se ha mencionado anteriormente, los metales de transición son un gran candidato a catalizador. Además, la lámina de *BGDY* posee unos poros hexagonales de gran tamaño posibilitando el dopado del material con clusters de múltiples átomos de un metal de transición, en nuestro caso *Rh*. Esta memoria continúa el estudio de los metales de transición ya habiendo observado el comportamiento de otros como vanadio (*V*), paladio (*Pd*) y cobalto (*Co*). En trabajos previos se ha estudiado la comparativa entre la clusterización y la decoración. La clusterización se basa en la deposición directa, sobre el material basado en carbono, de un grupo de átomos, como un bloque. La decoración por otra parte es la incorporación de los átomos

¹En las simulaciones en las que solo introducimos el cluster de *Rh* utilizaremos $c = 20 \text{ \AA}$ mientras que más tarde reduciremos este parámetro para ahorrarnos coste computacional. Esta elección del parámetro c se hace en base al balance que hagamos entre el coste computacional y el riesgo de que interaccionen capas.

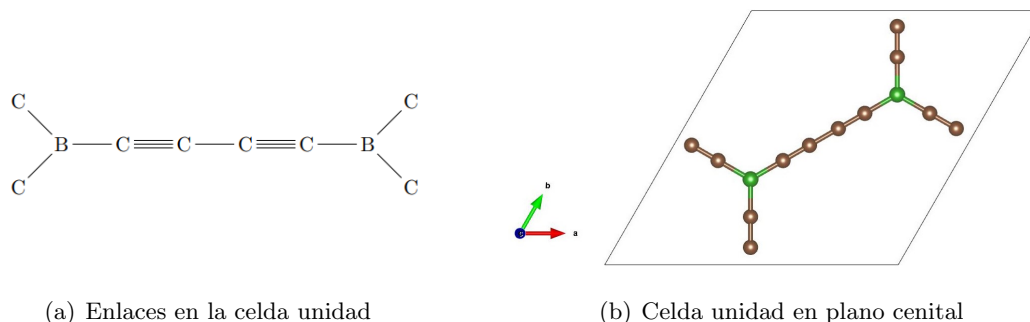


Figura 3: Celda unidad en BGDY

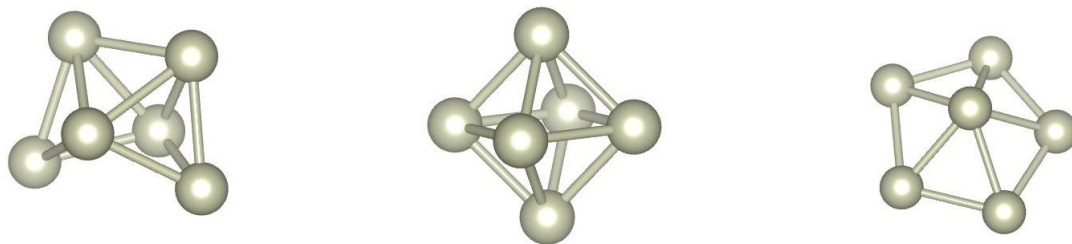
al material de forma individual sin estar relacionados entre sí. Ambas técnicas son realizables, pero nuestro estudio se enfocará en la clusterización, basando el trabajo en estudios previos de estos anteriormente mencionados metales de transición[10]. Estos estudios han demostrado una mejora en la energías de adsorción del hidrógeno en presencia de un catalizador metálico. Se han comparado los resultados de trabajos previos que estudian distintos grupos de átomos de metales de transición. Estos grupos se pueden clasificar en clústeres de 2 y 6 átomos así como la adsorción de tan solo un átomo sobre superficies basadas en carbono. La conclusión de estos estudios ha sido que existe cierta tendencia al dopado con clústeres, y en concreto con grupos de 6 átomos, que presentan mejores energías de adsorción que otros grupos con menos átomos. Por ejemplo, el paladio atómico ha mostrado mejores energías de adsorción en *BGDY* ($2,39\text{ eV}$) que en grafeno ($1,08\text{ eV}$). Además ha mostrado mejor energía de adsorción el Pd_6 en *BGDY* ($4,21\text{ eV}$) frente a un sólo átomo de Pd [7, 11, 15, 16]. Es por esto por lo que resulta interesante continuar con el estudio centrándonos, en nuestro caso, en el dopado con un clúster de 6 átomos de rodio (Rh_6).

En la figura (4) podemos observar los ejemplos de distintas estructuras de clusters de Rh_6 que introduciremos como catalizador posteriormente en el sólido bidimensional *BGDY* y de los que hablaremos más adelante. El estudio se centra en el rodio ya que, como el rutenio o el paladio entre otros, este pertenece al grupo de metales platínidos. Estos metales presentan propiedades similares entre sí, entre las cuales se encuentra la propiedad catalítica empleada en el sector industrial. Estudiamos la interacción de este metal con *BGDY* para entender estas propiedades catalíticas. ¿Es el rodio una propuesta de la que se pueda disponer industrialmente en el futuro?. Lamentablemente la obtención de rodio requiere un proceso muy costoso, pero su estudio nos puede proporcionar mucha información sobre propiedades catalíticas que ,posteriormente, pudieran ser trasladadas a aleaciones basadas en Rodio de más fácil obtención para poder aprovechar así sus propiedades.

1.3. Objetivo

Como resumen a esta introducción recapitemos un poco las nociones que se han expuesto hasta ahora así como las competencias de esta memoria.

Hemos considerado el hidrógeno como vector energético en un futuro, mas las limitaciones en el almacenamiento que este posee nos suponen un problema. Esta memoria está entonces dirigida a solventar ese problema. El objetivo entonces será contribuir a la búsqueda de materiales que presenten altas capacidades para almacenar hidrógeno. Para ello utilizaremos



(a) Rh_6 en configuración *Bipiramide Pentagonal Incompleta*

(b) Rh_6 en configuración *Octaedro*

(c) Rh_6 en configuración *Base Pirámide Pentagonal*

Figura 4: Clusters de Rh_6

técnicas de *teoría del funcional de la densidad (DFT)* para simular el comportamiento de un material $2D$ basado en carbono al que a su vez doparemos con un catalizador, en nuestro caso Rh_6 , para así optimizar la adsorción de hidrógeno en dicho material. Trataremos de concluir en primer lugar si el dopado de Rodio en la lámina $BGDY$ es un candidato adecuado para el fin último que será analizar el comportamiento de moléculas de H_2 sobre la lámina dopada.

Hablaremos en primer lugar sobre la teoría que soporta el estudio, la *DFT*. Posteriormente se comentará como se ha procedido al cálculo de las estructuras, así como las técnicas que se han usado para el análisis de los resultados. Se expondrán los resultados correspondientes a la adsorción de un cluster de Rh_6 en $BGDY$, a la adsorción de una molécula de H_2 en distintas configuraciones sobre la lámina $BGDY$ dopada y en último lugar el comportamiento ante la adsorción de la segunda molécula de Hidrógeno. Finalmente extraeremos las conclusiones de este trabajo.

2. Metodología

2.1. Teoría del funcional de la densidad *DFT*

Aunque esta memoria no esté dirigida al estudio en profundidad, ni al análisis de este marco teórico, esta teoría es el vehículo en el que se mueven nuestras simulaciones y gracias al cual seremos capaces de obtener resultados. Es por ello que es necesario presentar ahora unas nociones sobre *DFT* que nos ayudarán a una mejor comprensión del que es el soporte teórico de nuestro trabajo. Estas nociones teóricas están basadas en los libros debidamente presentados en la bibliografía [12, 13].

La *DFT* ha demostrado ser una herramienta invaluable para el diseño de nuevos materiales, la predicción de propiedades químicas y físicas, y la comprensión de fenómenos complejos en una escala atómica y molecular. Aunque tiene sus limitaciones y suposiciones simplificadas, su versatilidad y eficiencia la han convertido en una piedra angular en la caja de herramientas del estudio de las estructuras atómicas a nivel cuántico.

2.1.1. La ecuación de Schrödinger y el problema de muchos electrones

Para describir nuestro sistema tenemos que tener en consideración que esta formado por M núcleos atómicos además de los electrones que forman cada átomo. Debemos de conocer entonces la descripción mecánico cuántica de estos elementos. Es en este punto donde entra en juego la primera aproximación que nos permitirá encontrar resultados a este problema. La masa de los núcleos atómicos es varios órdenes de magnitud superior a la de los electrones. Es por ello que cualquier cambio en el sistema afectará mucho antes y de forma más representativa a los electrones que a los núcleos pudiendo así tratar el sistema por separado (*aproximación de Born-Oppenheimer*). De esta forma, para unas posiciones fijas de los núcleos, $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_m$, resolveremos las ecuaciones que dictan el movimiento de los electrones. La otra mitad de la descripción consistirá en encontrar el estado fundamental de energía generado por los núcleos, para un conjunto establecido de electrones moviéndose en el campo de estos núcleos. Es decir, encontrar $E(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_m)$.

Teniendo claro las piezas que forman nuestro sistema tendremos que resolver ahora las ecuaciones que dictan su movimiento así como describen su energía. Resolviendo la ecuación de Schrödinger (1) y obteniendo la función de onda podremos obtener toda la información requerida.

$$H \Psi = E \Psi \quad (1)$$

Donde H , el hamiltoniano del sistema donde N electrones interactúan con M núcleos está definido de la siguiente forma.¹

$$H = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \quad (2)$$

Donde m es la masa del electrón y los distintos términos representan distintas interacciones entre componentes del sistema. El primer término representa la energía cinética del electrón T_e . El segundo término representa la interacción coulombiana entre el electrón y los núcleos

¹El hamiltoniano depende del sistema y tendrá en cuenta distintos potenciales dependiendo de lo precisas que sean las aproximaciones.

atómicos V , y el último término la interacción entre electrones V_{ee} .

Resolviendo entonces la ecuación (1) obtendremos la función de onda electrónica $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, para unas posiciones fijadas de los núcleos atómicos. Se plantea aquí el problema clave que trataremos de resolver. Cada electrón aporta a la función de onda electrónica 3 coordenadas espaciales por lo que cada sistema poseerá en su función electrónica $3N$ variables. Por ejemplo nuestro sistema Rh_6 tendrá, si contamos 9 electrones de valencia, 162 variables. Resolver la ecuación de Schrödinger para estas dimensiones resulta imposible por lo que habrá que recurrir a una serie de aproximaciones que nos permitan hacerlo². Nos fijamos ahora al término correspondiente a la interacción electrón-electrón. Para saber la interacción de uno de los electrones con el resto, tendremos que saber la expresión del potencial generado por el resto de electrones sobre el electrón de estudio y por ende saber la función de onda que generan esos $N - 1$ electrones. Todas estas condiciones convierten el problema de encontrar $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ en un problema de muchos cuerpos. Una posible aproximación es considerar la función de onda electrónica como producto de la densidad de onda de cada electrón la cual dependerá únicamente de las coordenadas espaciales de cada electrón $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \Psi_N(\mathbf{r}_N)$ (*Aproximación de Hartree*). Aproximaciones de este tipo serán clave en el desarrollo de las ecuaciones de Kohn-Sham que se verán más adelante.

2.1.2. Densidad electrónica

La magnitud entonces que verdaderamente nos interesa a la hora de resolver la ecuación de Schrödinger, dada la problemática dimensional de cualquier sistema real que queramos estudiar, es la densidad electrónica.

$$n(\mathbf{r}) = \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (3)$$

Esta magnitud nace del hecho de que la función de onda no es medible como tal sino la probabilidad de encontrar un electrón en una posición determinada \mathbf{r} , es decir, la función de onda multiplicada por su complejo conjugado. Es una densidad de probabilidad integrada a $N - 1$ electrones. La densidad electrónica depende de únicamente 3 variables y contiene toda la información necesaria para resolver nuestro sistema que previamente dependía de $3N$ variables.

