

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

**Estudio Cuanto – Mecánico de la Adsorción de H₂ en Cristales
Formados por Nanoclusters de Nitruro de Boro [B_iN_i, i = 12]**

Víctor Hugo Posligua Hernández

Javier Torres, PhD - Director de Tesis

Tesis de grado presentada como requisito

para la obtención del título de Licenciado en Química

Quito

Diciembre, 2012

Universidad San Francisco de Quito

Colegio Politécnico

HOJA DE APROBACION DE TESIS

**Estudio Cuanto – Mecánico de la Adsorción de H₂ en Cristales
Formados por Nanoclusters de Nitruro de Boro [B_iN_i, i = 12]**

Víctor Hugo Posligua Hernández

Javier Torres, PhD

Director de Tesis y

Miembro del Comité

Cesar Zambrano, PhD

Miembro del Comité

Eduardo Ludeña, PhD

Miembro del Comité

Santiago Gangotena, PhD

Decano del Colegio de Ciencias e Ingeniería

Quito, Diciembre 2012

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído la Política de Propiedad Intelectual de la Universidad San Francisco de Quito y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo de investigación quedan sujetos a lo dispuesto en la Política.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo de investigación en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma:

Nombre: Víctor Hugo Posligua Hernández

C. I.: 171551495-4

Fecha: 18 de diciembre de 2012

Agradecimientos

Este estudio es el resultado de no sólo conocimientos académicos, sino también de varias horas de dedicación y esfuerzo. En este trabajo hubieron algunas ayudas que sirvieron de guías y que permitieron llevar a buen término esta tesis.

Quiero expresar mi agradecimiento a mis padres y a mi hermana quienes han sido pilar fundamental en mi vida que con su cariño, comprensión y el apoyo incondicional que me dan la fortaleza y motivación necesaria para seguir adelante y además porque me enseñaron que el éxito se logra mediante la constancia.

A mi novia Pauli, mil gracias por estar conmigo durante todo este tiempo como mi amor, mi compañera y sobre todo como mi gran amiga, quien con su amor, comprensión y confianza llenó mi vida de felicidad.

Un agradecimiento especial a Marcos Becerra por su amistad incondicional y por su valiosa ayuda y apoyo durante el transcurso y elaboración de este proyecto.

A mis profesores por la sabiduría que fue brindada en el desarrollo de mi formación profesional, en especial a mi director de tesis Javier Torres por su paciencia, apoyo y conocimientos brindados durante mi carrera, los cuales fueron elementos esenciales para el desarrollo de este trabajo y llegar a la culminación del mismo.

A Cesar Zambrano por su ayuda y recomendaciones durante la elaboración de este estudio.

A Eduardo Ludeña por sus valiosos consejos y conocimientos que permitieron la realización de esta tesis.

A cada uno de los miembros del Grupo de Química Computacional y Teórica (QCT – USFQ) y del Grupo Ecuatoriano para el Estudio Experimental y Teórico de Nanosistemas (GETNano) por su apoyo y la oportunidad de conocer a personas con conocimientos de esta área científica.

A la Universidad San Francisco de Quito por haberme ofrecido una excelente formación académica y científica.

A todos, mi más sincera y profunda gratitud.

Víctor H. Posligua

Quito, diciembre del 2012

*A mis padres
quienes han sabido formarme con amor,
buenos sentimientos, hábitos y valores,
lo cual me ha ayudado a salir adelante
buscando siempre el mejor camino.*

Resumen

Aunque se ha sido sugerido que los clusters de nitruro de boro (i.e., B_iN_i , $i = 12-24$) son capaces de agregarse y formar estructuras periódicas estables, se conoce poco sobre las propiedades electrónicas y vibracionales de estos sólidos. En este trabajo, un estudio cuantomecánico del sistema $B_{12}N_{12}$ es presentado utilizando modelos periódicos para caracterizar teóricamente este material y determinar sus posibles aplicaciones tales como la capacidad para adsorber moléculas huéspedes, en particular H_2 . Todos los cálculos se realizaron mediante el programa CRYSTAL09 usando el funcional híbrido B3LYP (HF-DFT) y basis-sets localizados de tipo Gaussiano de diferente flexibilidad. Mapas de potencial electrostático de diferentes planos del sistema $B_{12}N_{12}$ mostraron que la estructura cristalina tiene sitios capaces de alojar especies moleculares debido a su baja densidad electrónica. Las frecuencias vibracionales calculadas permitieron la identificación de zonas bien definidas del espectro IR de este sólido. Además se realizó un estudio de almacenamiento de moléculas huésped en las superficies del cristal en planos seleccionados.

Abstract

Although it has been predicted that boron nitride clusters (i.e., B_iN_i , $i = 12-24$) are capable to form stable periodic structures, little is known about the electronic and vibrational properties of these solids. In this work, a quantum mechanical study of the $B_{12}N_{12}$ system using periodic models is presented to theoretically characterize this material and determine its potential applications such as the ability to absorb guest molecules such as molecular hydrogen. All the calculations were performed with the program CRYSTAL09 using the B3LYP (HF-DFT hybrid functional) and a localized Gaussian-type basis set of different flexibility. Electrostatic potential maps of different planes of the $B_{12}N_{12}$ system showed that the crystalline structure has sites capable of hosting molecular species due to their low electron density. Moreover, the computed vibrational frequencies allowed the identification of well-defined zones of the IR-spectrum of this solid.

Tabla de Contenido

CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN	16
1.1 Economía del Hidrógeno y el problema del Almacenamiento del Hidrógeno	18
1.2 Nanotecnología y la búsqueda de nuevos materiales	22
1.2.1 Cristales formados por nanoclusters de $B_{12}N_{12}$	23
CAPÍTULO 2 - MARCO TEÓRICO	25
2.1 Conceptos Básicos.....	26
2.1.1 Ecuación de Schrödinger	26
2.1.2 Funcional de densidad	29
2.2 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).....	31
2.2.1 Teoremas de Hohenberg – Kohn	31
2.2.2 Método de Kohn – Sham	32
2.3 Sistemas periódicos	34
2.3.1 Teorema de Bloch.....	34
2.3.2 Zona de muestreo de Brillouin	38
2.4 Simulación de fuerzas débiles	40
2.4.1 Corrección de energías de amarre P-ONIOM	41
2.4.2 Error por la superposición del Basis Set (BSSE)	43
CAPÍTULO 3 - MODELOS	44

3.1 Descripción del sistema $B_{12}N_{12}$	45
3.2 Construcción del sistema $B_{12}N_{12}$	47
3.3 Propiedades estructurales	49
3.4 Propiedades vibracionales	50
3.4.1 Cálculo de frecuencias.....	50
3.5 Propiedades electrónicas	52
3.5.1 Análisis poblacional	52
3.6 Superficies	53
3.6.1 Descripción de planos.....	53
3.6.2 Densidad electrónica.....	54
CAPÍTULO 4 - INTERACCIÓN CON H_2 MOLECULAR.....	57
4.1 Materiales microporosos	59
4.2 Adsorción de H_2 en el Sistema Cristalino $B_{12}N_{12}$	61
4.3 Adsorción de H_2 en superficies del $B_{12}N_{12}$	62
4.3.1 Plano [100]	62
4.3.2 Plano [110]	64
4.3.3 Plano [112]	65
4.4 Cálculos P-ONIOM.....	67
4.5 Modelos.....	69
4.5.1 Modelo para superficie [100]	69

4.5.2 Modelo para superficie [110]	69
4.5.3 Modelo para superficie [112]	70
4.6 Cálculos de frecuencias anarmónicas en el complejo $B_{12}N_{12} - H_2$	72
CAPÍTULO 5 - CONCLUSIONES	74
Referencias bibliográficas.....	77

Lista de Figuras

Figura 1.1 Demanda energética mundial. Fuente: BP statistical review of world energy full report 2011[6].....	17
Figura 2.1 Construcción de la primera zona de Brillouin para una red oblicua de dos dimensiones. El área más pequeña encerrada es la primera zona de Brillouin[38]	40
Figura 3.1 Estructura del dímero B ₁₂ N ₁₂ obtenida por Matxain, et al. [45]	46
Figura 3.2 Estructura del B ₂₄ N ₂₄ rodeado por 8 monómeros B ₁₂ N ₁₂	46
Figura 3.3 Espectro vibracional del compuesto B ₁₂ N ₁₂ dividido en seis zonas: Zona A – Estiramiento BN ₆₋₆ ; Zona B – Estiramiento BN ₄₋₄ ; Zona C – Torsión BN ₆₋₆ ; Zona D – Estiramiento BN ₆₋₄ ; Zona E – Torsión BN ₆₋₄ ; Zona F – Torsión BN ₄₋₄	51
Figura 3.4 Plano [100] con caras hexagonales en la superficie con su correspondiente mapa de densidad electrónica	55
Figura 3.5 Plano [110] con caras octagonales en la superficie con su correspondiente mapa de densidad electrónica	56
Figura 3.6 Plano [112] con caras cuadradas en la superficie con su correspondiente mapa de densidad electrónica.....	56
Figura 4.1 Sistema B ₁₂ N ₁₂ cristalino incluyendo hidrógeno molecular.....	62
Figura 4.2 Plano [100] con H ₂ en su posición final (conjunto BSA).....	63
Figura 4.3 Vista superior del plano [100] con H ₂ en su posición final (conjunto BSA) ..	63
Figura 4.4 Plano [110] con H ₂ en su posición final (conjunto BSA).....	64
Figura 4.5 Vista superior del plano [110] con H ₂ en su posición final (conjunto BSA) ..	65
Figura 4.6 Plano [112] con H ₂ en su posición final (conjunto BSA).....	66

Figura 4.7 Vista superior del plano [112] con H ₂ en su posición final (conjunto BSA) ..	66
Figura 4.8 Modelo extraído de la superficie [100]	69
Figura 4.9 Modelo extraído de la superficie [110]	70
Figura 4.10 Modelo extraído de la superficie [112]	70

Lista de Tablas

Tabla 3.1 Datos teóricos del sistema $B_{12}N_{12}$	47
Tabla 3.2 Resumen de conjunto de funciones base utilizados en el análisis del sistema $B_{12}N_{12}$	48
Tabla 3.3 Distancias promedio para tipos de enlaces de la estructura cristalina optimizada	49
Tabla 3.4 Energías de optimización correspondientes a los diferentes cortes y estabilidad relativa (ΔE).....	54
Tabla 4.1 Energías de amarre libres de BSSE para la interacción del H_2 con los planos [100], [110], [112].....	66
Tabla 4.2 Distancias de interacción entre H_2 y las diferentes superficies	67
Tabla 4.3 Energías de amarre con corrección BSSE de los modelos elaborados analizados con las diferentes combinaciones de niveles de teoría y conjuntos base	71
Tabla 4.4 Energías de amarre calculadas con el método P-ONIOM usando diferentes niveles de teoría altos para cada uno de los modelos	71
Tabla 4.5 Frecuencias anarmónicas del hidrógeno molecular de los sistemas en estudio	72

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Aunque actualmente existe un debate mundial con respecto a los factores que causan el denominado *calentamiento global* [1], existen varios estudios [2-5] en los que se ha concluido que el uso de combustibles fósiles para la producción de energía es la razón principal para que se de este fenómeno climático al que nos enfrentamos en la actualidad. Desde el punto de vista ambiental este hecho es sumamente preocupante especialmente porque la demanda energética mundial se encuentra suplida casi en su totalidad justamente por el uso de petróleo, carbón y gas natural [6] como se muestra en la Figura 1.1.

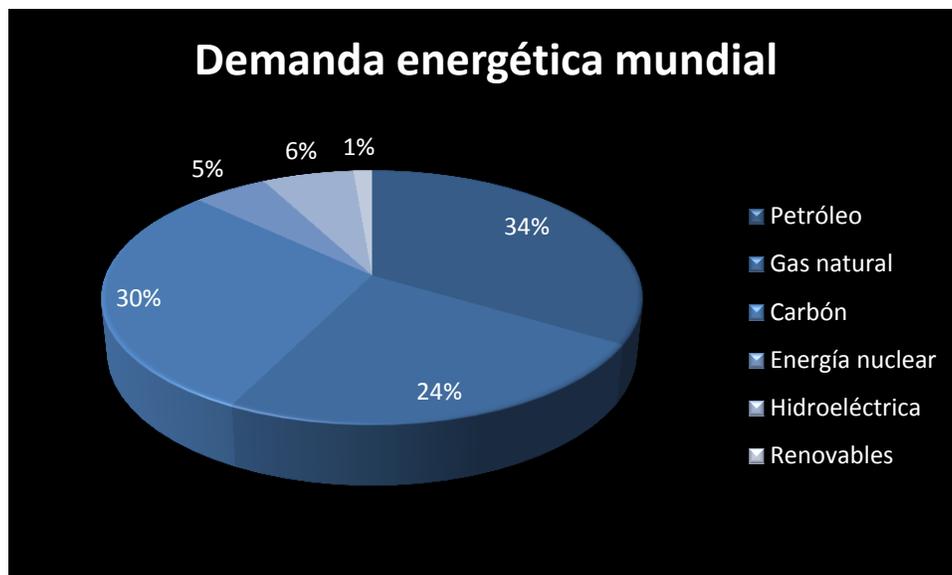


Figura 1.1 Demanda energética mundial. Fuente: BP statistical review of world energy full report 2011[6]

Adicional al aspecto ambiental, se debe considerar que la dependencia extrema que la humanidad tiene en los combustibles fósiles es perjudicial también desde el punto de vista económico ya que se ha determinado recientemente [7] que las reservas de carbón, petróleo y gas natural, que son los principales combustibles fósiles, se encuentran actualmente en fase de agotamiento. Considerando esto, se advierte un futuro catastrófico para la humanidad si no se encuentran prontamente fuentes de energía alternativas capaces

de reemplazar eficientemente el uso de los combustibles fósiles. Una de las soluciones más prometedoras que se han planteado en los últimos años es el uso de hidrógeno molecular (H_2) [1] como vector energético. La generación de energía mediante la combustión de H_2 no es solo un procedimiento eficiente y seguro, sino que es limpio si se considera que el sub-producto de la combustión de este compuesto es únicamente agua [8],

1.1 Economía del Hidrógeno y el problema del Almacenamiento del Hidrógeno

La economía del hidrogeno es un modelo energético que tiene por objetivo el sostener las actividades humanas mediante el empleo del H_2 como vector energético [1, 9]. Este modelo contempla tres pasos fundamentales para su aplicación: (i) Producción, (ii) Almacenamiento y (iii) Uso.

