

# TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD APLICADA AL ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN Y DISOCIACIÓN DE HIDRÓGENO MOLECULAR SOBRE PEQUEÑOS CLUSTERS DE MOLIBDENO

## DENSITY FUNCTIONAL THEORY APPLIED TO THE STUDY OF THE ADSORPTION AND DISSOCIATION OF MOLECULAR HYDROGEN ON SMALL MOLYBDENUM CLUSTERS

**Samanta M. Carrión, Reinaldo Pis Diez y Alicia H. Jubert**

Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, CEQUINOR (CONICET), 45 esquina 115, La Plata - Argentina.  
(e-mail: carrionmagui@hotmail.com)

*Recibido: 04/01/2011 - Evaluado: 11/03/2011 - Aceptado: 28/03/2011*

### RESUMEN

Este trabajo presenta un estudio basado en la Teoría del Funcional de la Densidad, de la adsorción y disociación de hidrógeno molecular sobre pequeños clusters de molibdeno, desde un dímero a un hexámero. Para el mismo se utilizó el funcional de intercambio de Becke y el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr, tal como está implementado en el programa ADF. Las funciones base utilizadas son de calidad triple zeta con funciones de polarización. Todas las estructuras fueron optimizadas para distintas multiplicidades de espín hasta encontrar la mínima energía. Se determinaron distancias interatómicas, energías de adsorción y barreras energéticas de los sistemas más estables de la serie  $\text{Mo}_n\text{H}_2$  ( $n=2-6$ ). Los resultados muestran que las estructuras más estables de los agregados son las que poseen un estado de espín singlete. Se obtuvieron barreras energéticas en todos los casos.

### ABSTRACT

Adsorption and dissociation of molecular hydrogen on small molybdenum clusters are studied using tools from the density functional theory. The Becke's exchange functional and the correlation functional of Lee, Yang and Parr are used. The basis functions used are of triple zeta quality including a set of polarization functions. The calculations are carried out with the ADF program. Geometries are optimized considering both the total electronic energy and the electron spin multiplicity as variables to attain local minima. Interatomic distances, adsorption energy and energy barriers of the stablest systems  $\text{Mo}_n\text{H}_2$ , with  $n = 2-6$ , are reported. Present results show that the stablest structures of aggregates are characterized by singlet electronic state. Energy barriers for the approach of molecular hydrogen to the metallic clusters are obtained in all cases.

Palabras clave: teoría del funcional de la densidad; multiplicidades de espín; barreras energéticas; hidrógeno molecular

Keywords: density functional theory; spin multiplicities; energy barriers; molecular hydrogen

## INTRODUCCION

El estudio de la interacción de hidrógeno con metales de transición ha generado un gran interés en las últimas décadas (Okamoto, 2005; Sebetci, 2006; Petrova et al., 2010). El uso de pequeños agregados de metales como componentes de nanodispositivos, el desarrollo de materiales basados en nanoclusters o nanopartículas y las propiedades catalíticas de estos nuevos materiales, son algunas de las razones para el estudio de la interacción de átomos y moléculas de hidrógeno con sistemas nanoestructurados (Sebetci, 2006; Pundt y Kirchheim, 2006).

Comprender la interacción de hidrógeno con pequeños agregados metálicos es importante debido a dos razones básicas. En primer lugar, hay un gran interés en desarrollar nuevos materiales almacenadores de hidrógeno para aplicarlos en celdas de combustión. En segundo lugar, muchos de los materiales orgánicos y sistemas biológicos que contienen hidrógeno están involucrados en importantes reacciones catalíticas (Wang et al., 1998; Baird et al., 1999; Salazar et al., 2000; Sierralta et al., 2005; Lobos et al., 2007).

Sin embargo las técnicas de estudios aplicadas son ambiguas para determinar el tamaño de los clusters y los sitios de adsorción de hidrógeno.

Los estudios teóricos referidos a hidruros de nanoclusters de molibdeno son escasos y la razón es que es muy difícil comprender como el agregado de hidrógeno altera la estructura electrónica de sistemas constituidos por metales de transición.

Hasta el momento no se ha reportado un estudio teórico detallado acerca del patrón de adsorción de hidrógeno sobre nanoclusters neutros de molibdeno. Por lo tanto, un estudio sistemático de la interacción de  $H_2$  con agregados de Mo sería de gran utilidad para comprender la naturaleza del enlace  $H-Mo_n$ .