Nace en este punto la *Teoría del Funcional de la Densidad* con los teoremas de Hohenberg y Kohn [18].

“El estado fundamental de energía en la ecuación de Schrödinger es un funcional que depende únicamente de la densidad electrónica”

Esta relación uno a uno entre la función de onda en el estado fundamental y la densidad electrónica en el estado fundamental es lo que nos permite reducir el problema a 3 variables. Entendido esto podemos pasar al segundo teorema.

²Nótese que en estas ecuaciones solo estamos teniendo en cuenta, para ilustrar el problema, la parte electrónica. Para tener en cuenta el problema completo deberemos tener en cuenta también la parte correspondiente a los núcleos atómicos aunque siempre M será mucho menor que N .

“La densidad electrónica que minimiza la energía del funcional es la densidad electrónica real correspondiente a la solución de la ecuación de Schrödinger”

Estos dos resultados conducen también a que la energía del estado fundamental del sistema es un funcional de la densidad electrónica. Lamentablemente ningún resultado nos dice nada de la forma que tiene el funcional de la densidad. Es aquí donde entran las técnicas computacionales que se usan para resolver el principio variacional y nos proporcionarán la densidad electrónica del sistema, así como la energía del estado fundamental correspondiente.

Gracias a los anteriores teoremas, podemos expresar el problema como funcional de la densidad. Presentamos el método de Kohn-Sham para resolver este problema del funcional de la densidad.

2.1.3. Ecuación de Kohn-Sham

Como hemos dicho anteriormente se puede expresar la energía como funcional de la densidad. No tenemos la capacidad de saber de forma exacta la expresión de esta energía pero si sabemos que esta es un funcional de la densidad y una forma útil es escribir el funcional en términos de funciones de onda monoeléctricas. Además sabemos la expresión de algunos términos producidos por interacciones conocidas.

$$E[\Psi_i] = E_{known}[\Psi_i] + E_{XC}[\Psi_i] \quad (4)$$

Nótese que los funcionales dependen de la función de onda monoeléctrica gracias a la aproximación de Hartree. Donde E_{known} incluye los términos conocidos como en (2), a saber, la energía cinética del electrón, la interacción con el potencial nuclear externo, la interacción entre electrones y la interacción entre núcleos, todos ellos como funcional de la densidad. Además se ha añadido un término E_{XC} . Este funcional funcional de intercambio-correlación funcionará como cajón desastre incluyendo todos los términos debidos a efectos mecánico cuánticos y su expresión es, en general, desconocida. Para este término se trabaja con distintas aproximaciones que definirán el método de resolución y que comentaremos más adelante. Por ahora supongamos conocida esta expresión. Seguimos teniendo el problema de encontrar la densidad electrónica. Kohn y Sham expusieron el hecho de que se puede encontrar la densidad electrónica resolviendo un sistema de ecuaciones donde, en cada una, esta involucrada únicamente la función de onda de un solo electrón, conduciendo así a las *Ecuaciones de Kohn-Sham* [19].

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (5)$$

Donde los distintos potenciales son los anteriormente mencionados en la energía y además está incluido un término correspondiente al intercambio-correlación. Cada ecuación depende de tres variables únicamente y resolviendo cada una podemos obtener la función de onda de cada electrón y así obtener la densidad electrónica substituyendo en (3). Pero vamos a fijarnos un momento en, por ejemplo, el término $V_H(\mathbf{r})$. Este refleja la interacción entre electrones y está definido de la siguiente manera.

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (6)$$

Dada esta expresión vemos que para resolver (5) necesitamos conocer (6) y para conocer esta última necesitamos conocer la densidad electrónica. Es decir, que para obtener las funciones de onda monoeléctricas para posteriormente obtener la densidad electrónica necesitamos igualmente conocer la densidad electrónica. Necesitamos conocer la solución para calcular la solución. Entra en juego ahora el siguiente algoritmo auto consistente para la obtención de $n(\mathbf{r})$. En este algoritmo primero se define una densidad $n(\mathbf{r})$ de prueba. Posteriormente se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham (5) para esta densidad. Obtenidas las funciones de onda, se calcula la densidad electrónica resultante, $n_{KS}(\mathbf{r})$, se compara con la elegida de prueba y se corrige el cálculo volviendo al principio del algoritmo. En el momento en que $n(\mathbf{r})$ y $n_{KS}(\mathbf{r})$ coincidan, el cálculo habrá finalizado y obtendremos así toda la información necesaria del sistema ³.

Queda mencionar el papel que juega el potencial V_{XC} . Este recoge las interacciones mecánico cuánticas no incluidas por los otros términos. Este término depende de las aproximaciones que se hagan para definirlo. En concreto utilizaremos un tipo de potenciales *GGA* (aproximación generalizada del gradiente). En este tipo de aproximación para el potencial de intercambio-correlación se tiene en cuenta la variación de la densidad electrónica, de su gradiente. Dentro de esta categoría hay muchos tipos de potenciales. Cada uno puede proporcionarnos una información diferente, generando así distintos resultados por lo que resulta fundamental mencionar que el mencionado en nuestro caso es *PBE*.

2.1.4. Sistemas periódicos

El hecho de que nuestro sistema sea periódico nos supondrá una serie de consideraciones a estudiar. Según el *teorema de Bloch* podemos escribir las soluciones a un potencial periódico, como en nuestro caso, de la siguiente manera.

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \exp\{ik\mathbf{r}\}u_k(\mathbf{r}) \quad (7)$$

Donde k representa los puntos del espacio recíproco y u_k es periódico. Falta discretizar la base para convertir este sistema en uno computacionalmente resoluble. Haciendo la transformada de Fourier de las ondas planas.

$$u_k(\mathbf{r}) = \sum_G C_{k,G} e^{iG\mathbf{r}} \quad (8)$$

Cada uno de los sumandos representa un estado con energía diferente. De esta forma establecemos una base de ondas planas que servirán como base de la red *BGDY*. Este desarrollo es infinito y cada onda aportará una energía. Para poder resolverlo impondremos una energía de corte para la que consideramos que esta ya no está aportando al desarrollo, es decir, un k límite. Resolveremos las ecuaciones de *Kohn-Sham* en la primera zona de Brillouin ya que esta

³Las densidades coincidirán de acuerdo con un criterio de convergencia que más tarde se comentará

aportará toda la información necesaria del sistema. En resumen, resolveremos las ecuaciones de *Kohn-Sham* en una base discreta y finita, definida por (8), en un conjunto de k puntos de la primera zona de Brillouin del espacio recíproco.

2.2. Simulación computacional de adsorciones en BGDY

Entendido el soporte teórico, se describirá a continuación el proceso computacional seguido en esta memoria. Hablemos en primer lugar del programa utilizado para el cálculo de la descripción mecánico cuántica del sistema. Utilizaremos el paquete de códigos *Quantum-ESPRESSO* y se realizarán cálculos de tipo “*relax*” y “*vc-relax*”. Este tipo de cálculos permiten el movimiento de los átomos para que estos encuentren sus posiciones de equilibrio en el sistema pudiendo obtener así la posición de mínima energía. El cálculo “*relax*” no permite la modificación de la celda unidad mientras que el cálculo “*vc-relax*” si permitirá esta modificación. Modificando los vectores de la red, sus módulos y sus ángulos se permitirá una mejor minimización de la energía. En cada momento se indicará qué tipo de cálculo se realiza para obtener la información sobre las estructuras deseada.

Detallaremos ahora la información que almacena un script del paquete de códigos *Quantum-ESPRESSO*, es decir, los datos del sistema que necesita el programa para realizar los cálculos. También comentaremos la información que nos proporcionará tras los cálculos.

En primer lugar tenemos que definir los Pseudo Potenciales tipo *PAW* que el script requiere para calcular la densidad electrónica. Estos potenciales tienen en cuenta las interacciones mecánico cuánticas aproximando el átomo a un core, formado por el núcleo y capas completas de electrones por un lado, y los electrones de valencia por otro. El código de los potenciales ha sido descargado directamente de la página de *Quantum-Espresso* [17] y la configuración electrónica que toma cada uno es la siguiente .

- Carbono: $[He] 2s^2 2p^2$.
- Boro: $[He] 2s^2 2p^1$
- Rodio: $[Kr] 5s^2 5p^0 4d^7$
- Hidrógeno: $1s^1$

Donde se tienen en cuenta 4 electrones de valencia para el Carbono, 3 para el Boro, 9 para el Rodio y 1 para el Hidrógeno. Una vez almacenados los pseudo-potenciales tendremos que especificar las características asociadas a la distribución periódica del material. Tenemos que indicar los parámetros de la celda que genera la red, el número de átomos que componen la celda unidad y el número de tipos de átomo que intervienen en el cálculo.

La base en la que se desarrolla la función de onda podría ser infinita, pero hay un momento en el que consideramos que los términos del desarrollo ya no influyen en el resultado al ser su energía suficientemente pequeña. Es por esto por lo que tendremos que indicar también en el script 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.

Otro dato a especificar es la convergencia electrónica e iónica. En el anterior apartado comentábamos que las densidades $n(\mathbf{r})$ y $n_{KS}(\mathbf{r})$ se consideran “iguales” según un criterio de convergencia. Si no se llega a la convergencia habrá que redefinir la densidad electrónica y comenzar una nueva iteración del algoritmo. Lo mismo ocurre con la energía. Si la diferencia

entre pasos del algoritmo de la energía es menor que un criterio de convergencia establecido, habremos determinado la energía del sistema. Para definir de nuevo la densidad, tendremos que indicar también que porcentaje de la antigua incluiremos en el nuevo cálculo del bucle. Es decir, para mejorar la convergencia, en vez de utilizar la densidad de salida como nueva densidad de entrada en el cálculo autoconsistente, la densidad de entrada para el paso siguiente se construye como combinación de las densidades de entrada y salida del paso anterior. Este último porcentaje es algo que podremos modificar en cada caso particular según la evolución y exigencias del cálculo. Si llegados a una densidad se cumple la convergencia electrónica se habrá dado por terminado el cálculo y podremos obtener ahora todo tipo de información del sistema como energía, fuerzas, densidad de estados, distribución de carga, etc.

Tendremos que determinar, por último, la configuración atómica del sistema. Esto se basa en indicar las coordenadas espaciales donde se encuentra cada átomo del sistema. Para modificar estas coordenadas que cambiarán de un cálculo a otro, usamos dos programas de representación. Estos son *Avogadro* [20] y *Vesta* [21]. En resumen lo que hacemos es “colocar” a antojo los átomos donde queramos en la celda unidad, especificando las coordenadas espaciales y el programa “moverá” dichos átomos hasta su posición de equilibrio. Esta elección aparentemente arbitraria por lo que se ha comentado hasta ahora realmente se hará en base al análisis de como se forman los enlaces con los distintos cálculos, las longitudes de enlace y otras pistas que vamos recopilando del sistema para poder intuir dónde situar los átomos, ahorrando así coste computacional. Una vez configurada la geometría inicial con los programas de ayuda mencionados, se realizarán los cálculos de la relajación estructural utilizando los códigos de *Quantum-EXPRESSO*.