Actualmente se han encontrado los medios tecnológicos para producir y usar el hidrógeno molecular de forma eficiente [7], pero lamentablemente no se han encontrado métodos adecuados para su almacenamiento, razón por la cual no se ha podido iniciar con la transición desde la economía basada en el uso de combustibles fósiles hasta aquella que se basa en el empleo de H_2 .

Para entender el reto tecnológico que representa el almacenamiento de H_2 se debe considerar que este compuesto en estado natural es un gas poco compresibleⁱ [10] y que posee una baja densidad energética, lo que significa que se necesitan grandes volúmenes de hidrógeno para producir una cantidad significativa de energía. A este respecto, el departamento de energía de Estados Unidos ha establecido que un sistema de almacenamiento de H_2 para aplicaciones móviles debería alcanzar un valor de 5.5wt% hasta

ⁱLas constantes de Van der Waals para hidrógeno molecular son: $a = 0.2453[\text{bar L}^2/\text{mol}^2]$, $b = 0.02651[\text{L/mol}]$, donde el valor pequeño de a indica que la interacción entre las moléculas de H_2 casi es nula.

el año 2015 y un 7.5wt% hasta el año 2020 para reemplazar por completo el requerimiento de combustibles fósiles en aplicaciones móviles [11, 12]. Dicho valor ha sido obtenido considerando que un vehículo con una pila combustible en base a hidrógeno molecular necesitaría más de 3kg de combustible para alcanzar una autonomía de unos 500 km [11].

En la actualidad existen varias propuestas de métodos [1, 13, 14] que buscan solucionar el problema del almacenamiento del H₂. Los métodos más comunes que se usan actualmente son la compresión en tanques a alta presión y el uso de contenedores criogénicos. Ninguno de estos métodos se ha podido aplicar a gran escala ya que su implementación supone condiciones extremas de operación (i.e., temperaturas bajas y presiones altas); por lo que actualmente se están explorando otras formas de almacenamiento, en particular aquellas que se basan en la adsorción física y química del hidrógeno.

La quimisorción, es decir la adsorción química, se produce cuando la adsorción del reactivo se da en la superficie del material creando un enlace covalente, alterando la densidad electrónica alrededor de la molécula reactivo. Al referirse a la fisisorción en cambio, se debe considerar que en ese caso la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química. Este fenómeno se puede llevar a cabo en cualquier material que contenga cavidades, canales o intersticios. A este tipo de materiales se les denominan sistemas porosos (i.e., meso- y micro-porosos). Esta característica confiere a estos materiales un elevado volumen de porosidad y una elevada área superficial lo cual aumenta la posibilidad de interacción con moléculas adsorbidas, mientras que un elevado volumen de poros permite una mayor capacidad de retención.

La ventaja que este método posee sobre las otras formas de almacenamiento es que las fuerzas que atan las moléculas del H₂ al material adsorbente son producto de fluctuaciones resonantes de la distribución de cargas conocidas como fuerzas de dispersión (i.e., interacciones de Van der Waals), en las que las energías involucradas son del orden de 3 a 6 kJ/mol estimados a T=135 K y P = 1 atm. El proceso de adsorción se lleva a cabo cuando se tienen temperaturas criogénicas [15]. Sin embargo se debe considerar que el factor determinante para esto es el tipo de sistema que se considere para el almacenamiento y como éste interactúa con el H₂. A este respecto, se han propuesto varios materiales como medios para el almacenamiento de hidrógeno molecular. A continuación se revisan algunos ejemplos:

Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono se componen de una o varias láminas de grafito enrolladas sobre sí mismas. El gran interés que han generado estos sistemas se debe a que poseen una baja densidad y un área superficial considerablemente grande lo que permitiría un porcentaje de almacenamiento relativamente alto. Sin embargo, a pesar de las características interesantes de los nanotubos, estudios realizados recientemente [16] indican que la adsorción de hidrógeno en estos materiales no es mejor que la adsorción en carbón activado, para el cual se ha estimado una adsorción máxima de 4wt% a 77K y de 1wt% a temperatura ambiente.

Zeolitas

Debido a la alta densidad de la estructura de los aluminosilicatos, las zeolitas por si mismas no son buenas candidatas para el almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, la

estructura meso- y micro-porosa que poseen estos materiales cristalinos así como la posibilidad de albergar iones en su celda unitaria hacen que las zeolitas se consideren ideales para almacenar hidrógeno molecular y para realizar estudios sistemáticos con el objetivo de determinar las características óptimas que debe poseer un material para adsorber H_2 [17].

En estudios experimentales, la adsorción de hidrógeno ha sido analizada a temperaturas entre 293K y 573K y a presiones de 2.5MPa a 10MPa en diferentes zeolitas con diferente contenido de aluminio (i.e., relación Si/Al). [15] A través del análisis de estos estudios se concluyó que, como en el caso de los nanotubos de carbono, la cantidad de hidrógeno adsorbido en una zeolita depende específicamente del área superficial, mas no de la estructura de la misma.

MOF's (Metal – Organic Frameworks)

Las Estructuras Metalo-Orgánicas(MOF's, por sus siglas en inglés) son compuestos cristalinos formados por clústeres inorgánicos coordinados por ligandos orgánicos rígidas. De manera similar a las zeolitas, los MOF's poseen una estructura tridimensional que da paso a la formación de poros que están interconectados por redes de canales ordenados. Gracias a que además poseen una importante área superficial y volumen poroso, los MOF's han sido propuestos como materiales prospecto para almacenamiento de hidrógeno. Adicional a esto otros estudios sistematicos sobre MOFs indican que la adsorción de H_2 en estos sistemas es proporcional al área superficial y al volumen de los microporos[18] lo que implica que se logren concentraciones de hidrogeno adsorbido en un rango de 5.2 a 7.5

wt% a 77K y moderadas presiones, sin embargo desafortunadamente se debe considerar que a temperatura ambiente, la adsorción de hidrógeno en los MOFs cae a 1.5% [15].

PIM's (Polímeros con microporosidad intrínseca)

Los polímeros orgánicos usualmente poseen libertad conformacional y rotacional lo que permite un empacamiento muy compacto en estos sistemas. Sin embargo, cuando al menos uno de los monómeros base del polímero contiene un sitio de contorsión o una unidad rígida no planar conectada al esqueleto, el empaquetamiento se encuentra restringido y genera microporosidad intrínseca en el material (PIM's) [19].

Debido a la gran superficie relativa y baja densidad, los PIM's han sido estudiados ampliamente con el fin de evaluar su potencial para almacenar hidrógeno. De esta manera se ha determinado que su capacidad máxima de almacenamiento de H₂ es cercana al 3wt% a la temperatura de 77K y presión de 10bar [15].

1.2 Nanotecnología y la búsqueda de nuevos materiales

La nanotecnología se puede definir como un campo de desarrollo científico y tecnológico que tiene como objetivo principal el control y/o modificación de la materia a escalas atómica y molecular. En el campo de la nanotecnología generalmente se trabaja con sistemas (i.e., estructuras) de 10 – 100 nanómetros, lo que implica el desarrollo de métodos, herramientas y dispositivos capaces de operar a estas escalas. Una de las aplicaciones más importantes de la nanotecnología es el diseño a nivel atómico y molecular de nuevos materiales. Por lo tanto se puede aseverar que la nanotecnología tiene un rol fundamental en la búsqueda de materiales capaces de almacenar hidrógeno molecular en concentraciones apropiadas para lograr aplicaciones móviles eficientes [20].

Para comprender el potencial de la nanotecnología, es importante saber que las propiedades físicas y químicas de la materia cambian a escala nanométrica debido al predominio de los efectos cuánticos. La conductividad eléctrica, el calor, la resistencia, la elasticidad, la reactividad y otras propiedades de un material se comportan de una manera diferente que a diferentes escalas [21].

De acuerdo a lo anteriormente mencionado, se conoce que un obstáculo importante para establecer la economía del hidrógeno es la seguridad y bajo costo del almacenamiento y transporte del combustible de hidrógeno. Mediante la utilización de la nanotecnología se podrían diseñar procesos que podrían contribuir a la solución definitiva de este problema. Manipular hidrógeno en su forma nativa, como gas ligero muy inflamable, plantea desafíos peligrosos, y requeriría construir una nueva infraestructura de distribución de combustible a partir de cero.

1.2.1 Cristales formados por nanoclusters de $B_{12}N_{12}$

La nanotecnología ha tenido un gran impacto en el campo de la química siendo un tópico de actual interés el estudio de nanoclusters de átomos[20, 22, 23], los cuales poseen importancia tanto en catálisis como en el desarrollo de nuevos materiales de varias aplicaciones.

Dentro del campo de los nanoclusters, los compuestos B_iN_i ($i=2-24$) han sido estudiados a profundidad de forma teórica usando modelos moleculares. El motivo por el cual se emplean estos modelos es que en la literatura existe una poca cantidad de estudios con modelos periódicos, lo cual permitirá caracterizar este compuesto y así poder

determinar sus potenciales aplicaciones como por ejemplo, la capacidad para adsorber moléculas huéspedes, en este caso particular hidrógeno molecular.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

La teoría del funcional de densidad (DFT, por sus siglas en inglés Density – Functional Theory) es una de las aproximaciones cuanto-mecánicas más eficientes para describir la materia. Hoy en día los métodos DFT son aplicados para distintos cálculos como por ejemplo energía de amarre de moléculas y estructura de bandas. Algunos casos que han sido estudiados mediante esta teoría se encuentran la superconductividad, efectos relativistas en elementos pesados y en núcleos atómicos, y también en el campo de propiedades magnéticas en aleaciones [24-26].

La versatilidad del DFT se debe a la generalidad de sus conceptos fundamentales y la flexibilidad que brinda al momento de implementarlos en distintos sistemas, como los expuestos anteriormente [24]. Sin embargo a pesar de estas cualidades interesantes antes mencionadas, los métodos DFT están basados en conceptos bastante rígidos, los cuales serán descritos a continuación. Los elementos centrales de la DFT son el teorema de Hohenberg – Kohn y las ecuaciones de Kohn – Sham [27].

2.1 Conceptos Básicos

2.1.1 Ecuación de Schrödinger

Para tener una idea más clara de lo que son los métodos DFT, es necesario recordar ciertos conceptos básicos de mecánica cuántica. Se conoce que toda la información que se puede obtener acerca de un sistema cuántico se encuentra disponible en la función de onda de dicho sistema, por ejemplo la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos [28, 29]. Por otro lado, los grados de libertad de los núcleos de un sistema, por ejemplo la red cristalina en un sólido, aparecen solamente en forma de un potencial $v(\mathbf{r})$ aplicado sobre los electrones y es por esto que la función de onda depende sólo de las coordenadas

electrónicasⁱⁱ. De una forma no relativista, esta función de onda es calculada a partir de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, la misma que para un solo electrón en movimiento en un potencial $v(r)$ sería [29, 30]:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(r) \right] \Psi(r) = \epsilon \Psi(r) \quad (2.1)$$

Considerando el caso para más de un solo electrón se tendría la siguiente ecuación de Schrödinger:

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(r) \right) + \sum_{i < j} U(r_i, r_j) \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.2)$$

Donde N es el número de electrones y $U(r_i, r_j)$ es la interacción electrón – electrón. Cabe recalcar que el índice i recorre todos los electrones y no existe energía cinética de los núcleos. La razón por la que esto sucede es que se aplica la aproximación de Born – Oppenheimer. Esta aproximación se basa en el desacoplamiento de los movimientos electrónico y nuclear, el mismo que se da al tomar en cuenta que la masa del núcleo es mucho mayor que la de los electrones y por lo tanto su velocidad (i.e., movimiento) es despreciable en comparación a la de los electrones. De esta forma, el núcleo observaría a los electrones como un medio de carga negativa y los electrones observarían al núcleo estático. Una consecuencia de esto sería que los electrones se adaptan instantáneamente a cualquier posición de los núcleos [31, 32].

En un sistema Coulómbico, la forma explícita del potencial repulsivo $U(r_i, r_j)$ es la siguiente se podría apreciar lo siguiente:

ⁱⁱEsta consideración se la conoce como la aproximación adiabática o de Born – Oppenheimer.

$$\hat{U} = \sum_{i < j} U(r_i, r_j) = \sum_{i < j} \frac{q^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.3)$$

Al observar esta expresión se puede notar que éste es el mismo operador para cualquier sistema de partículas que tienen interacciones de Coulomb, al igual que el operador de energía cinética es la misma para cualquier sistema no relativista.

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.4)$$

Si se considera el caso en el que el sistema a analizar es un átomo, una molécula o un sólido, entonces esta partícula sólo dependerá del potencial $v(r_i)$. Para el sistema de un solo átomo se tendrá lo siguiente:

$$\hat{V} = \sum_i v(r_i) = \sum_i \frac{Qq}{|r_i - R|} \quad (2.5)$$

Donde Q es la carga nuclear y R es la posición del núcleo. Cuando se está tratando con un sistema monoatómico, R comúnmente es el origen del sistema de coordenadas.