En este trabajo presentamos el estudio de la adsorción de una molécula de hidrógeno sobre distintos sitios de los sistemas más estables de la serie  $Mo_n$  ( $n=2-6$ ). Se pretende analizar la naturaleza de la interacción  $Mo_n-H_2$  a través de distintos descriptores.

## METODOLOGIA

Se realizaron cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad usando el funcional de intercambio y correlación BLYP y bases de calidad triple-zeta con funciones de polarización.

El modelado del sistema se basó en seleccionar los clusters más estables de la serie  $Mo_n$  ( $n=2-6$ ), estudiados por nosotros, y adsorber sobre cada uno de ellos una molécula de hidrógeno en todos los sitios posibles.

En primer lugar, se calcularon las barreras energéticas para el acercamiento de la molécula de hidrógeno al agregado. Se tomó como punto de partida arbitrario una distancia de separación de 5 Å. En cada punto de la barrera calculado, se permitió la relajación de la distancia H-H, manteniendo fija la estructura del agregado.

Una vez establecido el carácter no repulsivo de cada estado estudiado, la molécula  $H_2$ , en su geometría relajada, fue ubicada a 1.7 Å de distancia del sitio escogido, distancia que en todos los casos se encuentra luego del máximo de la barrera. La distancia H-H y la distancia de cada átomo de hidrógeno al agregado fueron optimizadas sin restricciones, manteniendo fijas las estructuras  $Mo_n$ . La energía de adsorción ( $E_{ads}$ ) se calculó según;

$$E_{ads} = E_{Mo_n-H_2} - E_{Mo_n} - E_{H_2} \quad (1)$$

donde  $E_{Mo_n-H_2}$  corresponde a la energía del agregado metálico con el hidrógeno molecular adsorbido, y eventualmente disociado,  $E_{Mo_n}$  y  $E_{H_2}$  son las energías del cluster metálico y de la molécula de hidrógeno, ambos

en su estado fundamental. En cada optimización se consideraron diferentes multiplicidades de espín hasta dar con la que minimiza la energía.

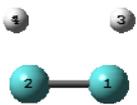
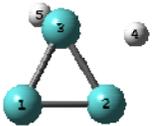
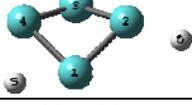
Todos los cálculos se llevaron a cabo con el programa ADF2010 (Fonseca et al., 1998; Te Velde et al., 2001)

## RESULTADOS

En la Tabla 1 se muestra un resumen de los resultados obtenidos. Se indican las estructuras optimizadas  $\text{Mo}_n\text{H}_2$  con mayor energía de adsorción para cada tamaño de agregado, la multiplicidad de espín correspondiente y la distancia mínima Mo-H. Puede observarse que en la mayoría de los casos, salvo en  $\text{Mo}_5\text{H}_2$ , la molécula de hidrógeno se disocia adsorbiéndose cada átomo de hidrógeno en un sitio diferente. También se ve que en todos los casos la multiplicidad corresponde a un estado singlete.

En todos los casos estudiados, los máximos de las barreras energéticas fueron encontrados en el rango de 1.7 a 2.0 Å de distancia  $\text{Mo}_n\text{-H}_2$ . Las alturas de las barreras fueron en todos los casos del orden de 1.129 eV (ver fig. 1-5).

Tabla 1: Estructura geométrica, multiplicidad (M.), energía de adsorción ( $E_{\text{ads}}$ , en eV), distancia mínima Mo-H ( $R_1$ , en Å) y distancia H-H ( $R_2$ , en Å) de las estructuras más estables de  $\text{Mo}_n\text{H}_2$  ( $n=2-6$ ).

Estructuras	M	$E_{\text{ads}}$	$R_1$	$R_2$
$\text{Mo}_2\text{-H}_2$ 	1	-0.0702	1.7318	2.00
$\text{Mo}_3\text{-H}_2$ 	1	-1.2646	1.7490	2.97
$\text{Mo}_4\text{-H}_2$ 	1	-0.8269	1.7690	5.15
$\text{Mo}_5\text{-H}_2$ 	1	-1.1913	1.8852	0.89
$\text{Mo}_6\text{-H}_2$ 	1	-0.8133	1.8031	3.75