2.2.1. Adsorción de Rh_6

Como ya hemos mencionado, la primera parte del trabajo realizado se basa en encontrar las posiciones de equilibrio de distintas estructuras Rh_6 , como las de la figura 4, adsorbidas en *BGDY*. En este caso el cálculo será del tipo “*relax*”, el número de átomos será 20 y tendremos 3 tipos de átomo distintos. Los átomos de Rh , C y B se moverán en torno a posiciones de equilibrio hasta encontrar la de mínima energía. Esta energía proporcionada por el cálculo, debida al uso de pseudopotenciales, no tiene un significado físico por si misma. Para obtener un valor interpretable tenemos que considerar la energía de adsorción E_{ads} . Este valor lo obtendremos a partir de la energía absoluta de equilibrio de *BGDY* y de Rh_6 , aplicando la siguiente fórmula.

$$E_{ads}(Rh_6) = E_{Rh_6} + E_{BGDY} - E_{Rh_6+BGDY} \quad (9)$$

Todos los términos de la ecuación corresponden a geometrías relajadas en la misma celda que la estructura final para que sus energías sean comparables. Es decir que si queremos calcular la energía de adsorción de Rh_6 sobre *BGDY*, estas dos estructuras por separado han de ser calculadas en una celda idéntica al sistema $Rh_6 + BGDY$. Probaremos distintas geometrías de Rh_6 y distintas posiciones y orientaciones respecto a la lámina *BGDY*, relajando cada una de esas configuraciones, hasta encontrar la que nos proporcione un mejor valor de la ecuación (9). Además se harán cálculos con distintas configuraciones de Rh_6 .

Una vez hayamos encontrado la configuración que nos proporcione una mejor energía ha-

remos un cálculo tipo “*vc-relax*” para permitir que la celda unidad se modifique a favor de los átomos. La configuración de los átomos tras este cálculo nos dará unos nuevos parámetros de celda. Usaremos esta configuración y estos nuevos parámetros para los siguientes cálculos.

2.2.2. Adsorción de H_2 en $BGDY + Rh_6$

El trabajo hasta ahora nos proporciona información relevante sobre el comportamiento del Rodio y además sirve de preparación a esta última parte. Con nuestra estructura atómica $BGDY + Rh_6$ preparada estudiaremos la adsorción de moléculas de hidrógeno. Estudiaremos esta energía tanto en forma molecular como en forma disociada.

$$E_{ads}(H_2^N) = E_{Rh_6+BGDY+H_2^{(N-1)}} + E_{H_2} - E_{Rh_6+BGDY+H_2^N} \quad (10)$$

La anterior ecuación indica la energía de adsorción para la N-ésima molécula de hidrógeno. Primero estudiaremos la adsorción de una molécula de H_2 . Cuando hayamos encontrado su mejor configuración alrededor de Rh_6 pasaremos a la adsorción de la segunda molécula y así sucesivamente analizando su comportamiento. Este trabajo solo abarcará el estudio hasta la segunda molécula de H_2 .

2.3. Densidad electrónica y de espín

Una vez realizados los cálculos de las estructuras tendremos mucha información sobre el sistema. Nuestro trabajo ahora será abstraerla. Entre otras cosas podremos obtener la densidad electrónica del sistema y la polarización de espín. Analizaremos las configuraciones que mejor energía de adsorción hayan mostrado.

Para obtener la información del sistema tendremos que hacer un último cálculo. Este cálculo someterá al sistema a una minimización electrónica sin mover los átomos, es decir, busca la mínima energía electrónica para una configuración dada (*self consistent field*). Una vez este cálculo se haya completado, ejecutaremos un nuevo script cuyo objetivo es sustraer la información del sistema de interés. Cabe considerar que la información que nos interesa es la de la interacción de la nanopartícula de Rh_6 con $BGDY$ en la adsorción de rodio, o bien de la interacción de las moléculas de H_2 con $BGDY + Rh_6$, es decir, como se comporta el enlace entre las distintas partes que componen el sistema. Esto quiere decir que para hacer un estudio adecuado de la densidad electrónica, tendremos que considerar la densidad electrónica de los componentes por separado para no tener en cuenta información innecesaria. Es decir, que si consideramos la adsorción de Rh_6 en $BGDY$ tendremos que calcular la densidad electrónica de Rh_6 y de $BGDY$ por separado para posteriormente eliminar de la densidad electrónica de $BGDY + Rh_6$ estas anteriores. Todo esto implica que se deberán hacer cálculos *scf* de los distintos componentes para posteriormente abstraer su densidad electrónica. Es importante destacar que en estos cálculos es crucial mantener las posiciones originales de la estructura. Esto quiere decir que si hemos obtenido la densidad electrónica de $BGDY + Rh_6$ hemos tenido que calcular la de $BGDY$ y la de Rh_6 por separado, habiendo conservado en estas dos últimas las mismas posiciones que poseían en $BGDY + Rh_6$ para su posterior eliminación de la densidad final y obteniendo así la variación de la densidad electrónica entre. Este hecho se puede expresar de la siguiente manera.

$$\Delta\rho = \rho_{BGDY+Rh_6} - \rho_{BGDY} - \rho_{Rh_6} \quad (11)$$

De igual manera ocurre para la adsorción de las moléculas de hidrógeno. Para obtener la variación de la densidad tendremos que restar de la estructura final las densidades de $BGDY + Rh_6$ y la de las moléculas de H_2 por separado.

$$\Delta\rho = \rho_{BGDY+Rh_6+H_2^N} - \rho_{H_2^N} - \rho_{BGDY+Rh_6} \quad (12)$$

Obtener la información sobre la densidad de espín requerirá un solo cálculo en la estructura de interés. Este nos proporcionará la polarización total de espín, es decir, la diferencia $\rho(up) - \rho(down)$.

2.4. Densidad de estados (*DOS*)

La densidad de estados nos proporciona el número de estados electrónicos en cada intervalo de energía. En particular en nuestro sistema estaremos calculando la densidad de estados electrónica diferenciando a su vez entre estados con espín *up* y estados con espín *down*. Como en el punto anterior, usaremos un cálculo de minimización electrónica (*scf*) de la estructuras relajadas de mejor energía y posteriormente ejecutaremos un nuevo script de análisis. Este nuevo script proyecta las funciones de onda de cada uno de los átomos, diferenciando estados *up* y *down*. Esta información será representada usando *xmgrace*, un programa de visualización de datos .

En el caso de la adsorción del agregado de Rodio proyectaremos la densidad de estados total con respecto a la densidad de estados del agregado metálico. Para el caso del hidrógeno, haremos lo mismo con la molécula de H_2 . De esta forma podremos visualizar la aportación de los átomos de interés en cada caso. Observaremos a su vez la magnetización del sistema siendo esta una manifestación de la diferencia que se observará entre la densidad de estados *up* y *down*.

3. Resultados

Presentemos ahora los resultados y el análisis de lo anteriormente comentado en los apartados 2.2, 2.3 y 2.4. Comenzamos exponiendo el caso de la adsorción de Rodio, pasando luego a la adsorción de las moléculas de hidrógeno. En cada punto haremos un análisis de la densidad electrónica y de la densidad de estados.

3.1. Adsorción de Rh_6

Antes de comenzar con los cálculos de la estructura de 20 átomos, hemos hecho una relajación de la estructura $BGDY$ y de la estructura Rh_6 en sus diferentes configuraciones mostradas en la figura (4), para obtener sus energías absolutas que posteriormente utilizaremos en (9). Hemos observado de la relajación de las estructuras de Rh_6 , que la más estable es la que adopta una configuración de octaedro ya que el resto de estructuras se relajan a esta. A pesar de ello, esta estructura no tiene por que ser la que mejor energía de adsorción nos proporcione al dopar $BGDY$ como veremos más adelante. La energía cohesiva por átomo de Rh_6 es de $-3,16 eV$.

Las energías absolutas proporcionadas por el cálculo serán necesarias en la resolución de la ecuación (9). Como ya hemos mencionado anteriormente el octaedro es la estructura más estable y el resto de estructuras se deforman a esta por lo que, en adelante, usaremos la energía de la relajación del octaedro para los cálculos de E_{ads} .

Vamos a exponer de forma ejemplificativa alguna estructura para entender como se ha calcu-

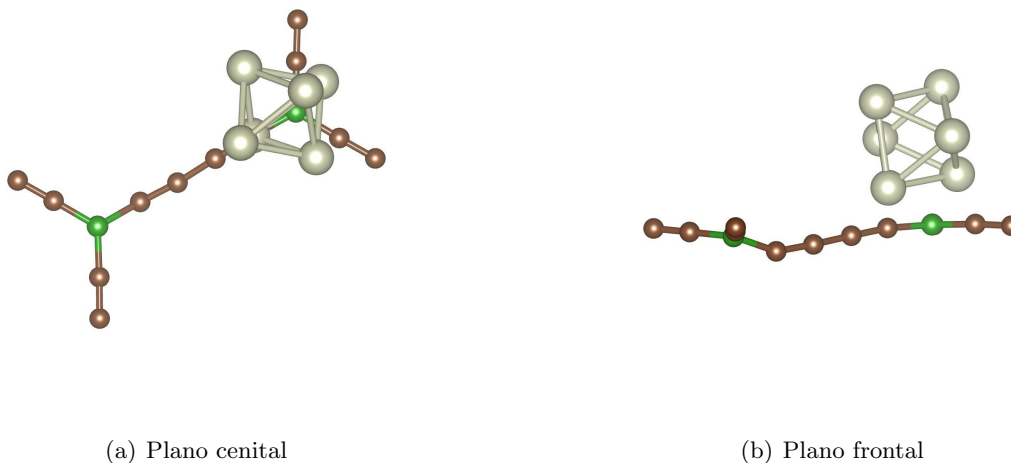


Figura 5: Input de Octaedro *on top* del átomo de boro.

lado la energía de adsorción y para entender dónde radica el trabajo realizado. La figura (5) muestra la configuración que hemos preparado y de la cuál queremos estudiar su energía. Hemos elegido entre las estructuras posibles de Rh_6 la que adopta forma de octaedro y la hemos colocado sobre la lámina $BGDY$ en una posición deseada. Tras los cálculos, obtendremos una

configuración distinta, fruto de la relajación del sistema a una posición de equilibrio donde es capaz de mantenerse estable de acuerdo con el criterio de convergencia establecido. La figura (6) muestra la configuración final tras los cálculos. Los átomos de Rh_6 deforman la lámina para que esta se adapte hasta encontrar un estado estable, de mínima energía. Para este sistema en concreto se ha obtenido una energía de adsorción de $4,5 eV$. Comparando esta energía con otros resultados, vemos que muestra resultados semejantes al paladio y mejores resultados que la adsorción de un solo átomo de un metal de transición⁴.

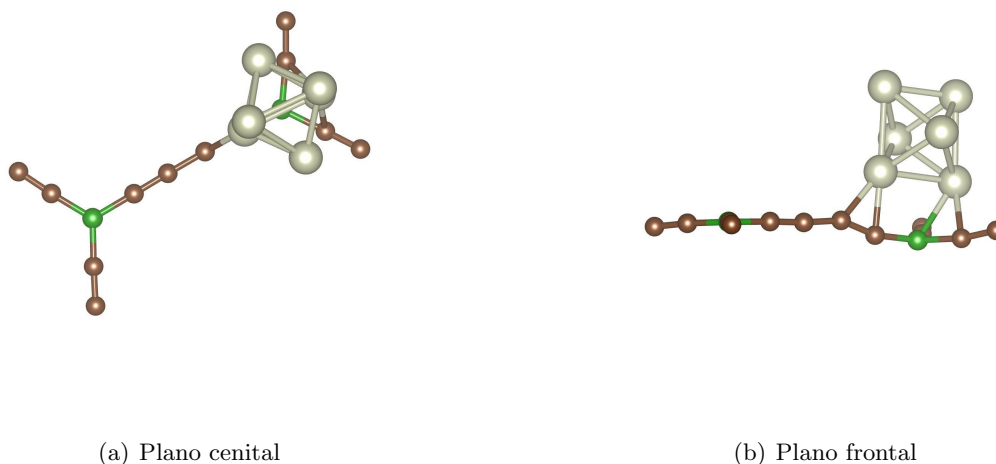


Figura 6: Estructura relajada de Octaedro *on top* del átomo de boro después de los cálculos.