Para el caso de una molécula o de un sólido se tiene lo siguiente:

$$\hat{V} = \sum_i v(r_i) = \sum_{ik} \frac{Q_k q}{|r_i - R_k|} \quad (2.6)$$

Donde la suma de las k's se extiende a todos los núcleos del sistema, cada uno con carga $Q_k = Z_k e$ y con una posición R_k . Esta es la disposición espacial de los R_k (junto con las condiciones de entorno correspondientes) la misma que distingue una molécula de un sólido. De igual forma, es únicamente por el término \hat{U} que la mecánica cuántica de la

ecuación (2.1) difiere de la estructura compleja de la ecuación (2.2). Estas propiedades están construidas en los métodos DFT de una manera fundamental.

La aproximación cuanto – mecánica más común de la ecuación de Schrödinger se puede resumir en la siguiente ecuación [33].

$$v(r) \xrightarrow{\text{Ec. Schrödinger}} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \xrightarrow{\langle \Psi | \dots | \Psi \rangle} \text{observables} \quad (2.7)$$

Esta última ecuación especifica el sistema escogiendo $v(r)$, luego lo coloca en la ecuación de Schrödinger, se resuelve la ecuación para la función de onda Ψ y posteriormente se calculan las observables mediante la utilización de valores esperados de los operadores de esta función de onda.

2.1.2 Funcional de densidad

Uno de los observables que son calculados, como se indicó previamente, es la densidad de partículas.

$$\rho(r) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(r, r_2, \dots, r_N) \Psi(r, r_2, \dots, r_N) \quad (2.8)$$

Aquí es donde la teoría del funcional de la densidad (DFT) se puede considerar como una buena y versátil opción para poder resolver la ecuación de Schrödinger, ya que ésta es capaz de simplificar sistemáticamente los problemas de múltiples cuerpos, a un problema de un solo cuerpo, sin considerar el potencial repulsivo \hat{U} . La forma como lo hace es empleando a la densidad de partículas $\rho(r)$ (i.e. una de las varias observables), como base para el cálculo de todas las observables asociadas a un sistema. Estas aproximaciones forman la base de la mayoría de cálculos de estructuras y propiedades electrónicas dentro del campo de la física y de la química.

La aproximación fundamental en la que se basa la teoría del funcional de la densidad puede ser resumida en la siguiente expresión:

$$\rho(r) \Rightarrow \Psi(r_1, \dots, r_N) \Rightarrow v(r) \quad (2.9)$$

Es decir, al conocer la densidad $\rho(r)$ implica el conocimiento de la función de onda y el potencial, y con ello todos los observables. Lo antes mencionado corresponde a uno de los teoremas de existencia de Hohenberg y Kohn en donde se dice que cuando ρ es la densidad del estado fundamental asociada a $v(r)$ se puede obtener el mínimo del funcional de densidad. Estos teoremas serán descritos más adelante.

Es importante indicar que la teoría del funcional de la densidad se basa justamente en funcionales y no en funciones, por lo que es importante definir esta herramienta matemática. El funcional es una expresión que toma funciones como su argumento, es decir una expresión cuyo dominio es un conjunto de funciones. De acuerdo con esto, la energía de un sistema es un funcional de la función de onda $E = E[\Psi] = \int \Psi(r_1, \dots, r_N) \hat{H} \Psi^*(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N$, donde el dominio de este funcional $E[\Psi]$ es el espacio de Hilbert. La minimización del funcional $E[\Psi]$ sobre todo el espacio de Hilbert permite obtener la energía del estado fundamental E_0 y su función de onda Ψ_0 . $(E_0 = E[\Psi_0] \leq E[\Psi])[31]$.

Entonces según lo anteriormente expuesto, el funcional de la densidad es la relación entre la energía del sistema y la función espacial que corresponde a la densidad electrónica y produce un número.

2.2 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Como se mencionó anteriormente, la teoría del funcional de la densidad (DFT) está basado en marcos conceptuales bastante rígidos, los cuales serán descritos a continuación. Estos elementos centrales del DFT son el teorema de Hohenberg – Kohn y las ecuaciones de Kohn – Sham[34].

2.2.1 Teoremas de Hohenberg – Kohn

Es necesario mencionar que estos teoremas en si son pruebas de existencia y no pruebas de construcción, por lo que el desarrollo de métodos en los que se aplica estas pruebas siguen basándose en la experiencia de quien las usa y también en técnicas de prueba y error. Sin embargo se tiene una desventaja con estos excelentes resultados la misma que radica en que las cantidades de energía resultan ser funcionales de la densidad electrónica.

Las pruebas realizadas de Hohenberg y Kohn dilucidan dos teoremas de existencia muy simples en los cuales se basa toda la teoría del funcional de densidad [35]. Las mismas se explican a continuación:

- Para estados base no degenerados, dos Hamiltonianos distintos no pueden tener la misma densidad electrónica del estado basal, por esta razón se puede definir a la energía del estado basal como un funcional de la densidad $\rho(\mathbf{r})$: $E = E[\rho]$.
- La energía $E[\rho]$ es la menor cuando $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad del estado basal.

Cabe recalcar que el primer teorema de Hohenberg y Kohn prohíbe que dos sistema diferentes tengan la misma densidad, pero no garantiza que, dada una densidad ρ , exista al menos un sistema con esa densidad. Por otro lado, en cuanto al segundo teorema es

importante mencionar que el mínimo del funcional se obtiene cuando ρ es la densidad del estado fundamental asociada al potencial $v(r)$.

2.2.2 Método de Kohn – Sham

Usando las definiciones antes expuestas, se puede escribir el Hamiltoniano de la siguiente forma:

$$H = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (2.10)$$

Donde \hat{T} es el operador de la energía cinética total del sistema, \hat{U} es el operador de interacción electrón – electrón y \hat{V} es el operador de potencial externo. La forma que posee \hat{T} no es una forma trivial para evaluar, ya que no es simplemente la sumatoria de las energías cinéticas individuales.

Un esquema para poder tratar este problema es descomponer la energía cinética de las partículas interactuantes $\hat{T}[\rho]$ en dos componentes, una componente que represente a la energía cinética de las partículas no interactuantes $\hat{T}_s[\rho]$ y otra componente que posea el remanente $\hat{T}_c[\rho]$ de la energía cinética total, es decir $\hat{T}[\rho] = \hat{T}_s[\rho] + \hat{T}_c[\rho]$. Los subíndices s y c se refieren a una sola partícula y a la correlación, respectivamente.

$\hat{T}_s[\rho]$ no es exactamente un funcional de la densidad ρ pero es fácilmente expresada en términos de orbitales de una sola partícula ($\phi_i(\mathbf{r})$) de un sistema no interactuante con densidad ρ , y se expresa de la siguiente manera:

$$T_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

Puede ser expresado de esta forma debido a que, para las partículas no interactuantes, la energía cinética total es la suma de las energías cinéticas individuales.

Ahora se puede describir al funcional de la energía de la siguiente forma:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V[\rho] \quad (2.12)$$

$$E[\rho] = T_s[\{\phi_i[\rho]\}] + U_H[\rho] + V[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.13)$$

Donde por definición [36], $E_{xc}[\rho]$ contiene las diferencias $T[\rho] - T_s[\rho]$ que es el término de correlación $T_c[\rho]$ y además $U[\rho] - U_H[\rho]$ ($U_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$). Esta definición muestra que una parte de la energía de correlación E_c es debido a la diferencia T_c entre las energías cinéticas de los sistemas interactuantes y no interactuantes. La ecuación (2.13) es exactamente igual a la Ecuación (2.12), sin embargo el término E_{xc} es desconocido, pero por el teorema de Hohenberg – Kohn se garantiza que es un funcional de densidad. Este funcional $E_{xc}[\rho]$ es llamado la energía de intercambio y correlación, y comúnmente se lo descompone en dos términos:

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (2.14)$$

Donde E_x es debido al principio de exclusión de Pauli (energía de intercambio) y E_c es debido a las correlaciones (T_c es parte de E_c). La energía de intercambio puede ser escrita explícitamente en términos de los orbitales de una sola partícula de esta forma:

$$E_x[\{\phi_i[\rho]\}] = -\frac{q^2}{2} \sum_{jk} \int d^3r \int d^3r' \frac{\phi_j^*(\mathbf{r})\phi_k^*(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r}')\phi_k(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (2.15)$$

Se puede realizar algunas observaciones sobre el funcional de intercambio y correlación:

- En la definición de $E_{XC}[\rho]$ intervienen dos sistemas, un sistema interactuante para el cálculo de $U[\rho]$ y además un sistema no interactuante para el cálculo de $T_s[\rho]$. Ambos sistemas tienen la misma densidad.
- Como el funcional $U[\rho]$ es desconocido, también lo es $E_{XC}[\rho]$ y es por esto que se deben recurrir a aproximaciones.
- Si se conociera la forma explícita de $E_{XC}[\rho]$, se lograría obtener la energía y la densidad de cualquier sistema interactuante por minimización del funcional.

2.3 Sistemas periódicos

Un cristal ideal es construido por la repetición infinita de unidades estructurales idénticas en el espacio. En los cristales más simples estas unidades pueden consistir en un solo átomo, pero también existen cristales los cuales su unidad estructural consiste de muchos átomos e incluso puede contener moléculas [37]. La estructura de todos los cristales pueden ser descritos en términos de una red a la cual pertenecen los átomos. Este grupo de átomos se denomina celda unitaria y se la puede observar como una base cuya repetición en las tres direcciones espaciales forma la estructura cristalina [37, 38].

2.3.1 Teorema de Bloch

Se consideran las partículas no interactuantes en movimiento en un potencial estático $v(r)$, el mismo que es el potencial efectivo de Kohn – Sham $v_{eff}(r)$. En un cristal perfecto, los núcleos se encuentran dispuestos en un arreglo periódico y regular descrito por un set de vectores de la red de Bravais $\{R\}$ [38]. Este sistema, aunque es infinito, es

invariante bajo la traslación los vectores de red, lo que resulta en un potencial que es también periódico, así.

$$v(r + R) = v(r) \quad (2.16)$$

Se conoce que la ecuación de Schrödinger que describe el movimiento de una sola partícula en este potencial es $\hat{H}|\psi\rangle = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r)\right]|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle$, asociado a esta idea se pueden definir operadores de traslación \hat{T}_R para cada vector R , los mismos que actúan de la siguiente manera en cualquier función de posición $f(r)$.

$$\hat{T}_R f(r) = f(r + R) \quad (2.17)$$

Como el potencial y el Hamiltoniano son periódicos ($\hat{H}(r + R) = \hat{H}(r)$), estos operadores conmutan con los operadores de traslación.

$$\hat{T}_R \hat{H}(r)\psi(r) = \hat{H}(r + R)\psi(r + R) = \hat{H}(r)\psi(r + R) = \hat{H}(r)\hat{T}_R\psi(r) \quad (2.18)$$

Es decir $[\hat{H}, \hat{T}_R] = 0$, por lo que los operadores de traslación conmutan entre ellos de esta manera: $\hat{T}_R \hat{T}_{R'} = \hat{T}_{R'} \hat{T}_R = \hat{T}_{R+R'}$

Debe existir un determinado número cuántico correspondiente a cada vector de red R y también debe cumplirse que las autofunciones del Hamiltoniano deben ser autofunciones de los vectores de traslación, es decir, como se expresó anteriormente $\hat{H}|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle$ y $\hat{T}_R|\psi\rangle = c(R)|\psi\rangle$.

De las relaciones de conmutación de los vectores de traslación, los autovalores deben satisfacer lo siguiente:

$$c(R + R') = c(R)c(R') \quad (2.19)$$

A los autovalores se los puede definir para los tres vectores primitivos de red $\{a_i\}$ en términos de tres números complejos así $c(a_i) = e^{2\pi i x_i}$

Los vectores de red pueden ser expresados de esta forma $R = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$, donde n_i son números enteros [38]. De acuerdo a la ecuación 2.19, esto se puede también representar de la siguiente forma.

$$c(R) = c(a_1)^{n_1} c(a_2)^{n_2} c(a_3)^{n_3} \quad (2.20)$$

Que es equivalente a la siguiente expresión: $c(R) = e^{ik \cdot R}$ donde $k = x_1 g_1 + x_2 g_2 + x_3 g_3$. Aquí g_i son los vectores recíprocos de red que deben satisfacer $g_i \cdot a_j = 2\pi \delta_{ij}$, y x_i son números complejos.

Después de exponer estas ecuaciones, se puede determinar la siguiente expresión:

$$\hat{T}_R \psi(r) = \psi(r + R) = c(R) \psi(r) = e^{ik \cdot R} \psi(r) \quad (2.21)$$

Ahora reemplazando $e^{ik \cdot R} \psi(r)$ por $u(r)$ se obtiene una nueva ecuación

$$u(r + R) = e^{-ik \cdot (r+R)} \psi(r + R) = e^{-ik \cdot r} \psi(r) = u(r) \quad (2.22)$$

Con esto se puede decir que $u(r)$ también tiene periodicidad en la red y por lo tanto la ecuación de onda $\psi(r)$ se la puede representar de la siguiente forma

$$\psi(r) = e^{ik \cdot r} u(r) \quad (2.23)$$

En este caso $u(r)$ es una función periódica estricta de una celda, es decir $u(r) = u(r + R)$.

Para simplificar, se denominarán a las autofunciones del Hamiltoniano y a los operadores de traslación con el término $|\psi_{nk}\rangle$ donde n es el número cuántico determinado correspondiente a cada vector de red R mencionado anteriormente, nombrando así diferentes autofunciones del Hamiltoniano con el mismo vector cuántico determinado k , en relación con la simetría de traslación.