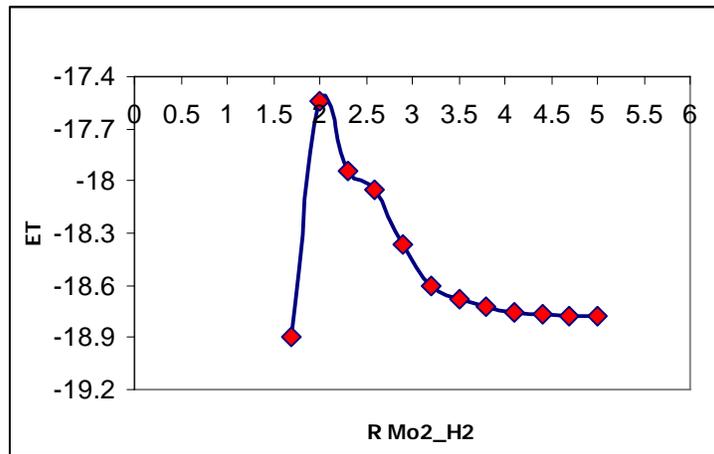


Fig. 1: Energía total (ET, en eV), versus distancia Mo<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> (R, en Å).

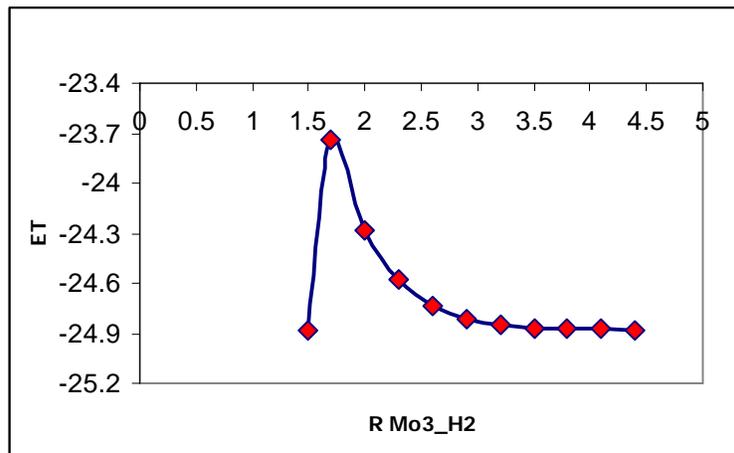


Fig. 2: Energía total (ET, en eV), versus distancia Mo<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> (R, en Å).

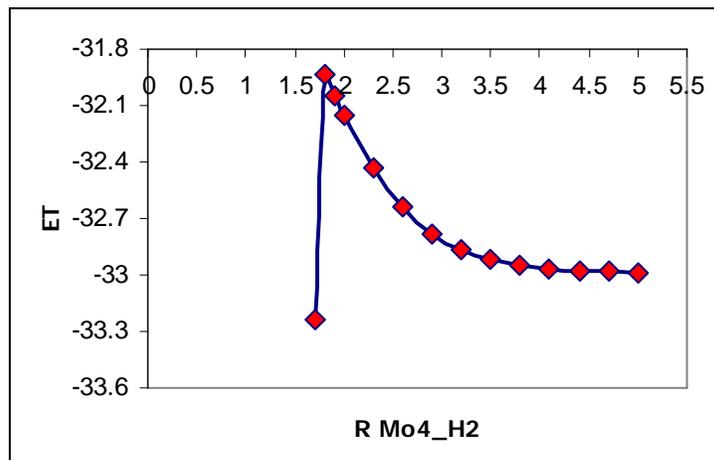


Fig. 3: Energía total (ET, en eV), versus distancia Mo<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> (R, en Å).

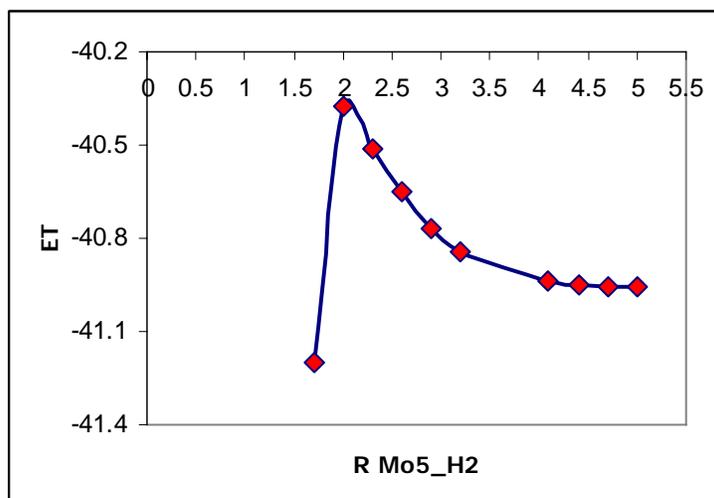


Fig. 4: Energía total (ET, en eV), versus distancia Mo<sub>5</sub>-H<sub>2</sub> (R, en Å).