Este sería uno de los varios experimentos computacionales que vamos a realizar. Tendremos que probar distintas posiciones de las estructuras viendo dónde generan mejor energía de adsorción para encontrar, en algún momento, la configuración más óptima de $BGDY + Rh_6$. Se han estudiado alrededor de 20 configuraciones. En algunas, los 4 átomos de rodio del medio de octaedro son coplanares con $BGDY$, o bien se encuentran encima de la cadena de carbonos, o ,como en la figura anterior, encima del boro. Además dentro de estas posiciones se ha rotado la estructura generando así nuevas pruebas computacionales. Esto sólo con la configuración de octaedro. Además contamos con otras configuraciones con las que realizaremos nuevas pruebas con las numerosas posiciones que se puedan concebir. Queda de esta forma ilustrado dónde se ha invertido el esfuerzo en el trabajo.

Las estructuras de base piramidal del rodio mostraron peores resultados que el resto de estructuras. Además las estructuras mostraban cierta tendencia a moverse hacia una esquina del hexágono, acercándose al boro, en lugar de mantenerse en el centro de la cadena de carbonos. También se estudió como posible caso la decoración de $BGDY$ con 6 átomos independientes⁵ de rodio pero estos no mostraron buenos resultados en comparación con las estructuras IPB

⁴Se ha realizado un cálculo comparativo de la adsorción de un solo átomo de Rodio proporcionando este una energía de adsorción de $3,5 eV$

⁵Con independiente nos referimos a que estos se encuentran a distancias mayores que las del enlace metálico $Rh - Rh$

y *OCT*, con energías de adsorción resultantes menores que 5 eV . Estas estructuras se pueden observar en la figura (7). Para asegurar resultados de trabajos previos con otros metales, se han realizado pruebas con un dímero Rh_2 . Se realizó un cálculo de decoración de Rh_2 y otro de clusterización. Sus energías de adsorción resultaron de $3,83\text{ eV}$ y $3,60\text{ eV}$ respectivamente siendo más estable la decoración. Aun así estos resultados están por debajo de los obtenidos para Rh_6 como veremos más adelante

En cuanto a la decoración con 6 átomos, a pesar de haber ofrecido peores resultados, es importante considerarlo como otro mecanismo para dopar al material con agregados metálicos. Tanto la deposición directa de clusters metálicos como la decoración son mecanismos de los cuales se dispone tecnológicamente en la actualidad. Esta memoria se centra en la deposición directa de clusters. Aun así el decorado ha mostrado buenos resultados en las energías de adsorción en la lámina *BGDY* el cuál puede ser una nueva línea de investigación en futuros trabajos. A pesar de esto estas energías también están por debajo que las obtenidas para la clusterización.

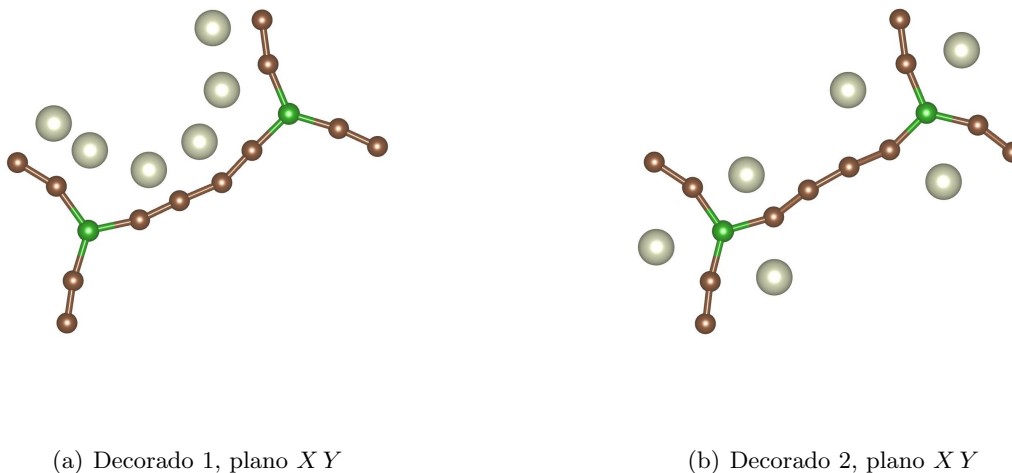


Figura 7: Ejemplos de decoración de *BGDY* con átomos de Rodio

Después de haber realizado cálculos para un número apreciable de configuraciones llegamos a dos soluciones distintas que muestran similares energías de adsorción. Una de ellas es muy similar a la expuesta como ejemplo en la figura (5) con la diferencia de que lo que se encuentra enfrente al boro es una cara formada por tres rodios del octaedro en lugar de una arista. Esta configuración ha mostrado una energía de adsorción $E_{ads} = 5,4\text{ eV}$. Como podemos ver en la figura (8), el octaedro se orienta de tal manera que cada uno de los tres átomos que forman la cara que se enfrenta al boro, se encuentra justamente encima. La distancia entre estos átomos de rodio y el carbono sobre el que se sitúan es de $2,04 \sim 2,05\text{ \AA}$ mientras que el enlace más lejano, el de este mismo rodio con el siguiente carbono de la cadena, se encuentra a una distancia de $2,10 \sim 2,13\text{ \AA}$. Al ser esta la configuración que mejor energía de adsorción ha mostrado, procederemos ahora a hacer un cálculo de tipo *vc-relax* donde permitiremos que el movimiento de los átomos para encontrar la posición de mínima energía modifique la celda unidad en las direcciones x e y . No permitimos la modificación de la celda en la dirección z ya que las láminas se encuentran suficientemente separadas entre ellas como para que no

interactúen por lo que permitirlo solo supondría gasto computacional innecesario.

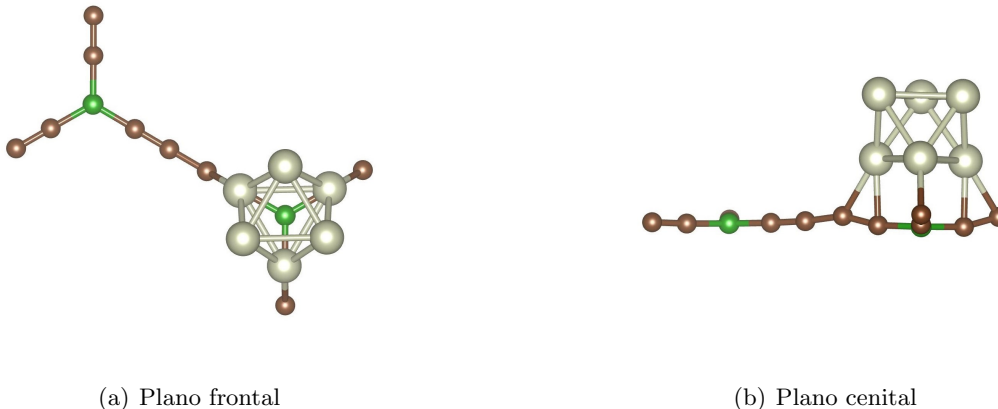


Figura 8: Configuración de máxima energía de adsorción para una nanopartícula de rodio Rh_6 en configuración octaédrica. $E_{ads} = 5,4 eV$

Nada nos asegura que otra estructura diferente a la de la figura (8) pueda presentar una mejor energía de adsorción cuando permitimos la relajación de la celda. Es por eso que también realizaremos un cálculo “*vc-relax*” a la estructura de la figura (9). Esta resultó ser la segunda estructura con mejor energía de adsorción. La configuración está inspirada en trabajos previos en los que se estudia el dopado de *BGDY* con paladio[10]. Hemos usado la configuración que mejor resultados ofrecía para este metal y hemos cambiado el cluster de Pd_6 por uno de Rh_6 en las mismas posiciones respecto de *BGDY*. Al ser átomos contiguos en la tabla periódica se espera que sus propiedades sean similares. Es decir que si esa configuración ha mostrado un buen resultado para el paladio, es de esperar que también lo haga para el rodio.

Los enlaces del rodio con los carbonos de la figura (9) están representados para distancias menores a $2,50 \text{ \AA}$, siendo la distancia más cercana entre alguno de los rodios y alguno de los carbonos de $2,04 \text{ \AA}$ mientras que la más lejana es de $2,44 \text{ \AA}$. La tabla (1) muestra los mejores resultados para distintas estructuras de Rh_6 .

Estructura	Rh_6 octaedro	Rh_6 <i>IPB</i>	Rh_6 pirámide	Rh_6 decorado 2	Rh_2 decorado
$E_{ads} (eV)$	5,4	5,1	4,5	4,6	3,8

Tabla 1: Mejores energías de adsorción sobre *BGDY* para distintas estructuras de Rh_6 . Todos los cálculos conservan la estructura del cluster excepto la estructura de pirámide que se deforma a *IPB*.

Atendiendo a estos resultados haremos un cálculo “*vc-relax*” de las dos configuraciones de mejor energía, las correspondientes a las figuras (8) y (9). Tras realizar este tipo de cálculos obtenemos que la energía de adsorción de ambas estructuras cambia. La estructura octaédrica

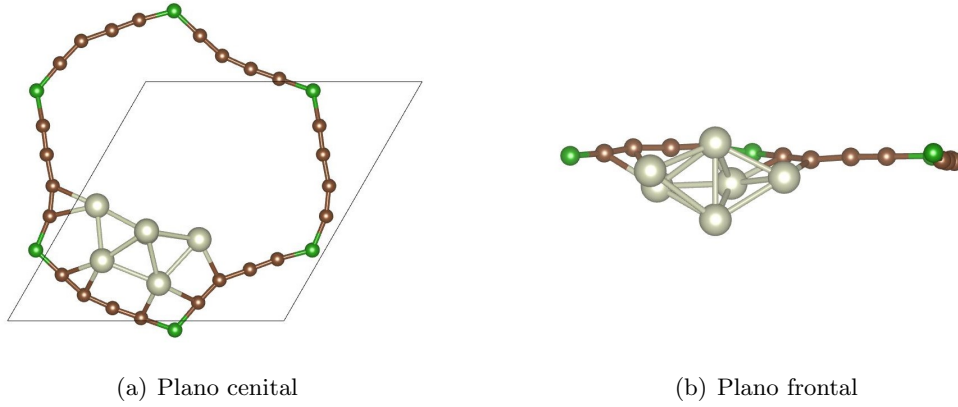


Figura 9: Configuración de máxima energía de adsorción para una nanopartícula de rodio Rh_6 en configuración IPB . $E_{ads} = 5,1 eV$. La celda unidad está delimitada por las líneas continuas de la figura (a)

presenta ahora una energía ligeramente superior, pero muy similar a la anterior, apenas se ha modificado la celda unidad. Sin embargo la estructura IPB ha presentado una mejora de $1,3 eV$ situándose esta ahora en $6,4 eV$. Esta energía es considerablemente superior a la del octaedro. Hemos obtenido de esta manera la estructura junto con el catalizador que servirá de soporte para la adsorción del hidrógeno. En comparación con estudios realizados con el paladio podemos observar que el rodio presenta mejores energías de adsorción. La figura (10) muestra la configuración final tras haber permitido la relajación de la celda. Los parámetros de la celda así como los ángulos que forman han cambiado. Esta información está representada en la tabla (2). Como podemos observar respecto a la figura (9), al permitir la relajación de la celda, se ha producido un cierto pandeo de la estructura. Podemos observar también, al comparar las figuras (9) y (10) que han aumentado los enlaces Rodio-Carbono. Las cadenas de Carbono tienden a “abrazar” el agregado de Rodio.