En este punto se puede observar que una función periódica puede ser descrita como una serie de Fourier de la siguiente forma:

$$u(r) = \sum_G \tilde{u}_G e^{iG \cdot r} \quad (2.24)$$

Donde G es el vector recíproco de red el mismo que es igual a $m_1 g_1 + m_2 g_2 + m_3 g_3$, en la cual m_i son enteros. De esta forma, la autofunción $|\psi_{nk}\rangle$ puede ser expresada como una combinación de ondas planas así:

$$\psi_{nk}(r) = e^{ik \cdot r} u_{nk}(r) \quad (2.25)$$

$$\psi_{nk}(r) = \sum_G c_{nk}(G) e^{i(k+G) \cdot r} \quad (2.26)$$

Como se puede observar, ahora en vez de tener que resolver una función de onda sobre todo el espacio (i.e., función infinita), el problema se puede tratar resolviendo funciones de onda sobre una única super celda, que sin embargo, posee un infinito número de valores posibles. Para simplificar este problema se debe imponer algunas condiciones de borde sobre la función de onda que restringen este infinito número de valores posibles.

2.3.2 Zona de muestreo de Brillouin

En un sistema periódico infinito con un gran número de celdas primitivas apiladas, en el cual se puede aplicar condiciones de borde periódicas de Born-von-Karman a sus funciones de onda. Esto puede interpretarse como una partícula que deja una superficie del cristal y que al mismo tiempo entra en dicho cristal por su superficie opuesta. Con esta expresión se puede demostrar que la elección que se realice con respecto a las condiciones de borde no afecta a las propiedades del sistema. Matemáticamente esta condición puede ser expresada de la siguiente manera:

$$\psi(r + N_i a_i) = \psi(r), \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.27)$$

Aplicando el teorema de Bloch (Ecuación 2.16), se obtiene que:

$$\psi(r + N_i a_i) = e^{iN_i k \cdot a_i} \psi(r) \quad (2.28)$$

Usando conceptos anteriores, se conoce que $k = x_1 g_1 + x_2 g_2 + x_3 g_3$, con lo cual se puede decir que k se encuentra restringida:

$$e^{iN_i k \cdot a_i} = e^{2\pi i N_i x_i} = 1, \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.29)$$

Es necesario que los valores de x_i sean reales y que sean iguales a $\frac{l_i}{N_i}$ donde l_i son enteros. Entonces la forma general permitida para los vectores de onda de Bloch k sería:

$$k = \sum_{i=1}^3 \frac{l_i}{N_i} g_i \quad (2.30)$$

Tomando en cuenta el límite hacia el infinito de N_i , se puede observar que todavía existe un número infinito de vectores k permitidos, sin embargo ahora son miembros de un

set infinito que puede ser contado. Además se puede observar que los vectores k , que se diferencian sólo por un vector recíproco de red, en realidad son equivalentes.

Considerando dos vectores de onda de la forma $k' = k + G$, las funciones de Bloch están representadas también por la siguiente expresión:

$$\psi_{nk'}(r) = e^{ik' \cdot r} u_{nk'}(r) = e^{ik' \cdot r} (u_{nk'}(r) e^{iG \cdot R}) \quad (2.31)$$

$$\psi_{nk'}(r) = e^{ik' \cdot r} \tilde{u}(r) = \psi_{nk'}(r) \quad (2.32)$$

La expresión de la Ecuación 2.32 ($u_{nk'}(r) e^{iG \cdot R}$) es una función periódica de la celda, toda esta ecuación es una función de onda de Bloch válida para un vector de onda k . con esto se puede limitar la atención únicamente a los vectores k que recaen en la primera zona de Brillouin, cuyo espacio recíproco que abarca también el origen se encuentra limitado por planos que bisecan perpendicularmente las líneas desde el origen hasta alrededor de los puntos de la red.

Para cada vector k permitido que se encuentre dentro de la primera zona de Brillouin se debe calcular las autofunciones del Hamiltoniano ocupadas para poder así construir la densidad. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que las funciones de onda y otras propiedades como las autofunciones del Hamiltoniano varían muy poco en la zona de Brillouin, por lo que se necesitan escoger sólo ciertos puntos que sean finitos.

Al considerar el comportamiento de sistemas bastante grandes, el volumen de la zona de la primera zona de Brillouin Ω_{BZ} se encuentra relacionado con el volumen de la supercelda Ω_{celda} por la siguiente expresión:

$$\Omega_{BZ} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{celda}} \quad (2.33)$$

Se conoce que la celda central de la red recíproca tiene una importancia especial en la teoría de los sólidos (i.e., primera zona de Brillouin). Esta zona es el volumen más pequeño que está completamente encerrado por planos que cortan perpendicularmente en el punto medio a los vectores de la red recíproca dibujados desde el origen [38], como se puede observar en la Figura 2.1.

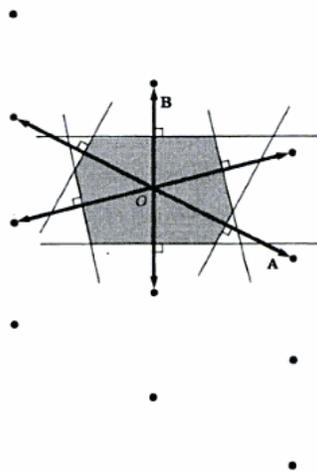


Figura 2.1 Construcción de la primera zona de Brillouin para una red oblicua de dos dimensiones. El área más pequeña encerrada es la primera zona de Brillouin[38]

De acuerdo a lo anteriormente mencionado y a la Ecuación 2.33, se puede observar que para sistemas grandes el volumen de la zona de Brillouin es muy pequeño y sólo algunos puntos k pueden ser considerados para describir la variación a través de la zona de Brillouin con bastante precisión.

2.4 Simulación de fuerzas débiles

La energía de amarre es un ejemplo de fuerzas débiles y, como se verá adelante, representan un reto para los métodos de simulación cuanto – mecánica que se emplean en el

presente estudio. La energía de amarre se define mediante un enfoque supramolecular el mismo que consiste en comparar la energía de un complejo con las energías de los fragmentos que lo constituyen:

$$BE = E_A + E_B - E_{AB} \quad (2.34)$$

Donde E_{AB} es la energía del complejo, E_A y E_B son las energías de los fragmentos independientes.

La precisión de la estimación de la energía de amarre depende de la eficiencia de los métodos cuanto – mecánicos en la descripción de las fuerzas intermoleculares, las mismas que tienen relevancia en la estabilización del complejo.

Es importante mencionar que las aproximaciones basadas en métodos DFT brindan resultados sobresalientes desde un punto de vista estructural, sin embargo estos métodos fallan en simulaciones de fuerzas débiles como por ejemplo las fuerzas de Van der Waals, las mismas que son indispensables en estudios teóricos enfocados en la adsorción [39, 40]. Estas fuerzas en especial se las conoce como fuerzas de dispersión, las mismas que son generadas a partir de la interacción de la distribución de carga y puede ser descrita a través de métodos de correlación basados en la expansión de la función de onda y que incluyan la dinámica electrónica [41, 42].

2.4.1 Corrección de energías de amarre P-ONIOM

Las aproximaciones P-ONIOM han sido propuestas como un esquema general que permite la corrección de las energías de amarre debidas a fuerzas débiles que han sido obtenidas en modelos periódicos mediante métodos DFT. Estas aproximaciones consisten en la división de un sistema periódico en dos partes (descritas a diferentes niveles de

teoría): (i) el sistema real y (ii) el sistema modelo. El sistema real es la estructura periódica completa, en cambio el sistema modelo contiene un conjunto de átomos en el cual se encuentra la porción de interés para el análisis de las fuerzas de dispersión. Al momento de crear un sistema modelo se deben añadir átomos de hidrógeno que saturen el modelo en el caso en el que se deban cortar enlaces covalentes. Una consideración adicional es que el sistema modelo es un conjunto de átomos extraído de una estructura periódica en la que los efectos de los dipolos eléctricos no existen, se debe tener cuidado al momento de crear o diseñar dichos conjuntos sin tener irregularidades que den lugar a momentos dipolares artificiales, los cuales afectarán en el cálculo de las energías de amarre causando sobrestimaciones en los resultados [43].

De acuerdo a lo anteriormente explicado se puede decir que la energía de amarre P – ONIOM se obtiene de la siguiente manera:

$$BE_{ONIOM} = BE_{Nivel\ bajo,\ Sist\ real} + BE_{Nivel\ alto,\ Sist\ modelo} - BE_{Nivel\ bajo,\ Sist\ modelo} \quad (2.35)$$

Donde $BE_{Nivel\ bajo,\ Sist\ real}$, $BE_{Nivel\ alto,\ Sist\ modelo}$ y $BE_{Nivel\ bajo,\ Sist\ modelo}$ son energías de amarre para el sistema real analizado con un nivel de teoría bajo y las dos siguientes para el sistema modelo con un nivel de teoría alto y un nivel de teoría bajo, respectivamente.

Cabe recalcar que al momento de hablar de niveles de teoría altos esto no necesariamente significa que se use un método más preciso para los cálculos (i.e., CI o MP2), sino que el nivel de teoría usado puede ser mejorado aumentando la flexibilidad de

su *basis set*. Sin embargo se debe aclarar que un nivel de teoría puede considerarse como un mejoramiento del basis set combinado con el uso de un método de cálculo más preciso.

2.4.2 Error por la superposición del Basis Set (BSSE)

Se conoce que los estudios teóricos de interacciones entre adsorbente y adsorbato con conjuntos base finitos centrados en posiciones atómicas (como en el presente estudio) dan lugar a errores de superposición del conjunto base. Este error aparece cuando el conjunto base de cada fragmento del sistema interactúa, provocando el solapamiento de las funciones base del adsorbente y del adsorbato. Como resultado de este error se obtienen siempre energías de amarre sobre – estimadas, las cuales deber ser corregidas.

Para poder tratar el BSSE, se usa la corrección de contraposición (counterpoise) de Boys y Bernardi [44]. Esta corrección permite obtener energías de amarre exentas de los errores BSSE. Esta energía de amarre BE^{CP} del complejo AB compuesta por los fragmentos interactuantes A y B se expresa así:

$$BE^{CP}(AB) = [E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B)] + [E_{AB}^A(A) + E_{AB}^B(B) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B)]$$

$$BE^{CP}(AB) = \Delta E(AB) + \delta_{AB}^{BSSE} \quad (2.36)$$

Donde $E_Y^Z(X)$ es la energía de X con una geometría Y con un basis set Z y δ_{AB}^{BSSE} es el término de corrección de contraposición, el cual depende de los parámetros estructurales del complejo.

CAPÍTULO 3

MODELOS

3.1 Descripción del sistema $B_{12}N_{12}$

El modelo periódico del $B_{12}N_{12}$ empleado en el presente estudio teórico fue generado a partir de los datos reportados por Matxian et. al. [45] para este sistema. Los vectores base de la celda unitaria empleados fueron: $a = 8.4319\text{Å}$, $b = 8.4319\text{Å}$ y $c = 8.4319\text{Å}$.

El sistema cristalino $B_{12}N_{12}$ se encuentra compuesto por pares de boro y nitrógeno (i.e., un par B – N es isoelectrónico a los pares C – C) los mismos que forman esferas compuestas por 6 cuadrados y 8 hexágonos. La celda unitaria de este cristal está formada por un total de 48 átomos: 24 átomos de boro y 24 átomos de nitrógeno. Una característica importante de este sistema es que siempre se encontrarán átomos de boro y nitrógeno alternados, por lo que nunca se podrán encontrar enlaces B – B o N – N.

Espacialmente los 48 átomos de la celda unitaria forman dos esferas, cada una con 24 átomos de boro y nitrógeno, que se encuentran unidas a través de un cubo como se observa en la Figura 3.1. Al expandirse la celda unitaria en las tres dimensiones, las dos esferas de 24 átomos dan lugar a la formación de estructuras de mayor dimensión en las que se pueden encontrar cuadrados, hexágonos y octágonos que limitan una cavidad microporosa como se observa en la Figura 3.2. Las longitudes de enlace B – N fueron determinadas teóricamente por Matxain, et. al. [45] y Oku, et. al. [46]. En la Tabla 3.1 se encuentran resumidos datos teóricos acerca de este sistema, los mismos que ayudarán a validar el modelo obtenido que se explicará en las siguientes secciones. En el $B_{12}N_{12}$ existen tres tipos de enlace: el primero se encuentra en la unión de dos hexágonos (BN_{6-6}), el segundo se encuentra en la unión de un hexágono y un cuadrado (BN_{6-4}) y por último el tercero en dos cuadrados (BN_{4-4}).