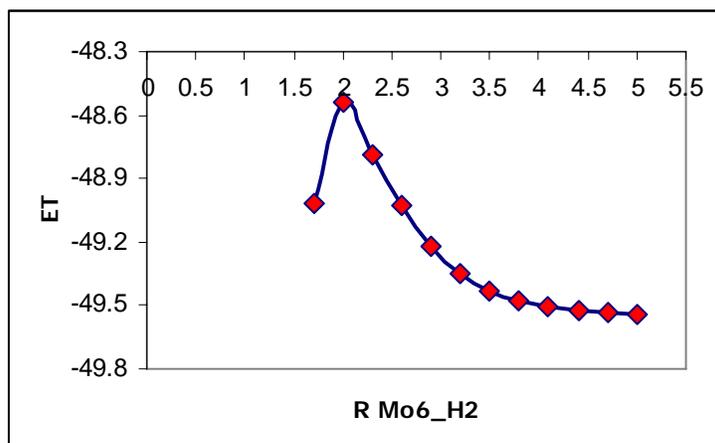


Fig. 5: Energía total (ET, en eV), versus distancia Mo<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> (R, en Å).

## CONCLUSIONES

A partir del análisis de los resultados, se concluye que:

- El estudio geométrico permite determinar que la molécula de hidrógeno por lo general tiende a disociarse durante la adsorción sobre pequeños agregados de molibdeno.
- Del análisis energético obtenemos que las estructuras de mayor adsorción son las que presentan número impar de átomos de molibdeno.
- Se encuentra que todos los casos presentan un estado singlete como más estable.
- Todos los casos presentan una barrera para el acercamiento. El máximo se encuentra en el rango de 1.7 a 2.0 Å y su magnitud en él es de 0.6785 a 1.3955 eV.

**REFERENCIAS**

- Baird, J.K.; King, T.R.; Stein, C. (1999); *Diffusion of oxygen in silver*. J. Phys. Chem. Solids: 60, 891-894.
- Fonseca Guerra, C.; Snijders, J.G.; Te Velde, G.; Baerends, E.J. (1998); *Towards an order-N DFT method*; Theoretical Chemistry Accounts: 99(6), 391-403.
- Lobos, S.; Sierralta, A.; Ruetter, F.; Rodríguez-Arias, E. (2007); *Modeling MoS<sub>2</sub> catalytic surface with simple clusters*; J. Mol. Catal.: 192, 203-216.
- Okamoto, Y. (2005); *Density-functional calculations of atomic and molecular adsorptions on 55-atom metal clusters: Comparison with (1 1 1) surfaces*. Chem. Phys. Lett.: 405, 79-83.
- Petrova, G.P.; Vayssilov, G.N.; Rösch, N. (2010); *Redox behavior of small metal clusters with respect to hydrogen. The effect of the cluster charge from density functional results*; Phys. Chem. Chem. Phys.: 12, 11015-11020.
- Pundt, A.; Kirchheim, R. (2006); *Hydrogen in Metals: Microstructural Aspects*; Annu. Rev. Mater. Res.: 36, 555-608.
- Salazar, M.R.; Saravanan, C.; Kress, J.D.; Redondo, A. (2000); *Molecular and atomic oxygen on unpromoted and cesium promoted Ag(111) surfaces*; Surf. Sci.: 449, 75-92.
- Sebetci, A. (2006); *A density functional study of bare and hydrogenated platinum clusters*. Chemical Physics: 331, 9-18.
- Sierralta, A.; Lisboa, O.; Rodriguez, L. (2005); *Density functional theory calculation for H<sub>2</sub> dissociation on MoS<sub>2</sub> and NiMoS cluster models*; J. Mol. Structure: THEOCHEM; 729, 91-97.
- Te Velde, G.; Bickelhaupt, F.M.; S.J.A. Van Gisbergen, S.J.A.; Fonseca Guerra, C.; Baerends, E.J. ; Snijders, J.G.; Ziegler, T. (2001); *Chemistry with ADF*; Journal of Computational Chemistry: 22(9), 931-967.
- Wang, J.H.; Dai, W.L.; Deng, J.F. (1998); *Interaction of oxygen with silver surface at high temperature*. Appl. Surf. Sci.: 126, 148.