Estructura	E_{ads}	a	b	θ
sin relajar	$5,1 eV$	$11,88 \text{ \AA}$	$11,88 \text{ \AA}$	$60,00^\circ$
relajada	$6,4 eV$	$10,26 \text{ \AA}$	$11,31 \text{ \AA}$	$63,61^\circ$

Tabla 2: Tabla comparativa de los valores que definen la estructura $BGDY + Rh_6$ antes y después de haber permitido la relajación de la celda.

3.1.1. Densidad de carga y espín

Cabe ahora analizar como varía la densidad de carga en la adsorción del rodio. Esta viene representada, atendiendo a la ecuación (11), por la figura (11). El color azul corresponde con una disminución de la densidad de carga, mientras que el color amarillo corresponde con el aumento de esta. Las superficies que se representan corresponden a una densidad de carga de $0,016 e/\text{\AA}^3$. Usaremos este valor en las futuras representaciones de la densidad electrónica para una mayor coherencia en la visualización de los resultados a la hora de comparar figuras. Como podemos observar la densidad de carga aumenta si nos fijamos en los enlaces entre

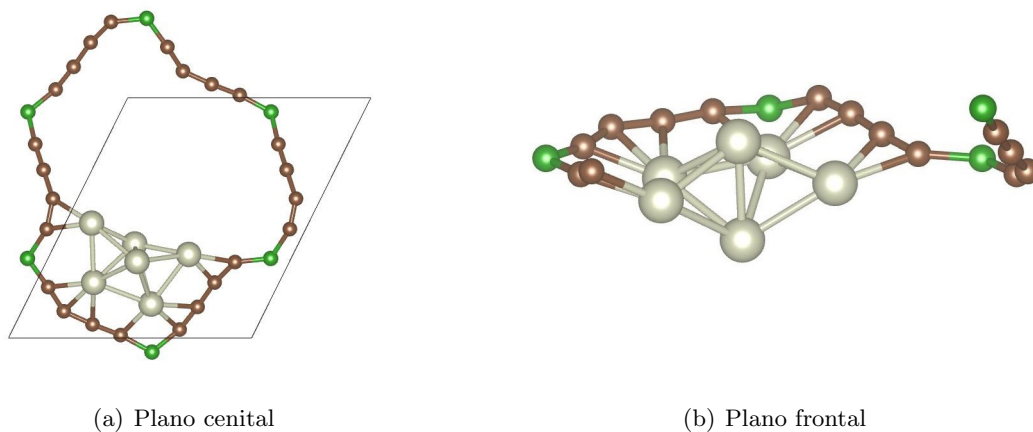


Figura 10: Configuración con celda relajada de máxima energía de adsorción para una nanopartícula de rodio Rh_6 en configuración IPB . $E_{ads} = 6,4 eV$. La celda unidad está delimitada por las líneas continuas de la figura (a).

rodio y carbono (lóbulos amarillos). Esto indica que el enlace entre estos dos elementos es favorable, demostrando así junto con la energía de adsorción que $BGDY$ es un buen soporte para el agregado de Rodio. En concreto los enlaces entre el la pareja de Rodios que tan solo se enlaza a dos Carbonos tiene un enlace más fuerte que el resto de enlaces Rodio-Carbono.

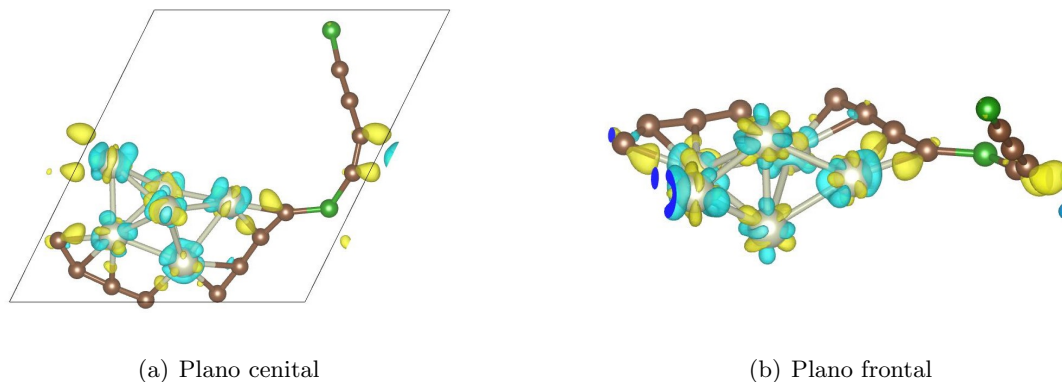


Figura 11: Variación en la densidad de carga para el sistema $BGDY + Rh_6$.

Por otro lado, en la figura (12) está representada la densidad de espín del sistema. Esta corresponde con la diferencia entre estados con espín up y $down$. Las superficies que se pueden observar corresponden a una densidad de espín de $0,004 e/\text{\AA}^3$. De nuevo, mantendremos este valor en futuras representaciones. Los lóbulos, amarillos, representan una presencia predominante de $spin\ up$ de los estados en torno a los átomos de Rh . La magnetización total del sistema es $2,06\mu_B$. Esto pone en evidencia esa diferencia en la polarización de espín represen-

tada en la figura (12) y en la densidad de estados que ahora veremos.

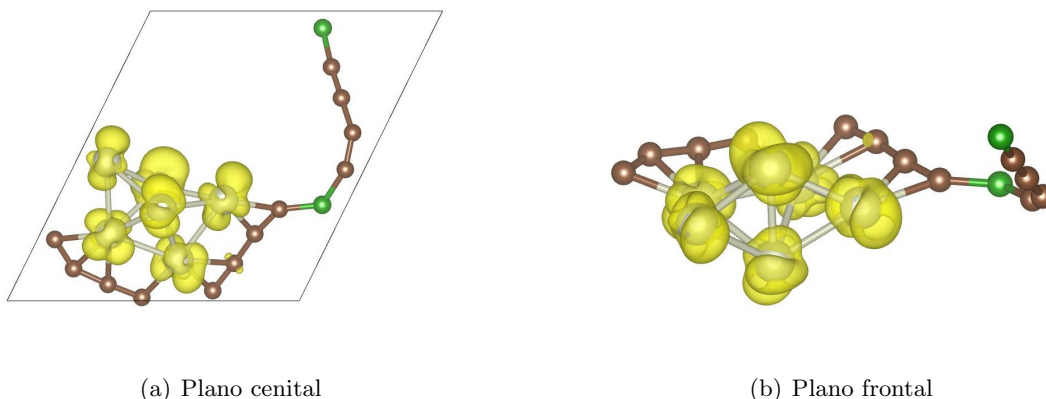


Figura 12: Variación en la densidad de espín para el sistema $BGDY + Rh_6$.

3.1.2. Densidad de estados

La figura (13) refleja la densidad de estados del soporte+catalizador que se usará para la adsorción de Hidrógeno. Se ha tomado como origen de energías la energía de Fermi (E_F). En el semiplano con y positivo se representan los estados up y en el semiplano con y negativo los estados $down$. Las líneas roja y negra corresponden a la densidad de estados total del sistema mientras que las áreas morada y azul corresponden a la aportación de agregado de Rodio Rh_6 a la densidad de estados total. Se puede observar una pequeña diferencia entre estados up y $down$ manifestada en la magnetización del sistema anteriormente comentada.

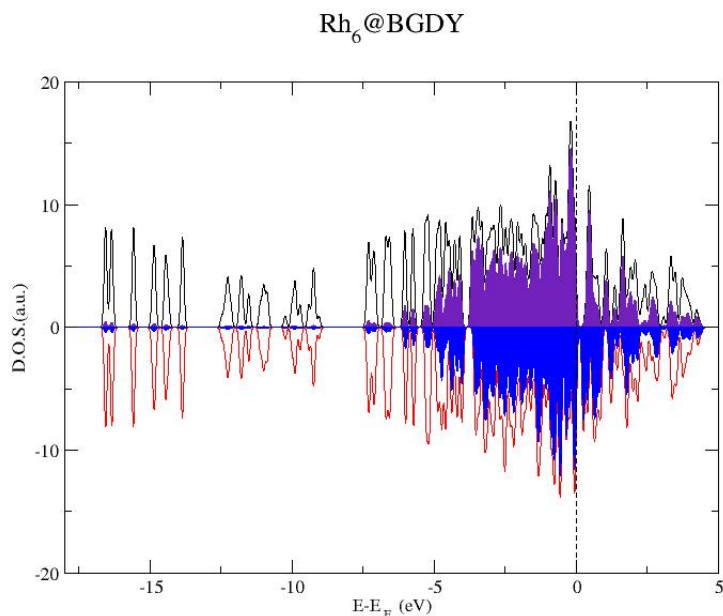


Figura 13: Densidad de estados del sistema $BGDY + Rh_6$

3.2. Adsorción de una molécula de hidrógeno

Hemos estudiado el comportamiento del material que esperamos que pueda admitir la adsorción de hidrógeno. Procedemos ahora a estudiar el comportamiento del mismo ante la presencia de hidrógeno, diferenciando el caso en que la molécula de H_2 se mantenga enlazada, y el caso en el que esta se disocie. Para ello, siguiendo un proceso parecido al del anterior apartado, se han colocado moléculas de H_2 en distintas posiciones respecto al agregado de Rodio.

De las distintas posiciones hemos obtenido bastante información sobre la tendencia del hidrógeno. Vamos primero a catalogar los átomos de Rodio. Si observamos la figura (10) podemos diferenciar 3 pares de átomos de Rodio. Uno de ellos se encuentra por encima y por debajo del plano que forman los otros 4 átomos junto con $BGDY$. Otro par se encuentra pegado a borde de $BGDY$ muy próximos y enlazados entre sí. Llamemos a estos dos Rodios *internos*. El último par de Rodios se encuentra más próximo al centro del hexágono formado por $BGDY$. Llamemos a este par *externos*. Los átomos de Rodio de “arriba” y “abajo” forman enlace con todos los demás átomos de Rodio. El par de átomos *interno* se enlaza con 4 átomos de Rodio, excluyendo al opuesto de los *externos*. Y por último los *externos* tan solo se enlazan con sus 3 vecinos más próximos. Podemos observar todo esto en la figura (4(a)). Observando ahora la figura (9) podemos ver que los átomos de “arriba” y “abajo” no se enlazan con ningún átomo de Carbono. Sin embargo los pares *externo* e *interno* tienen una tendencia a enlazarse con los átomos de Carbono como refleja la figura (3), mostrando un aumento de la densidad de carga en la dirección de los enlaces Rodio-Carbono. Otra diferencia perceptible es que los átomos *internos* enlazan con 3 átomos de Carbono mientras que los *externos* enlazan tan solo con 2. Se ha puesto de manifiesto esta información ya que ayuda a entender la tendencia que tiene el hidrógeno a ocupar el espacio que ocupará.

Distancias entre enlaces		
d_{Rh_e-C}	d_{Rh_i-C}	d_{Rh-Rh}
2,04 eV	2,15 Å	2,58 Å

Tabla 3: Distancias medias de enlace entre átomos de la estructura $BGDY + Rh_6$ relajada. Los subíndices Rh_i y Rh_e representan a los Rodios *interno* y *externo* respectivamente.