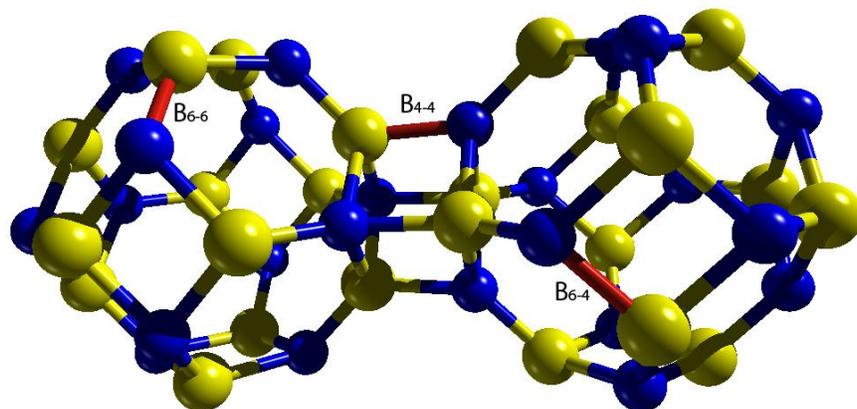


Figura 3.1 Estructura del dímero $B_{12}N_{12}$ obtenida por Matxain, et al. [45]

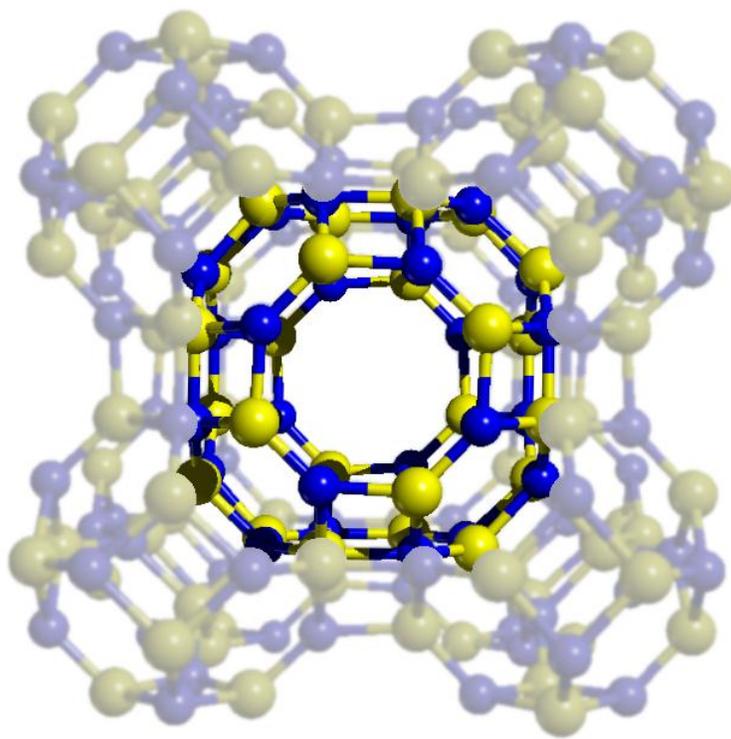


Figura 3.2 Estructura del $B_{24}N_{24}$ rodeado por 8 monómeros $B_{12}N_{12}$

Tabla 3.1 Datos teóricos del sistema $B_{12}N_{12}$

	Matxain, et. al.[45] (B3LYP)	Oku, et. al. [46] (PM5)
Anillos tetragonales	6	6
Anillos hexagonales	8	8
BN ₆₋₄ (A)	1.486	1.527
BN ₆₋₆ (A)	1.441	1.462
BN ₄₋₄ dímero(A)	1.577	-
Band gap (eV)	5.2	5.1

3.2 Construcción del sistema $B_{12}N_{12}$

Como se expuso anteriormente, el modelo periódico de $B_{12}N_{12}$ se construyó en base del modelo molecular reportado en Matxain et. al. [45]. En este modelo se presentaba únicamente las coordenadas cartesianas de la celda unitaria optimizada y los vectores de red del dímero, los mismos que se muestran en la Ecuación 3.1.

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5.934 & 5.934 & 0 \\ 5.934 & 0 & 5.934 \\ 0 & 5.934 & 5.934 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

Para poder transformar a coordenadas fraccionarias, las cuales son necesarias para la construcción de sistemas cristalinos, se utilizó la matriz inversa de los vectores de la red del dímero, como se muestra en la Ecuación 3.2.

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.08413 & 0.08413 & -0.08413 \\ 0.08413 & -0.08413 & 0.08413 \\ -0.08413 & 0.08413 & 0.08413 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

Una vez obtenido el modelo periódico, se empleó el programa CRYSTAL09 para realizar los cálculos de simulación cuanto – mecánica de sistemas. En una primera fase de los cálculos, el modelo periódico del $B_{12}N_{12}$ fue optimizado sin emplear restricciones de simetría, es decir asumiendo que el cristal resultante pertenece al grupo espacial P1 [45]. El

objetivo de asumir este grupo espacial fue porque se consideró importante que, si bien los cristales $B_{12}N_{12}$ tienen alta simetría, el sistema requiere de más grados de libertad para poder determinar su estabilidad desde el punto de vista teórico considerando que no existen reportes experimentales que indiquen la síntesis de este sistema.

CRYSTAL09 determina las posiciones de equilibrio atómico usando un algoritmo modificado del gradiente conjugado similar al de Schlegel [47] para casos moleculares. La convergencia para la optimización de la geometría del modelo es probada mediante la raíz cuadrática media (RMS) y el valor absoluto del componente mayor de los gradientes y desplazamientos nucleares. El desplazamiento y el gradiente son calculados mediante los elementos de la matriz de densidad entre las iteraciones del i –ésimo y del $i-1$ –ésimo átomo. Se establecen umbrales para los valores máximos y RMS de los gradientes y desplazamientos que son los siguientes: 0.000450, 0.000300, 0.001800, 0.001200, respectivamente (valores en a.u.). Una vez alcanzados estos valores simultáneamente, el proceso de optimización se considera completo [48]. Para todos los cálculos se utilizó el Hamiltoniano B3LYP, el cual es un híbrido Hartree – Fock/DFT y varios conjuntos de funciones base, resumidos en la Tabla 3.2. Este Hamiltoniano es comúnmente usado en química cuántica molecular y cálculos de estado sólido y da excelentes resultados en cuanto a propiedades estructurales y electrónicas[33, 49-51].

Tabla 3.2 Resumen de conjunto de funciones base utilizados en el análisis del sistema $B_{12}N_{12}$

Átomo	Conjunto de funciones base A (BSA)	Conjunto de funciones base B (BSB)
Boro	B_6-21G*[52]	B_6-21G*[52]
Nitrógeno	N_6-21G*[53]	N_6-21G*[53]
Hidrógeno	H_3-1p1G[54]	H_5-11G*[55]

3.3 Propiedades estructurales

Una vez obtenidas la estructura optimizada, a través del programa de visualización Moldraw, se procedió a medir las distancias B – N de los distintos tipos de enlace presentes en el sistema, señaladas en la Figura 3.1.

Las distancias promedio medidas para B₆₋₆, B₄₋₄ y B₆₋₄ en la estructura optimizada se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Distancias promedio para tipos de enlaces de la estructura cristalina optimizada

Tipos de enlace	Distancia medida (Å)	Error relativo comparado con [45]	Error relativo comparado con [46]
BN ₆₋₄	1.6289 ± 0.000699	9.616%	6.671%
BN ₆₋₆	1.4800 ± 0.000209	2.707%	1.231%
BN ₄₋₄	1.5809 ± 0.000353	0.250%	-

Como muestra la Tabla 3.3, al comparar las distancias medidas de la optimización realizadas con CRYSTAL09 con los datos reportados en [45] y [46] (Tabla 3.1), se puede apreciar que existe un error relativo considerable. La causa de esta diferencia se debe a que en los modelos moleculares reportados se considera la optimización únicamente al dímero, mientras que los cálculos de optimización realizados en este estudio consideran al sistema cristalino completo. Se espera también que exista cierto efecto debido a la reducción de la simetría considerando que en el caso de los modelos moleculares con los que está realizando la comparación existen restricciones en los movimientos atómicos debidos a la alta simetría impuesta.

3.4 Propiedades vibracionales

3.4.1 Cálculo de frecuencias

Se conoce que la red cristalina de un sistema nunca es rígida puesto que los átomos pueden moverse alrededor de sus posiciones de equilibrio dentro de la estructura del material, incluso a una temperatura de 0K (i.e., fenómeno asociado a lo que se denomina zero-point-energy). Al analizar la dinámica de la red cristalina se puede obtener una idea clara de los principales fenómenos físicos que están relacionados a los efectos termodinámicos, transiciones de fase, propiedades de transporte e interacción de la materia con radiación IR (i.e., espectro vibracional) [56].

El cálculo vibracional de frecuencias se realizó con el programa CRYSTAL09. El método empleado consiste en calcular numéricamente las derivadas de segundo orden de la energía con respecto al desplazamiento atómico, usando gradientes analíticos. Posteriormente, los autovalores son obtenidos mediante la diagonalización de la matrix Hessiana ponderada por la masa en coordenadas cartesianas, los mismos que después son convertidos en frecuencias (cm^{-1}) y en vectores propios, es decir, los modos normales [56].

Después de realizar este cálculo, se analizó la matriz Hessiana, la cual indicó que las estructuras optimizadas corresponden en realidad a un mínimo global [57, 58]. Además con los resultados del cálculo de frecuencias, se pudo obtener el espectro vibracional de dicho compuesto el cual se encuentra detallado en la Figura 3.3, en donde se muestra cómo se comporta el compuesto a distintas frecuencias.

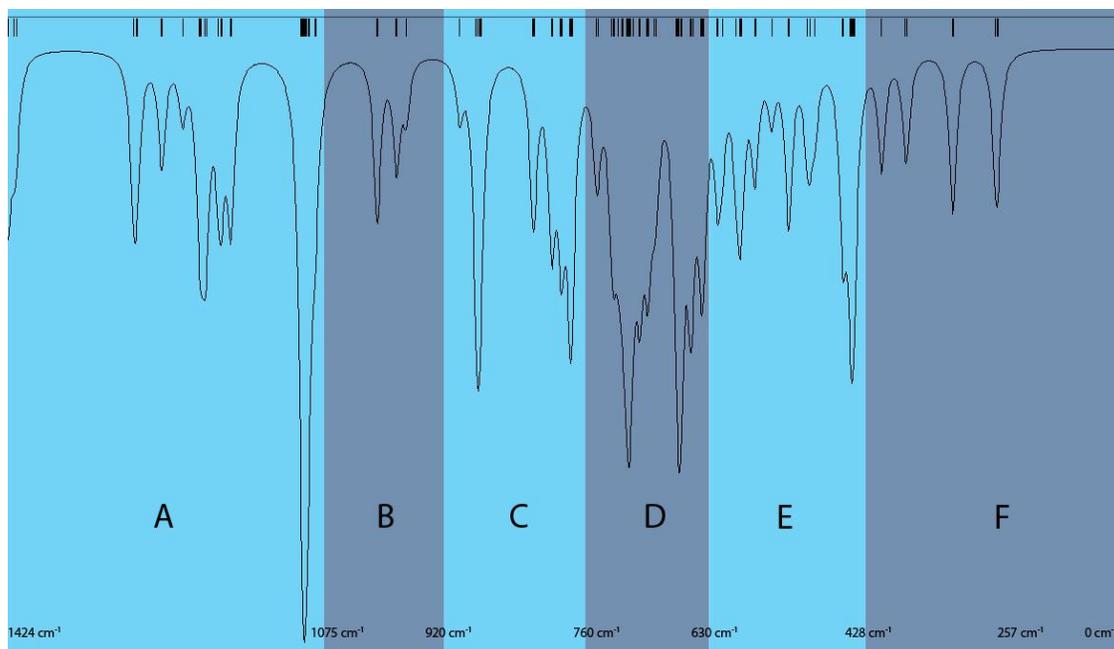


Figura 3.3 Espectro vibracional del compuesto $B_{12}N_{12}$ dividido en seis zonas: Zona A – Estiramiento BN_{6-6} ; Zona B – Estiramiento BN_{4-4} ; Zona C – Torsión BN_{6-6} ; Zona D – Estiramiento BN_{6-4} ; Zona E – Torsión BN_{6-4} ; Zona F – Torsión BN_{4-4}

De acuerdo a la Figura 3.3, se pudo encontrar que en el sistema $B_{12}N_{12}$ existen seis zonas bien definidas en el espectro vibracional que describen el comportamiento a diferentes frecuencias. En la zona A, en el rango de $[1424\text{cm}^{-1} - 1075\text{cm}^{-1}]$, se observa que existe un estiramiento de los enlaces BN_{6-6} , en la zona B, $[1075\text{cm}^{-1} - 920\text{cm}^{-1}]$, hay un estiramiento de los enlaces BN_{4-4} , en cambio para la zona C, $[920\text{cm}^{-1} - 760\text{cm}^{-1}]$, existe torsión en los enlaces BN_{6-6} y para la zona D, $[760\text{cm}^{-1} - 630\text{cm}^{-1}]$, hay un estiramiento de los enlaces BN_{6-4} . Además se encontró que en la zona E, $[630\text{cm}^{-1} - 428\text{cm}^{-1}]$, existe torsión en los enlaces BN_{6-4} y en la zona F, $[428\text{cm}^{-1} - 257\text{cm}^{-1}]$, se presentan torsiones en los enlaces BN_{4-4} . Las zonas E y F son de particular interés para este estudio ya que contienen modos de baja energía que al ser excitadas permiten la distorsión del cristal y el consecuente incremento de tamaño tanto en los túneles como las cavidades del sistema. Este incremento de tamaño en la estructura del $B_{12}N_{12}$ resulta de particular interés en el

presente estudio ya que esto permitirá que el hidrógeno molecular pueda difundirse de forma adecuada en el material.

3.5 Propiedades electrónicas

3.5.1 Análisis poblacional

Mulliken introdujo su análisis de población en el contexto de la Teoría Orbital Molecular, haciendo uso de la aproximación de combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO). Las poblaciones de solapamiento y los órdenes de enlace se han utilizado ampliamente en las teorías de valencia y reactividad [32].

Uno de las propiedades inmediatas que se puede obtener de una molécula o sistema cristalino es su densidad de carga o spin. Sin embargo, no hay una única definición de cómo los electrones se encuentran atados a un átomo en una molécula. Debido a la simplicidad del análisis de población de Mulliken, éste se ha convertido en el método comúnmente usado para el conteo de electrones asociados al átomo o átomos de interés [32].

De acuerdo a los resultados de población electrónica del sistema $B_{12}N_{12}$, se observó que existe una transferencia de carga en los átomos de boro y nitrógeno. Este hecho indica que pese a que las interacciones dominantes en el material son primordialmente covalentes los átomos de boro ceden un electrón al átomo más electronegativo adyacente, es decir al nitrógeno, teniendo como resultado que el número de electrones en la capa de valencia del boro será de 4 mientras que en la capa de valencia del nitrógeno hay 8 electrones.

Según estas observaciones en el análisis poblacional, se decidió realizar un cambio en los conjuntos base de ambos tipos de átomos (i.e., boro y nitrógeno). Este cambio

consiste en que se movió uno de los electrones de la capa de valencia del boro a la capa de valencia del nitrógeno, lo que resultó en un ahorro en el tiempo de cálculo ya que al realizar este cambio manualmente, CRYSTAL09 invierte menos tiempo en llegar a convergencia en el proceso de cálculos de campo autoconsistente. Una vez realizado dicho cálculo, las cargas del B y N son muy cercanas a -1 y +1, respectivamente.

3.6 Superficies

En este estudio también se desea analizar el comportamiento de este sistema $B_{12}N_{12}$, a más en la disposición cristalina descrita anteriormente, en un arreglo superficial.

Un plano cristalográfico puede ser representado a través de los índices de Miller [hkl]. Cada uno de estos índices denota un plano ortogonal a la dirección del vector (h,k,l) en la base de los vectores de la red recíproca [37].

3.6.1 Descripción de planos

En este sistema se puede observar (Figura 3.2) que, de acuerdo a su geometría, únicamente se observan caras cuadradas, hexagonales y octagonales. Al momento que se realizaron varios cortes en el sistema cristalino se obtiene que para exponer las caras cuadradas en la superficie se requieren realizar un corte en el plano [112], para exponer las caras hexagonales el corte es [100] y finalmente para exponer las caras octagonales el corte es [110].

Después de que se identificaron dichos cortes, se procedió a la construcción de las superficies de tal manera que cada una contenga 96 átomos (48 átomos de nitrógeno y 48 átomos de boro) con el objetivo de poder comparar sus energías y determinar la estabilidad

relativa. Las energías obtenidas después del proceso de optimización en cada una de las superficies se encuentran detalladas en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Energías de optimización correspondientes a los diferentes cortes y estabilidad relativa (ΔE)

Planos	Energías de optimización (u.a.)	ΔE (kJ/mol)
Hexagonal [100]	-3820.686	0
Octagonal [110]	-3820.559	334.3
Cuadrado [112]	-3820.023	1739.2

De acuerdo a los datos obtenidos se puede observar que el corte con menor energía es el [100], es decir el que posee caras hexagonales en su superficie. De acuerdo a estos resultados se puede decir que si se realiza un corte en el cristal, lo más probable es que se obtengan caras correspondientes a los índices [100].

3.6.2 Densidad electrónica

La densidad de carga electrónica del estado base es una observable de mucha importancia. Se conoce que el Hamiltoniano DFT reproduce características esenciales de la densidad como por ejemplo la concentración de carga a lo largo de los enlaces covalentes, la distribución uniforme de los electrones conductores en los metales, la expansión o contracción del núcleo[29].

Se sabe que las partículas (i.e., electrones) no pueden ser consideradas puntuales, sino que se encuentran deslocalizadas espacialmente antes de realizar una medida sobre su posición. La densidad representa la probabilidad de encontrar un electrón en varias regiones del espacio [29]. Comúnmente se la representa mediante mapas de contorno de varios planos dibujado a través del sistema.

3.6.2.1 Mapas de densidad electrónica.-

Los mapas de densidad electrónica total proveen una representación gráfica de la distribución electrónica total. Se realizaron este tipo de mapas para cada uno de los planos seleccionados, los cuales se encuentran detallados en las Figuras 3.4, 3.5 y 3.6.

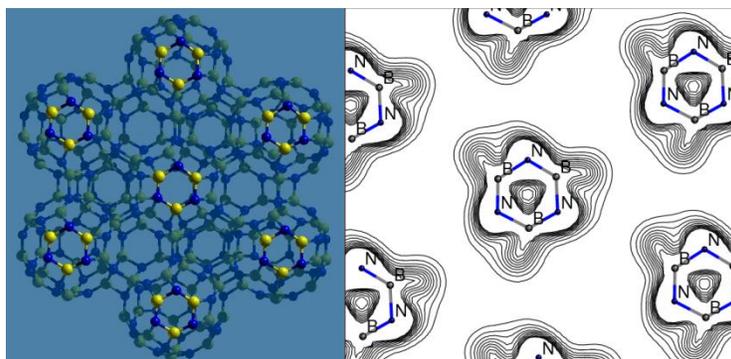


Figura 3.4 Plano [100] con caras hexagonales en la superficie con su correspondiente mapa de densidad electrónica

Como se puede observar en la Figura 3.4, en el mapa de densidad electrónica propio del plano [100] se visualizan los hexágonos superficiales, los cuales presentan una alta población electrónica en su interior, sin embargo en secciones aledañas se observan ciertas cavidades, las cuales son la mitad de una esfera de $B_{24}N_{24}$. En el presente mapa se pueden diferenciar dos tipos de arreglos formados entre tres hexágonos vecinos. En el primer arreglo se tiene la presencia de una esfera completa de $B_{24}N_{24}$, mientras que en el segundo arreglo se tiene la mitad de una esfera $B_{24}N_{24}$.

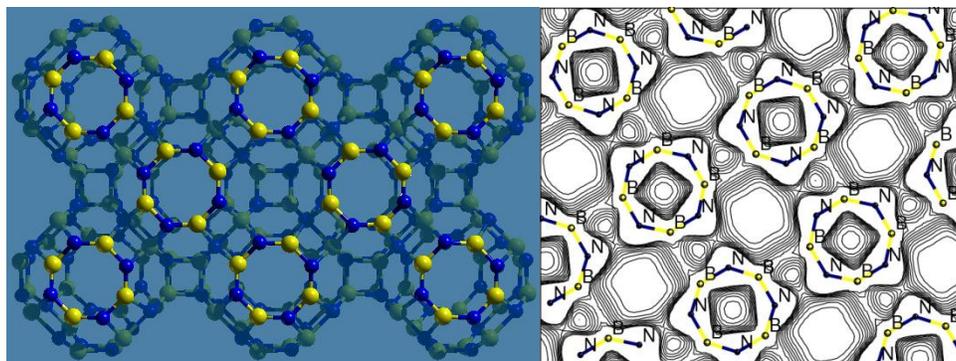


Figura 3.5 Plano [110] con caras octagonales en la superficie con su correspondiente mapa de densidad electrónica

En cuanto al mapa de densidad electrónica del plano [110] (Figura 3.7), se pueden observar las caras octagonales en su superficie las cuales presentan una población electrónica menor que en los hexágonos de la Figura 3.4. Además también existen cavidades con mayor densidad electrónica, las mismas que, en contraste del anterior caso, son la mitad de una esfera de $B_{12}N_{12}$.

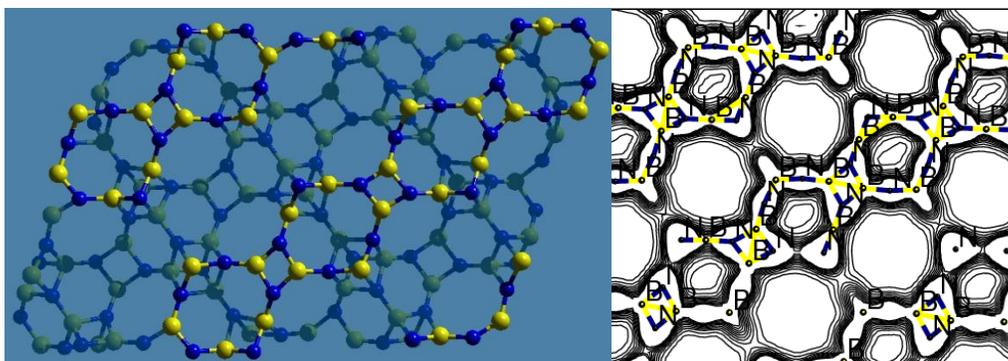


Figura 3.6 Plano [112] con caras cuadradas en la superficie con su correspondiente mapa de densidad electrónica

El plano [112] (Figura 3.6) se escogió para analizar el caso en el cual los cuadrados se encuentran en la superficie, sin embargo además de los átomos propios de los cuadrados, en este mismo nivel se encontraron otros átomos que corresponden a un plano que corta a las esferas de $B_{12}N_{12}$. Como se puede ver en la Figura 3.6, a los lados de este arreglo se pueden observar cavidades que son esferas incompletas del sistema $B_{24}N_{24}$.

CAPÍTULO 4

INTERACCIÓN CON H₂

MOLECULAR

De acuerdo a la literatura [59-62], en la última década los materiales basados en carbono han sido considerados como el medio más prometedor en cuanto al almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, debido a las fuerzas débiles de adsorción del hidrógeno molecular en la mayoría de los materiales incluyendo materiales basados en carbón, la atención ha sido enfocada a nanosistemas compuestos por elementos livianos como por ejemplo boro y nitrógeno [63].

Este tipo de nanoestructuras compuestas por boro y nitrógeno son análogas a las que se encuentran compuestas por carbono, pero además ofrecen ventajas adicionales. La naturaleza heteropolar en las láminas de B – N ofrecerían una alta energía de amarre para el hidrógeno comparada con los materiales basados en carbono [64, 65]. Se ha encontrado que experimentalmente los nanotubos de boro y nitrógeno, a presiones de 10MPa y temperatura ambiente, son capaces de almacenar alrededor de 1.8 - 2.6 wt% de hidrógeno y que estos nanotubos colapsados presentan una capacidad de almacenamiento hasta 4.2wt%.

Las propiedades de los nanotubos de boro y nitrógeno para el almacenamiento de hidrógeno han sido muy bien investigadas, sin embargo la síntesis de los nanotubos con dimensiones definidas es un proceso difícil por lo que se ha propuesto el estudio de los fullerenos los cuales pueden ser preparados con una alta pureza [66, 67]. Además la curvatura de los fullerenos ayuda a evitar la agrupación, de esta forma permite manera a mantener aislados a los metales dopados unos de otros. Por estas razones es que en los últimos años se ha prestado mucha atención a este tipo de materiales para el almacenamiento de hidrógeno.

Los cálculos recientes se han enfocado básicamente en moléculas de $B_{24}N_{24}$ y $B_{36}N_{36}$ y su capacidad de almacenamiento de hidrógeno [68, 69], sin embargo no se han reportado estudios en cristales como en el presente estudio en el cual se considera el sistema cristalino $B_{12}N_{12}$, cuyas propiedades presentan ciertas diferencias al momento de compararlas con las moléculas antes mencionadas.

Para el estudio de la interacción del hidrógeno molecular con el $B_{12}N_{12}$ se agrega en el interior del material y sobre sus superficies una molécula de H_2 y se determina su posición de equilibrio mediante un proceso de optimización. En la geometría resultante se obtiene la energía de amarre asociada a la molécula de hidrógeno para determinar la situación en la que se favorece la adsorción.

4.1 Materiales microporosos

Como se dijo anteriormente, los materiales microporosos son materiales que contienen cavidades, canales o intersticios. El gran interés en ese tipo de sistemas porosos radica en que una molécula en el interior de uno de estos poros sentirá una interacción (interacciones débiles de tipo dispersivo tales como van der Waals) con el material debido a la cercanía de varias paredes del sólido.

El hidrógeno molecular incluido en el sistema $B_{12}N_{12}$ fue descrito con dos conjuntos de funciones base, los cuales se diferencian por el número de gaussianas utilizadas para encontrar la función de onda.

Es importante mencionar que se utilizaron dos conjuntos de funciones base diferentes únicamente para describir el hidrógeno molecular, mientras que a los conjuntos base tanto del nitrógeno como para boro se mantuvieron fijos (Tabla 3.2).

A continuación se presentan las bases utilizadas para dicho análisis:

Conjunto base H_{3-1p1G} [54]

```

1 3
0 0 3 1.0 1.0
      .1873113696D+02      .3349460434D-01
      .2825394365D+01      .2347269535D+00
      .6401216923D+00      .8137573262D+00
0 0 1 0.0 1.0
      .1612777588D+00      .1000000000D+01
0 2 1 0.0 1.0
      .1100000000D+01      .1000000000D+01
    
```

Conjunto base H_{5-11G} [55]*

```

1 4
0 0 5 2.0 1.0
 120.0      0.000267
 40.0      0.002249
12.8      0.006389
4.0      0.032906
1.2      0.095512
0 0 1 0.0 1.0
0.5      1.0
0 0 1 0.0 1.0
0.13     1.0
0 2 1 0.0 1.0
0.3      1.0
    
```

Al conjunto base H_{3-1p1G} se la denominó como conjunto base BSA y al H_{5-11G*} como conjunto base BSB.

La diferencia entre las bases radica en que el conjunto base A se tiene una concentración electrónica alta cercana al núcleo ya que posee un coeficiente en la gaussiana muy alta (187) con respecto al conjunto base B. Por ello el conjunto base B se puede considerar difusa lo cual permite una mejor descripción de las interacciones de van der Waals.

4.2 Adsorción de H₂ en el Sistema Cristalino B₁₂N₁₂

Como se mencionó anteriormente en la estructura del B₁₂N₁₂ optimizado, se añadió una molécula de hidrógeno para investigar su interacción con el material. En este nuevo sistema se optimizó únicamente la posición de la molécula huésped, manteniendo fijos átomos del adsorbente.

De igual forma, para este proceso de optimización se emplearon los dos tipos de funciones base (BSA y BSB) y se inició el proceso de optimización ubicando a la molécula de H₂ en una misma posición inicial cerca de una de las caras hexagonales del material. Como resultado, en ambos procesos de optimización se pudo observar que la posición de equilibrio del hidrógeno molecular es en la parte central de la cavidad del sistema B₂₄N₂₄, como se puede observar en la Figura 4.1.

La energía de amarre al realizar los cálculos con el conjunto base BSA es de -11.41 kJ/mol y cuando se realiza el mismo cálculo pero con el conjunto base BSB se encontró una energía de amarre de -0.03 kJ/mol. Es decir en ambos casos se obtuvo una interacción repulsiva entre el material y la molécula huésped, por lo cual no se realizó un análisis posterior de este caso particular. Sin embargo, después de realizar la corrección BSSE usando el método de contraposición de Boys – Bernardi (como se explicó en el Capítulo 2), se obtuvieron las siguientes energías de amarre para el conjunto base A -16.492952 kJ/mol y para el conjunto base B -8.292978 kJ/mol.