Se han probado 30 posiciones distintas para los átomos de Hidrógeno, incluyendo disposiciones disociadas y otras moleculares. Se ha observado una tendencia a disociar el enlace Hidrógeno-Hidrógeno. La primera serie de cálculos se ha basado en colocar “on top” de cada átomo de Rodio la molécula de H_2 . Cuando esta se colocó sobre los átomos de Rodio *internos*, estos presentaban una fuerte tendencia a disociar la molécula, llevando los átomos a posiciones más próximas a los átomos mas externos. Sin embargo, en las otras dos parejas de átomos de Rodio, la molécula de H_2 sí era capaz de evitar la disociación. Esto se debe a que los átomos *internos* enlazan con tres carbonos, mientras que los *externos* tan solo con dos y los de “arriba” y “abajo” con ningún Carbono. Esto da cabida a que el hidrógeno tome estas posiciones externas. Es sensato entonces pensar, que la zona *interna*, próxima a la cadena de carbonos, presente un alto rechazo a la presencia de más átomos ya que esta es una zona de mayor densidad frente a otras más *externas*. Es decir los átomos *internos* de Rodio están más coordinados y menos disponibles espacialmente que los *externos*.

En el estudio también se ha observado que los átomos de hidrógeno disociados no ocupan cualquier posición al rededor del agregado de Rodio. Las zonas de mínima energía a las que se

suelen trasladar los átomos son, o bien caras formadas por tres átomos de Rodio o bien aristas formadas por dos átomos de Rodio. En raras ocasiones el átomo de hidrógeno se posicionaba en la recta que forma el centro de masas del agregado de Rodio con uno de sus átomos, aunque cuando aristas próximas estaban ocupadas ya por un átomo de hidrógeno, esta posición podía observarse. Dentro de estas posibilidades la más observada es la de las aristas, siendo esta la más habitual y presentando las mejores energías como más adelante expondremos.

3.3. H_2 molecular

Como ya se ha mencionado, la única parte donde el hidrógeno es capaz de mantener su estado molecular es en zonas próximas al centro del hexágono formado por $BGDY$. De entre las distintas zonas dónde ha sido capaz de mantener su estructura, la que mejor energía de adsorción ha presentado ha sido sobre uno de los átomos que no presentan ningún enlace con ningún Carbono.

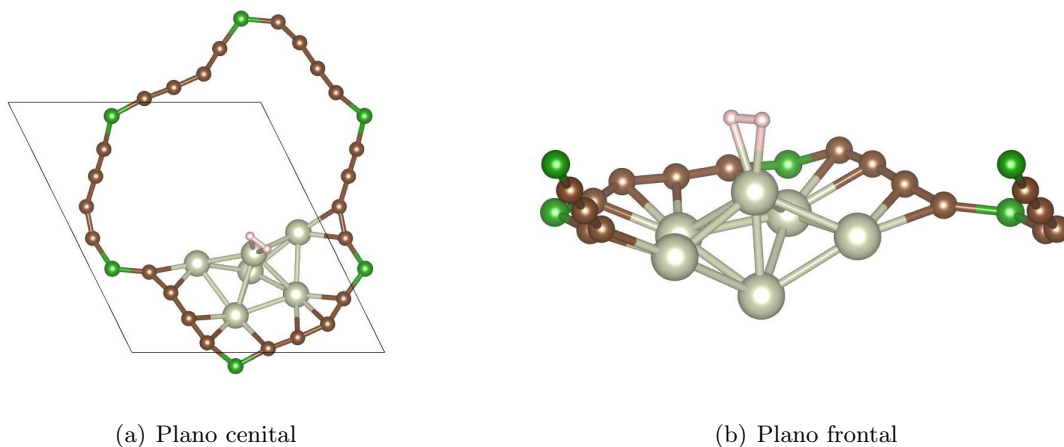


Figura 14: Configuración que presenta una mejor energía de adsorción ($E_{ads} = 0,72 eV$) para una molécula enlazada de H_2 . En rosa, átomos de hidrógeno. La celda unidad está delimitada por las líneas continuas de la figura (a).

La energía de adsorción ha sido calculada según la ecuación (10) con $N = 1$ ya que es la primera molécula de hidrógeno. Las distancias más relevantes que caben ser mencionadas en este apartado es entre la molécula de Hidrógeno y el Rodio sobre el que se encuentra y la distancia entre átomos de Hidrógeno.

$BGDY + Rh_6 + H_2$ molecular		
E_{ads}	d_{H_2-Rh}	d_{H-H}
0,72 eV	1,76 Å	0,86 Å

Tabla 4: Información relevante sobre la adsorción de una molécula de hidrógeno. El enlace $H - H$ en una molécula de H_2 es de 0,74 Å por lo que deducimos que la molécula está activada debido al enlace con el Rodio

Pasamos ahora a hacer un análisis de como varía la densidad de carga, y la densidad de estados.

3.3.1. Densidad de carga y de espín

La densidad de carga ha sido calculada según la ecuación (12) y pone de manifiesto el enlace que se produce entre la molécula de Hidrógeno y el átomo de Rodio, produciéndose una polarización de la carga, como podemos observar en la figura (15). De nuevo los lóbulos amarillos representan un aumento en la densidad de carga y los azules un descenso. Las superficies representadas en este caso corresponden a un valor de $0,006 e/\text{Å}^3$.

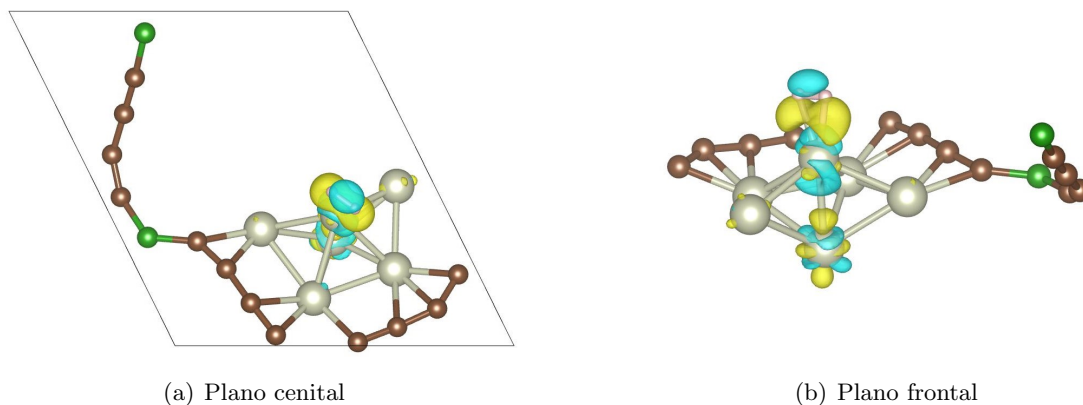


Figura 15: Variación en la densidad de carga de una molécula de H_2 en interacción con el Rodio.

La magnetización de este sistema es de $2,00\mu_B$ por lo que cabe esperar una diferencia considerable entre espín *up* y *down* como se puede apreciar en la figura (16). Hay una polarización en el espín restringida exclusivamente a los átomos de Rodio. Ni los Hidrógenos ni *BGDY* presentan esta polarización.

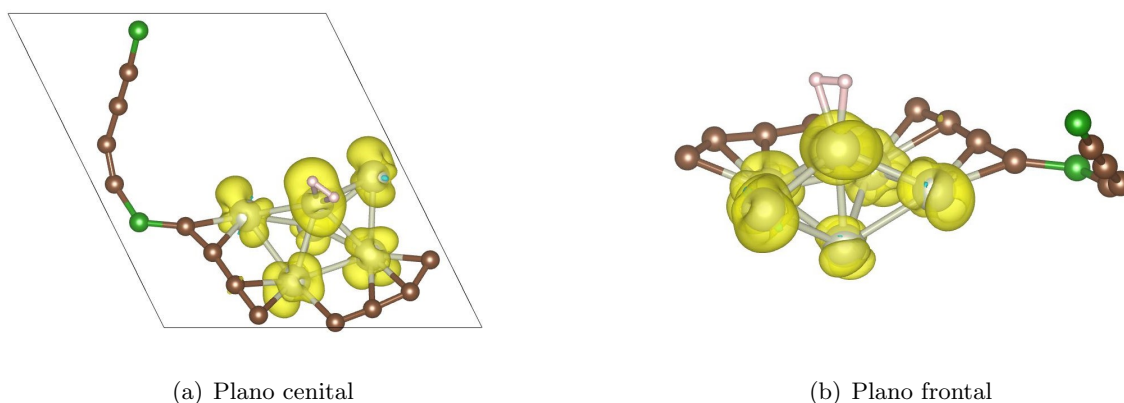


Figura 16: Variación en la densidad de espín para una molécula de H_2

3.3.2. Densidad de estados

Como ultimo punto del análisis, la figura (17) muestra la densidad de estados del sistema $H_2 + BGDY + Rh_6$. Cabe esperar una diferencia entre las áreas de espín *up* y *down* ya que observamos magnetización en el sistema. El nuevo elemento introducido en esta representación es la aportación a la densidad de estados de la molécula de hidrógeno que está representada con áreas verde y naranja. Como podemos observar la aportación del hidrógeno se concentra a 7,5 eV del nivel de Fermi. Esto corresponde a los niveles *up* y *down* del hidrógeno molecular que están poco hibridados con los niveles del Rh_6 o con los de la lámina $BGDY$.

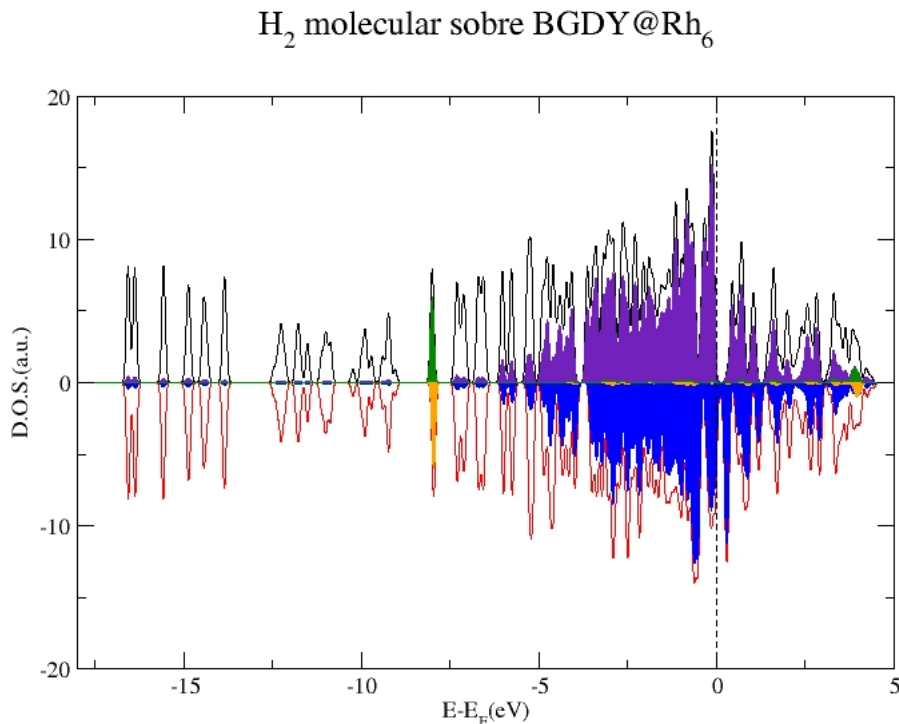


Figura 17: Densidad de estados del sistema $H_2 + BGDY + Rh_6$

3.4. H_2 disociado

Analizamos ahora la estructura que mejor energía de adsorción ha presentado para la adsorción de de una molécula de Hidrógeno. Como hemos mencionado anteriormente esta se coloca preferencialmente en aristas, y en las zonas alejadas a la cadena de Carbono. Resulta entonces que, de entre todas las estructuras estudiadas, la que mejor energía ha presentado es la que coloca los hidrógenos disociados en la arista que une un Rodio sin enlaces con Carbono, con un Rodio *externo*. Se puede observar la disposición de la estructura en la figura (18).

La energía de adsorción presenta un muy buen resultado comparándolo con el apartado anterior. El enlace H-H se ha roto por lo que la única distancia de interés es ahora la distancia entre los Hidrógenos y los átomos de Rodio vecinos.