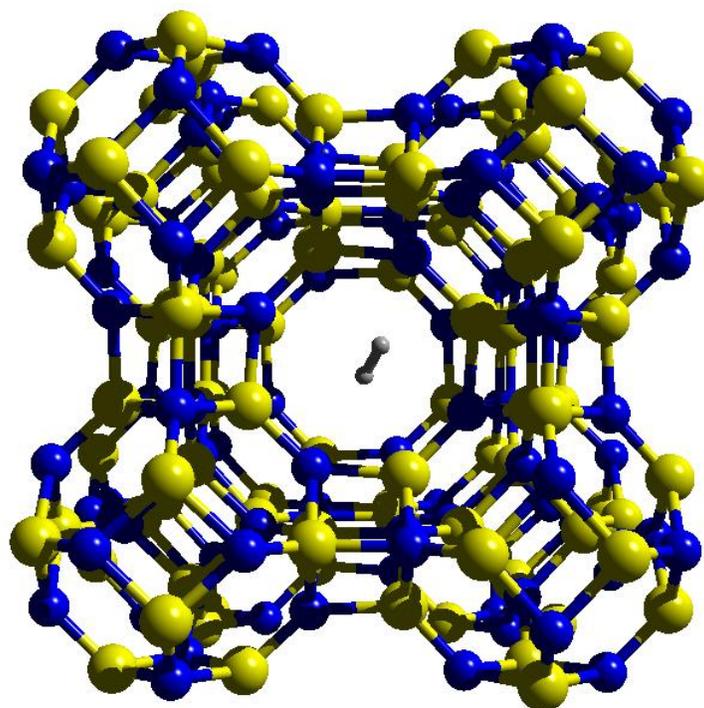


Figura 4.1 Sistema $B_{12}N_{12}$ cristalino incluyendo hidrógeno molecular

4.3 Adsorción de H_2 en superficies del $B_{12}N_{12}$

4.3.1 Plano [100]

Para este caso se tomó la estructura ya optimizada, a la cual se añadió el hidrógeno molecular sobre las caras hexagonales que se encuentran expuestas en la superficie del plano [100]. La posición de equilibrio del H_2 que resultó después del proceso de optimización se muestra en las Figuras 4.2 y 4.3 donde se observa que el H_2 se ubica en una cavidad del $B_{24}N_{24}$ aledaña a las caras hexagonales superficiales.

De igual forma que en el sistema cristalino $B_{12}N_{12} + H_2$, se optimizó este nuevo sistema con los dos tipos de conjuntos base. La energía de amarre al realizar los cálculos con el conjunto base BSA es de 3.352498 kJ/mol y cuando se realiza el mismo cálculo pero con el conjunto base BSB se encontró una energía de amarre de 4.886654 kJ/mol las cuales

se encuentran en el rango de energías obtenidas para el H_2 adsorbido en sitios Bronsted de zeolitas con bajo contenido de aluminio[70].

Después de haber realizado la corrección BSSE se obtuvo para el conjunto base A una energía de amarre de -0.589477 kJ/mol y para el conjunto base B se obtuvo -0.291123 kJ/mol resultando interacciones repulsivas nuevamente.

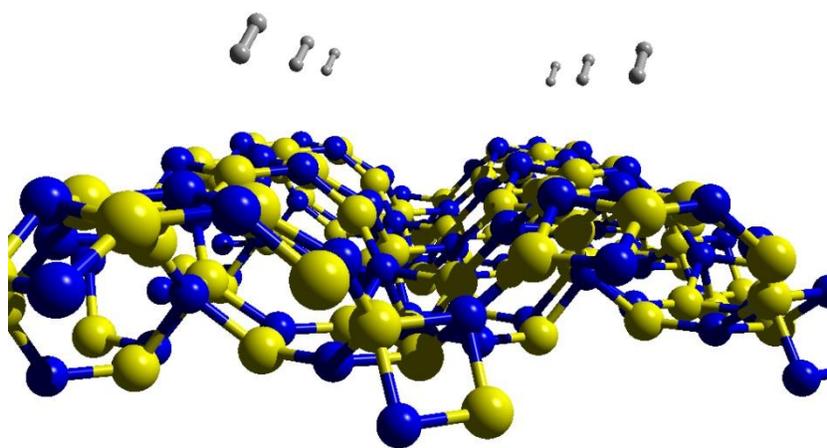


Figura 4.2 Plano [100] con H_2 en su posición final (conjunto BSA)

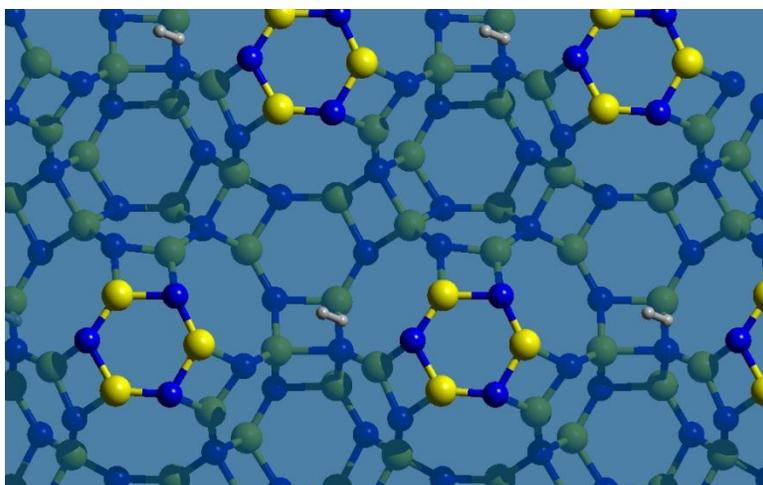


Figura 4.3 Vista superior del plano [100] con H_2 en su posición final (conjunto BSA)

4.3.2 Plano [110]

Como en el caso del plano descrito anteriormente, la posición inicial del hidrógeno molecular ahora fue sobre en centro de las caras octagonales expuestas en la superficie del plano [110] del sistema. La posición final del H_2 después de la optimización parcial también se encontró sobre las caras octagonales pero ya no en la parte central, sino hacia uno de los vértices de los octágonos, como se puede observar en las Figuras 4.4 y 4.5.

De igual forma que en el anterior caso, la optimización se llevó a cabo con los dos tipos de conjuntos base. La energía de amarre al realizar los cálculos con el conjunto base BSA es de 0.086541 kJ/mol y cuando se realiza el mismo cálculo pero con el conjunto base BSB se encontró una energía de amarre de 5.119691 kJ/mol.

Después de la corrección BSSE se obtuvieron las siguientes energías de amarre; para el conjunto base A se obtuvo una energía de amarre de -0.291122 kJ/mol y para el conjunto base B se obtuvo -0.516182 kJ/mol.

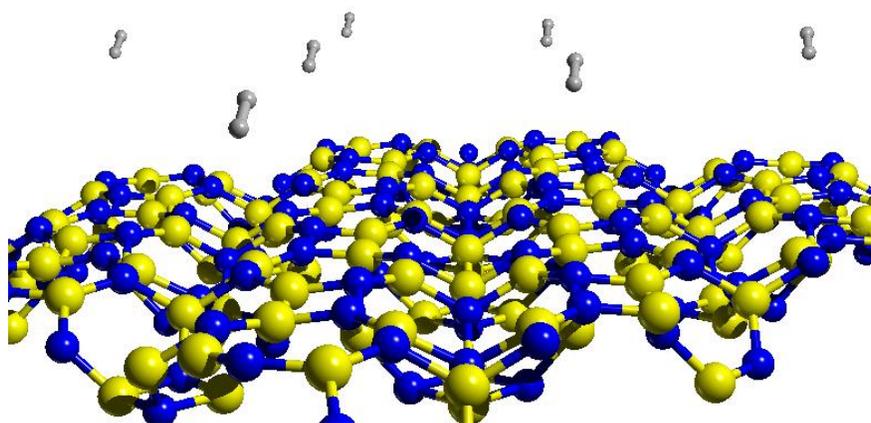


Figura 4.4 Plano [110] con H_2 en su posición final (conjunto BSA)

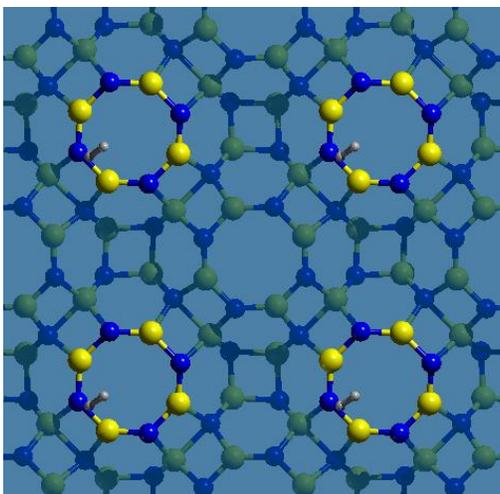


Figura 4.5 Vista superior del plano [110] con H_2 en su posición final (conjunto BSA)

4.3.3 Plano [112]

Para el análisis de este plano se procedió como en los anteriores casos y ahora el H_2 fue colocado sobre las caras cuadradas expuestas en la superficie del plano [112] del sistema. La posición final del H_2 después de la optimización en este caso fue sobre uno de los vértices de la cavidad del $B_{24}N_{24}$, como se puede observar en las Figuras 4.6 y 4.7.

La optimización se llevó a cabo con los dos tipos de conjuntos base. La energía de amarre al realizar los cálculos con el conjunto base BSA es de 14.484160 kJ/mol y cuando se realiza el mismo cálculo pero con el conjunto base BSB se encontró una energía de amarre de 18.217172 kJ/mol.

Después de la corrección BSSE se obtuvieron las siguientes energías de amarre; para el conjunto base A se obtuvo una energía de amarre de 2.168212 kJ/mol y para el conjunto base B se obtuvo 3.437025 kJ/mol cercanas a los valores obtenidos para absorción de H_2 en zeolitas con alta baja relación Si/Al intercambiadas con litio [71].

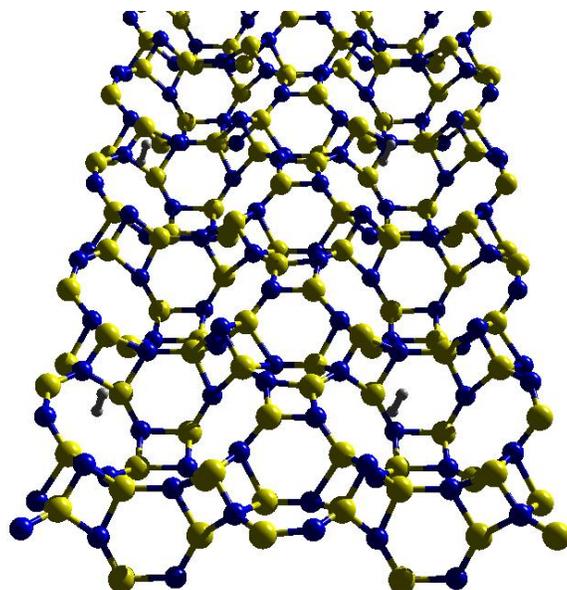


Figura 4.6 Plano [112] con H_2 en su posición final (conjunto BSA)

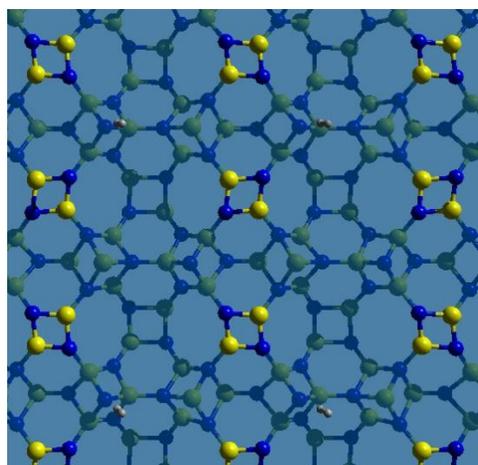


Figura 4.7 Vista superior del plano [112] con H_2 en su posición final (conjunto BSA)

Un resumen de las energías de amarre para las tres superficies analizadas se puede revisar en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Energías de amarre libres de BSSE para la interacción del H_2 con los planos [100], [110], [112]

	$BE^c - BSA$ (kJ/mol)	$BE^c - BSB$ (kJ/mol)
Superficie [100]	-0.59	-0.02
Superficie [110]	-0.29	-0.52
Superficie [112]	2.17	3.44

Tabla 4.2 Distancias de interacción entre H_2 y las diferentes superficies

	Distancia de interacción H_2 – Superficie (BSA) (Å)	Distancia de interacción H_2 – Superficie (BSB) (Å)
Superficie [100]	2.76	2.82
Superficie [110]	3.99	2.99
Superficie [112]	2.41	2.48

En la Tabla 4.2, se puede observar las distancias entre el hidrógeno molecular y las superficies respectivas de los planos [100], [110] y [112], las cuales fueron calculadas entre el átomo de boro o nitrógeno de la superficie y el átomo de hidrógeno más cercano perteneciente a la molécula H_2 .

La menor distancia se la puede encontrar con la superficie [112], lo cual sugiere que se tendrá la mayor energía de amarre con el hidrógeno molecular y por lo tanto presentará una mejor interacción H_2 – superficie.

4.4 Cálculos P-ONIOM

Como se explicó en el capítulo 2, los resultados de cálculos P-ONIOM se ajustan mejor a la realidad en cuanto a las energías de amarre existentes entre el sistema y el hidrógeno molecular ya que permite incluir de una manera aproximada los efectos de la correlación electrónica en la descripción del proceso de adsorción.