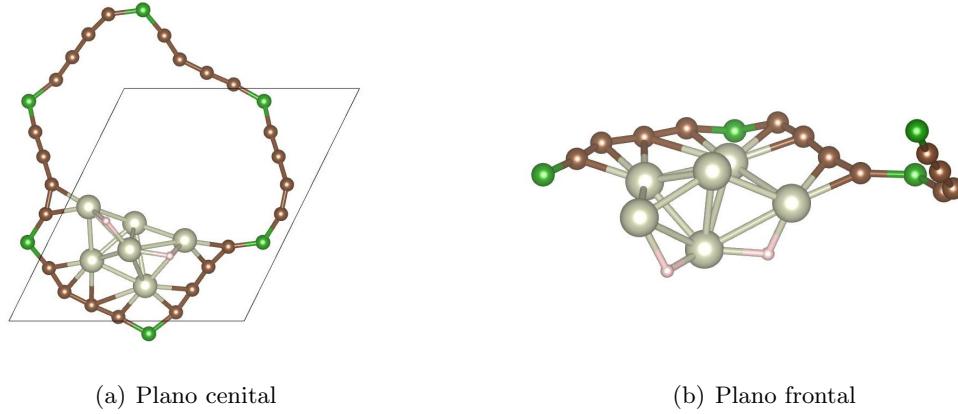


Figura 18: Configuración que presenta una mejor energía de adsorción ($E_{ads} = 1,3 eV$) para una molécula de H_2 disociada. En rosa, átomos de Hidrógeno. La celda unidad está delimitada por las líneas continuas de la figura (a).

$BGDY + Rh_6 + H_2$ disociado		
E_{ads}	d_{H-Rh_a}	d_{H-Rh_e}
1,30 eV	1,73 Å	1,77 Å

Tabla 5: Información relevante sobre la adsorción de una molécula de hidrógeno disociada. Rh_a y Rh_e son los átomos de Rodio *arriba* y *externo* respectivamente.

3.4.1. Densidad de carga y espín

La figura (19) representa la variación en la densidad de carga para una molécula de H_2 disociada calculada según la ecuación (12). Como se puede observar, hay un aumento de carga en las zonas próximas a los Hidrógenos. Esto pone de manifiesto el enlace entre los átomos de Hidrógeno y los átomos de Rodio vecinos. Se han representado superficies de un valor de $0,016 e/\text{Å}^3$. La magnetización de este sistema tiene un valor prácticamente nulo de $0,05\mu_B$,

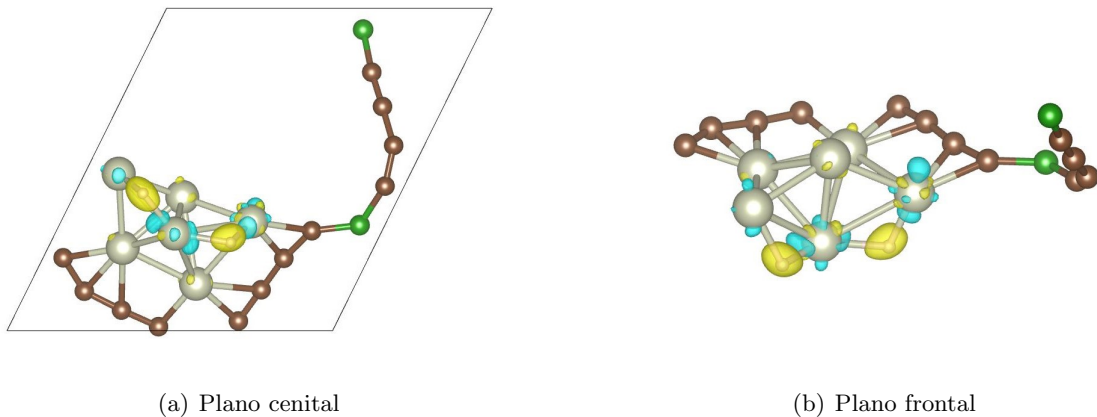


Figura 19: Variación en la densidad de carga de una molécula de H_2 disociada en interacción con el Rodio.

por esto mismo apenas se observa una variación en el espín. Esto se puede apreciar en la figura (20) donde, como en otras representaciones, se ha tomado un valor de las superficies de $0,004 e/\text{\AA}^3$, difícilmente apreciables en este caso. La disociación del hidrógeno reduce el momento magnético del sistema.

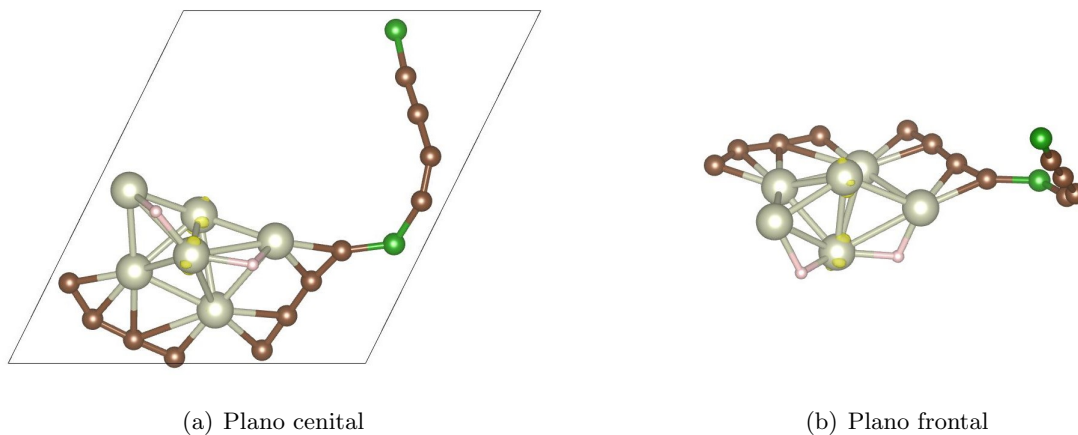


Figura 20: Variación en el espín de una molécula disociada de H_2 en $BGDY + Rh_6$

3.4.2. Densidad de estados

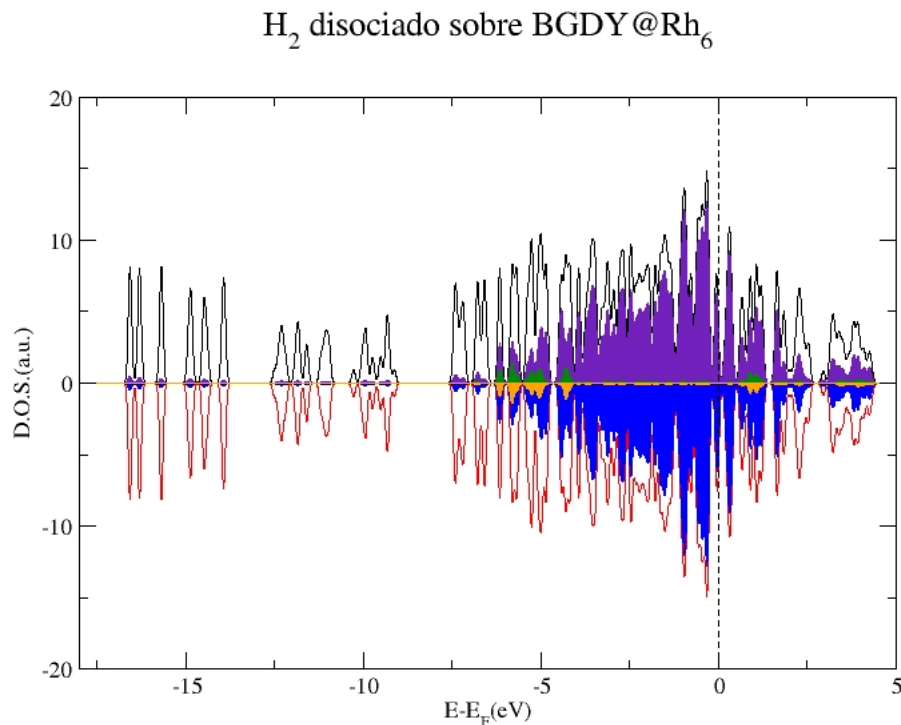


Figura 21: Densidad de estados del sistema $H_2 + BGDY + Rh_6$

Mostramos ahora la densidad de estados, muy similar al apartado anterior, usando el mismo código de colores salvo que ahora apenas existe diferencia entre estados *up* y estados *down*, hecho que se manifiesta en la poca magnetización del sistema. Podemos apreciar la aportación de los átomos de Hidrógeno en la figura (21). Podemos observar que los niveles del hidrógeno atómico se hibridan con lo del Rh_6 en un rango de entre $-7 eV$ y $-4 eV$.

3.5. Adsorción de dos moléculas de H_2

Tomaremos ahora la última configuración como base para nuevas pruebas. Al haber sido esta la que mejor energía de adsorción ha presentado resulta sensato pasar a la adsorción de una molécula más con ella. Todas las densidades y energías están calculadas según las ecuaciones correspondientes para $N = 2$. De nuevo preferentemente los átomos de Hidrógeno tienden a ocupar posiciones intermedias entre dos Rodios, en aristas. La figura (22) muestra cuál ha sido la estructura que mejor energía de adsorción ha presentado para dos moléculas de H_2 .

Conocemos las distancias de dos de los hidrógenos ya que ocupan las mismas posiciones

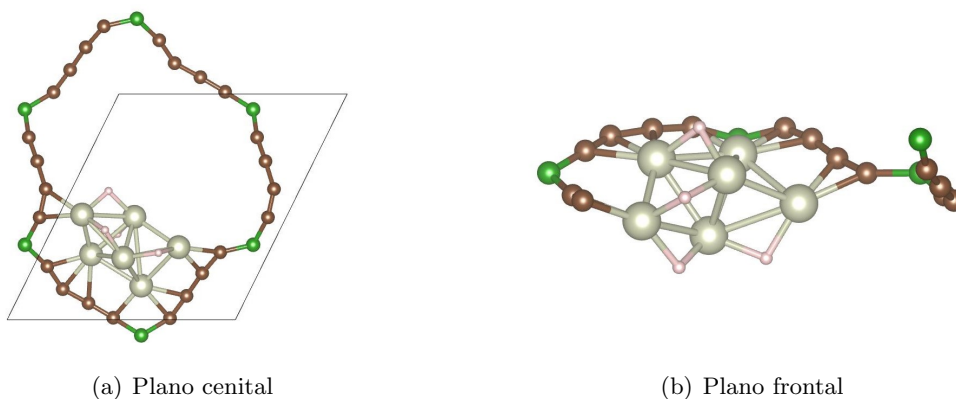


Figura 22: Configuración que presenta una mejor energía de adsorción ($E_{ads} = 0,86 eV$) para dos moléculas de H_2 . En rosa, átomos de Hidrógeno. La celda unidad está delimitada por las líneas continuas de la figura (a).

que el apartado anterior. Se exponen ahora las distancias de interés de los dos nuevos átomos de Hidrógeno.

$BGDY + Rh_6 + 2H_2$		
E_{ads}	d_{H_e-Rh}	d_{H_i-Rh}
$0,86 eV$	$1,74 \text{ \AA}$	$1,72 \text{ \AA}$

Tabla 6: Información relevante sobre la adsorción de dos moléculas de Hidrógeno. Esta energía corresponde a la adsorción de la segunda molécula disociada. H_e y H_i son los átomos de Hidrógeno *externo* e *interno* respectivamente.

3.5.1. Densidad de carga y espín

Como podemos observar en la figura (23) hay un aumento de carga en torno a los átomos de hidrógeno. Las superficies toman valor $0,016 e/\text{Å}^3$. Esto pone de manifiesto el enlace entre

el Rodio y el Hidrógeno como en anteriores apartados.

Se manifiesta una magnetización total del sistema de $2,00\mu_B$ por lo que en la figura (24)

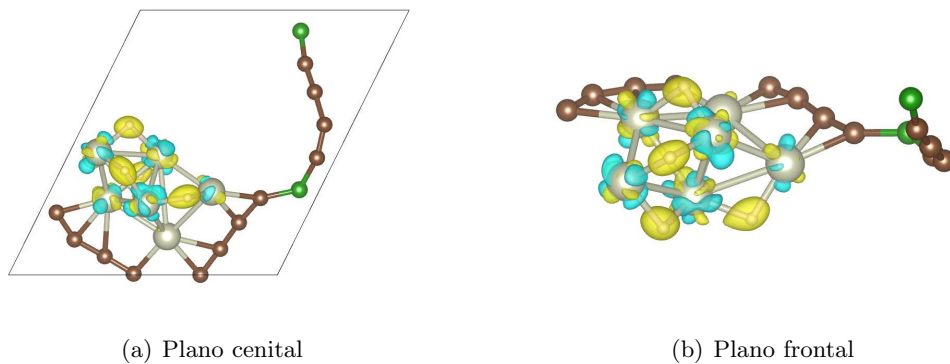


Figura 23: Variación en la densidad de carga de dos moléculas de H_2 disociadas en interacción con el Rodio.

observamos como varía la densidad de espín del sistema habiendo representado superficies de $0,004 e/\text{Å}^3$.

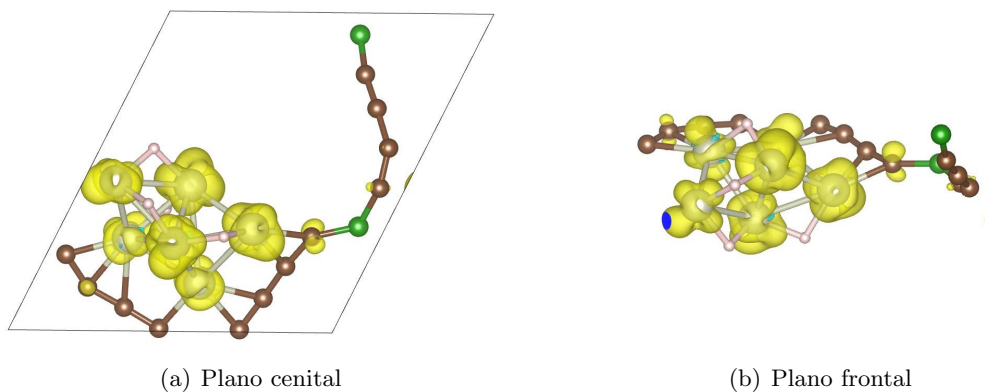


Figura 24: Variación en la densidad de espín para dos moléculas de H_2

3.5.2. Densidad de estados

Por último se muestra en la figura (25) la aportación de cada uno de los elementos del sistema a la densidad de estados total siguiendo el mismo código de colores que en los apartados anteriores.

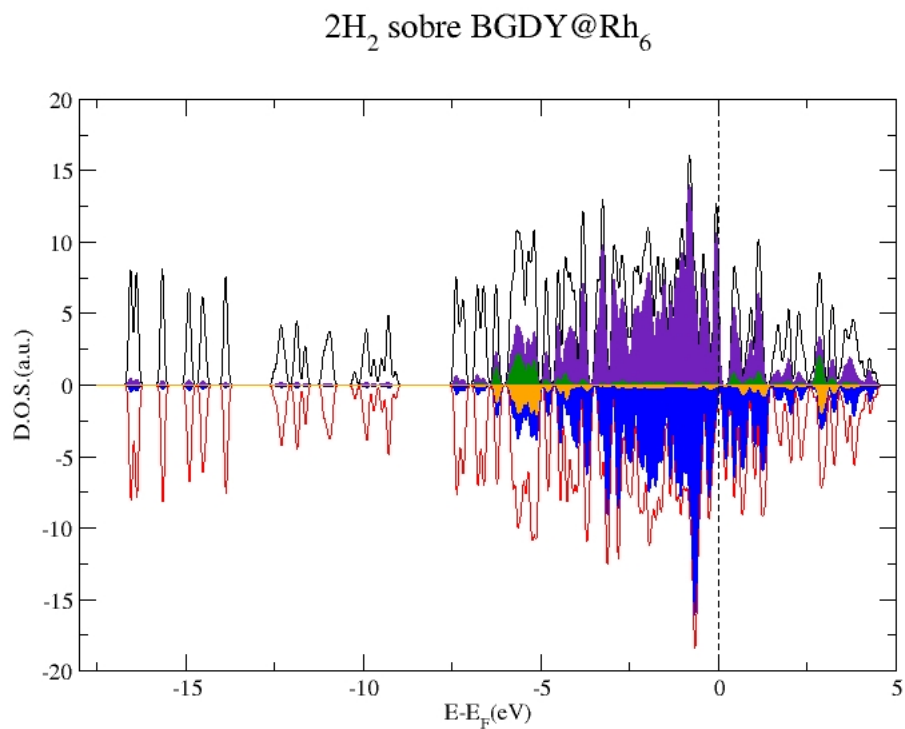


Figura 25: Densidad de estados del sistema $2H_2 + BGDY + Rh_6$

4. Conclusiones

A lo largo de esta memoria hemos estudiado el comportamiento de *BGDY* ante la adsorción de H_2 para comprobar su utilidad como candidato para el almacenamiento de hidrógeno. Para que eso fuera posible hemos tenido que dopar el material con un metal de transición específicamente dopado con agregados formados por 6 átomos de Rodio. Posteriormente, sabiendo el comportamiento del material dopado, hemos estudiado la la adsorción de hidrógeno en el material.

Los resultados de estas simulaciones computacionales han resultado favorables en todas las partes del proceso. Hemos obtenido una energía de adsorción para un cluster de Rh_6 de $6,4 eV$ observando como se favorecía los enlaces $C - Rh$. Sobre este material hemos obtenido unas energías de adsorción de $1,30 eV$ y $0,86 eV$ para la primera y segunda molécula de H_2 observando también un buen comportamiento en el enlace de los átomos de Hidrógeno con los de Rodio. Hemos demostrado computacionalmente que este material favorece la adorción de, al menos, dos moléculas de hidrógeno por cada poro de *BGDY*. Continuar con la investigación implicaría estudiar el comportamiento ante más moléculas de H_2 . Este trabajo entonces confirma las capacidades del material como almacenante de hidrógeno dejando a futuras investigaciones cuáles son las capacidades límite del mismo, explorando la saturación de moléculas de H_2 .

Otras competencias futuras relacionadas con esta investigación trataran de analizar la viabilidad de este material industrialmente. Estudiar la capacidad de deposición de clusteres metálicos para la fabricación de este material a gran escala para que estos puedan servir en el almacenamiento de hidrógeno, a una escala suficientemente grande como para facilitar el uso del hidrógeno en automoción. También abre la posibilidad a investigar las capacidades que otorga al material el empleo de otros metales aún por estudiar. Metales que sean más fáciles de obtener y que ofrezcan resultados similares en la adsorción de hidrógeno, abaratando así la fabricación del material dopado.

Para la realización de este trabajo se han aunado conocimientos sobre física del estado sólido, física atómica y mecánica cuántica. La novedad de este trabajo sobre el alumno ha sido el aprendizaje y uso de técnicas computacionales basadas en la *DFT* para cumplir nuestros objetivos.

Bibliografía

- [1] Rosen, M.A., Koochi-Fayegh, S. *The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems*. *Energ. Ecol. Environ.* 1, 10–29 (2016).
- [2] Cox, K. E., & Williamson Jr, K. D. *Hydrogen: Its Technology and Implication: Hydrogen Properties*. CRC Press, Boca Raton (1979).
- [3] P. Jena, *The Journal of Physical Chemistry Letters*. *Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future* 2 (3), 206-211 (2011).
- [4] Kubas, G. J. *Organomet. Chem. Metal-Dihydrogen and σ -Bond Coordination: The Consecutive Extension of the Dewar-Chatt-Duncanson Model for Metal-Olefin π Bonding*. 635, 37-68. (2001).
- [5] Wang, Ning & Xiaodong, Li & Tu, Zeyi & Zhao, Fuhua & He, Jianjiang & Guan, Zhao Yong & Huang, Changshui & Yi, Yuanping & Li, Yuliang. . *Synthesis, Electronic Structure of Boron-Graphdiyne with sp Carbon Skeleton and Its Application in Sodium Storage*. *Angewandte Chemie International Edition*. 57. 10.1002/anie.201800453. (2018)
- [6] Mortazavi, B., Shahrokhi, M., Zhuang, X., & Rabczuk, T. *Boron-graphdiyne: a superstretchable semiconductor with low thermal conductivity and ultrahigh capacity for Li, Na and Ca ion storage*. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(23), 11022-11036.(2018).
- [7] A. Recio. *Simulación de adsorción de hidrógeno en materiales laminares*. TFG UVA (2021). url: <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/50705>.
- [8] Imran Muhammad, Shuo Wang, Junyi Liu, Huanhuan Xie, Qiang Sun; *Boron-graphdiyne as an anode material for Li, Na, and K ion batteries with high capacities and low diffusion barriers*. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*; 11 (1): 014106.(2019)
- [9] Xu, Z., Lv, X., Li, J., Chen, J., & Liu, Q. *A promising anode material for sodium-ion battery with high capacity and high diffusion ability: graphyne and graphdiyne*. *RSC advances*, 6(30), 25594-25600.. (2016).
- [10] E. Germán, A. Alvarez-Yenes, J. A. Alonso, and M. J. López. “*Adsorption of transition metal clusters on Boron-graphdiyne*”. *Applied surface science* 548, pp. 149270–.(2021).
- [11] Contescu, C. I., Brown, C. M., Liu, Y., Bhat, V. V., & Gallego, N. C. *Detection of hydrogen spillover in palladium-modified activated carbon fibers during hydrogen adsorption*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(14), 5886-5890.(2009).
- [12] Sholl, D. S., & Steckel, J. A. *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons.(2022).
- [13] Fiolhais, C., Nogueira, F., & Marques, M. A. (Eds.). *A primer in density functional theory* (Vol. 620). Springer Science & Business Media. (2003).
- [14] Singleton, J. *Band theory and electronic properties of solids (Vol. 2)*. OUP Oxford. . (2001).
- [15] Seif, A., López, M. J., Granja-DelRío, A., Azizi, K., & Alonso, J. A. *Adsorption and growth of palladium clusters on graphdiyne*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(29), 19094-19102. (2017).

- [16] Lopez, M. J., Cabria, I., & Alonso, J. A. *Palladium clusters anchored on graphene vacancies and their effect on the reversible adsorption of hydrogen*. The Journal of Physical Chemistry C, 118(10), 5081-5090. (2014).
- [17] *QUANTUM ESPRESSO-Pseudopotentials*. url: <https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials/>. (accessed: 24.08.2023).
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [19] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [20] *Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool*. Version 1.XX. <http://avogadro.cc/>.(accessed: 25.08.2023).
- [21] *VESTA-Visualization for Electronic and Structural Analysis*. url: <https://jpm-minerals.org/vesta/en/>. (accessed: 25.08.2023).
- [22] Xia, Y., Yang, Z., & Zhu, Y. *Porous carbon-based materials for hydrogen storage: advancement and challenges*. Journal of Materials Chemistry A, 1(33), 9365-9381.(2013).
- [23] German,E.,Sandoval,J.,Recio,A.,Seif,A.,Alonso,J.A.López,M.J. *Supported metal nanohydrides for hydrogen storage*, Chem. Mater. 35,1134-1147 (2023)