Para la realización de cálculos P-ONIOM se requieren niveles de teoría altos, como por ejemplo MP2. Si es que al sistema, que consta de 98 partículas, se lo analiza con este nivel de teoría en CRYSTAL09 tomaría mucho tiempo de cómputoⁱⁱⁱ[72]. Es por ello que se recortó un modelo del sistema, el cual contiene al H_2 y una pequeña porción esférica de radio r del sistema cristalino, lo cual es la fracción relevante para describir la adsorción.

ⁱⁱⁱ CRYSTAL09 tiene asociado el programa CRYSCOR09 el cual permite hacer cálculos MP2 locales en cristales.

Los cálculos a niveles de teoría mayor sobre el sistema modelo fueron realizados con el programa *Gaussian09*.

El radio máximo r considerado para recortar el sistema modelo (modelo molecular) a partir del sistema real (modelo cristalino) no sobrepasa los 5.5 Å ya que a esta distancia se considera que el hidrógeno molecular puede interactuar tanto con los átomos de boro y nitrógeno del sistema. Esta distancia se estableció considerando los radios de van der Waals tanto del hidrógeno como del boro y nitrógeno, teniendo para el hidrógeno molecular 2.9 Å, para el boro 1.92 Å y para el nitrógeno 1.55 Å. Con estas distancias se determinó que el radio en que el hidrógeno molecular puede interactuar con el $B_{12}N_{12}$ es máximo 5.5 Å [15].

Para elaborar el corte entre el modelo seleccionado y el sistema completo es necesario añadir átomos ficticios (átomos de hidrógeno) en cada uno de los enlaces covalentes que fueron cortados.

Para los cálculos de la energía de amarre en el método P – ONIOM se utilizó la siguiente expresión:

$$BE_{ONIOM} = BE_{Nivel\ bajo, Sistreal}^c + BE_{Nivel\ alto, Sistmodelo}^c - BE_{Nivel\ bajo, Sistmodelo}^c \quad (4.1)$$

Donde todas las energías empleadas están corregidas por el error BSSE. En el presente estudio, se usó el funcional B3LYP y los conjuntos base BSA y BSB como nivel de teoría bajo, mientras que usaron los niveles de teoría B3LYP/aug-cc-pVDZ, B3LYP/aug-cc-pVTZ, MP2/BSA, MP2/BSB, MP2/aug-cc-pVDZ y MP2/aug-cc-pVTZ como niveles de teoría altos. El motivo por el cual se utilizaron estas diferentes combinaciones métodos y conjuntos base fue para poder realizar un análisis comparativo de las energías de amarre resultantes y así poder observar el efecto que se obtiene al aumentar

el tamaño de la base o al incluir las fuerzas de dispersión con el método MP2 sobre la energía de amarre para el complejo $B_{12}N_{12} + H_2$.

4.5 Modelos

4.5.1 Modelo para superficie [100]

El modelo del plano [100] consta de 18 átomos en total (4 átomos de nitrógeno, 3 átomos de boro, 2 átomos de hidrógeno pertenecientes al H_2 y 9 átomos de hidrógeno como átomos ficticios). Para la elaboración de este modelo se extrajo una porción esférica del cristal con un radio $r = 4.7 \text{ \AA}$. El modelo obtenido se muestra en la Figura 4.8.

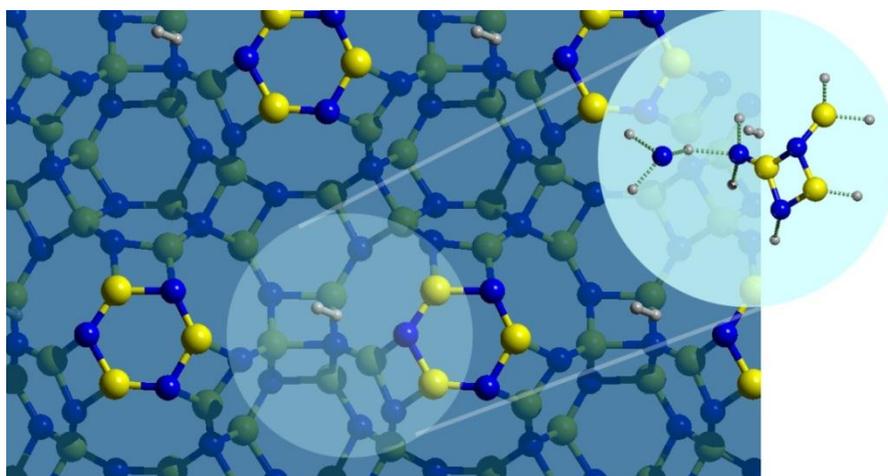


Figura 4.8 Modelo extraído de la superficie [100]

4.5.2 Modelo para superficie [110]

En el modelo del plano [110] se tiene 18 átomos, los cuales son 4 átomos de nitrógeno, 4 átomos de boro, 2 átomos de hidrógeno pertenecientes al H_2 y 8 átomos de hidrógeno como átomos ficticios. Para obtener esta cantidad de átomos se extrajo una porción esférica del cristal con un radio $r = 5.2 \text{ \AA}$. El modelo obtenido se muestra en la Figura 4.9.

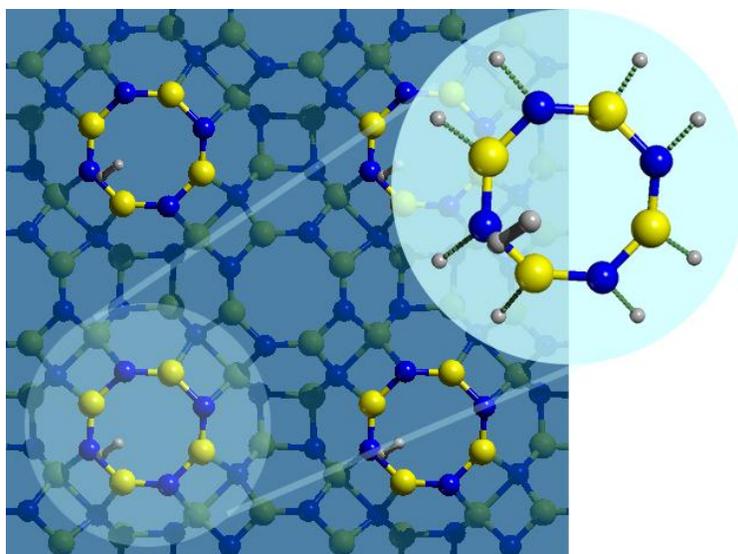


Figura 4.9 Modelo extraído de la superficie [110]

4.5.3 Modelo para superficie [112]

Como en los anteriores modelos, para la elaboración de este modelo del plano [112] se extrajo una porción esférica del cristal con un radio $r = 4 \text{ \AA}$ obteniendo un modelo que consta de 12 átomos en total (1 átomo de nitrógeno, 3 átomos de boro, 2 átomos de hidrógeno pertenecientes al H_2 y 6 átomos de hidrógeno como átomos ficticios). El modelo obtenido se muestra en la Figura 4.10.

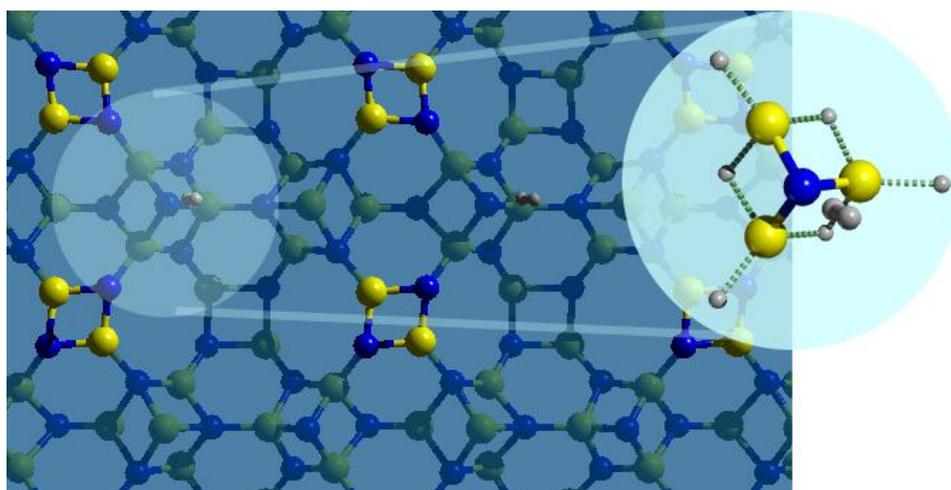


Figura 4.10 Modelo extraído de la superficie [112]

En la Tabla 4.3 se puede observar las energías de amarre con corrección BSSE para cada combinación de nivel de teoría y conjunto base analizados para los diferentes modelos elaborados.

Tabla 4.3 Energías de amarre con corrección BSSE de los modelos elaborados analizados con las diferentes combinaciones de niveles de teoría y conjuntos base ^{iv}

Modelos Conjuntos base	BE ^c – BSA (kJ/mol)			BE ^c – BSB (kJ/mol)		
	[100]	[110]	[112]	[100]	[110]	[112]
B3LYP/Crystal09	-1.07	-0.21	0.51	-0.68	-1.26	1.05
B3LYP/ aug-cc-pVDZ	-1.66	-0.37	-0.76	-1.38	-1.85	-0.08
B3LYP/aug-cc-pVTZ	-1.63	-0.31	-0.49	-1.34	-1.86	0.16
MP2/ Crystal09	-0.16	0.39	0.25	0.97	1.11	2.13
MP2/aug-cc-pVDZ	1.06	1.04	1.13	1.17	1.62	1.84
MP2/aug-cc-pVTZ	1.46	1.10	2.01	1.53	2.05	2.60

^{iv} Modelos extraídos de la geometría del sistema periódico optimizado a nivel B3LYP/BSA y B3LYP/BSB

Con los datos obtenidos de la Tabla 4.3, se calculó las energías de amarre usando el método P-ONIOM las cuales están reportadas en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Energías de amarre calculadas con el método P-ONIOM usando diferentes niveles de teoría altos para cada uno de los modelos ^v

Modelos Niveles altos	BE ^c P-ONIOM – BSA (kJ/mol)			BE ^c P-ONIOM – BSB (kJ/mol)		
	[100]	[110]	[112]	[100]	[110]	[112]
B3LYP/ aug-cc-pVDZ	-1.18	-0.44	0.90	-0.71	-1.11	2.31
B3LYP/aug-cc-pVTZ	-1.15	-0.38	1.17	-0.68	-1.12	2.55
MP2/ Crystal09	0.32	0.32	1.91	1.64	1.85	4.52
MP2/aug-cc-pVDZ	1.54	0.97	2.79	1.83	2.36	4.23
MP2/aug-cc-pVTZ	1.94	1.03	3.67	2.19	2.79	4.99

^v Modelos extraídos de la geometría del sistema periódico optimizado a nivel B3LYP/BSA y B3LYP/BSB

4.6 Cálculos de frecuencias anarmónicas en el complejo B₁₂N₁₂ – H₂

El estiramiento anarmónico del enlace H – H fue calculado considerando al enlace entre los hidrógenos como un oscilador independiente. La energía potencial total fue calculada a siete puntos diferentes ($\Delta_{\text{H-H}} = -0.2, -0.16, -0.06, 0.00, 0.16, 0.24$ y 0.30 \AA), y una curva polinomial de sexto grado usada para ajustar los puntos de energía. Las primeras transiciones vibracionales ω_{01} y ω_{02} fueron obtenidas resolviendo numéricamente la ecuación de Schrödinger en una sola dimensión, después la constante anarmónica ($\omega_e x_e$) y el estiramiento armónico de H – H (ω_e) fueron calculados usando las ecuaciones 4.2 y 4.3:

$$\omega_e x_e = \frac{2\omega_{01} - \omega_{02}}{2} \quad (4.2)$$

$$\omega_e = \omega_{01} + \omega_e x_e \quad (4.3)$$

Los cambios anarmónicos de frecuencia del enlace H – H debido a sus interacciones con los sitios catiónicos se encuentran reportados en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Frecuencias anarmónicas del hidrógeno molecular de los sistemas en estudio

	Frecuencia Anarmónica ω (cm ⁻¹)	$\Delta\omega^*$ (cm ⁻¹)
H molecular	4235.3	–
Superficie [100] (BSA)	4208.8	-26.5
Superficie [110] (BSA)	4231.4	-3.9
Superficie [112] (BSA)	4063.2	-172.1
Superficie [100] (BSB)	4137.1	-98.2
Superficie [110] (BSB)	4147.5	-87.8
Superficie [112] (BSB)	3997.0	-238.3

* $\Delta\omega$ se calculó con respecto a la frecuencia anarmónica del H₂ calculada a nivel B3LYP.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 4.5, se puede observar que se tiene un corrimiento hacia el rojo, es decir que la adsorción de la sustancia se desplaza a longitudes de onda más grandes o de menor frecuencia, en cada uno de los casos, y en especial en el

caso del corte [112] donde se tiene una diferencia de 238.3 cm^{-1} analizado con el conjunto de funciones base B. Esto tiene relación entre las energías de amarre calculadas en la Tabla 4.4 con los cambios de frecuencia, donde el ejemplo más sobresaliente es en el corte [112], en comparación a los demás cortes, éste es el que presenta mayor energía de amarre de 4.99 kJ/mol lo que coincide con el mayor cambio de frecuencia anarmónica.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Fueron estudiadas teóricamente las interacciones del hidrógeno molecular con el sistema cristalino $B_{12}N_{12}$ con un enfoque periódico a través del programa CRYSTAL09. Estos cálculos fueron llevados a cabo usando funcional B3LYP junto a conjunto de funciones base de diferente flexibilidad. En cuanto al análisis de los aspectos estructurales y energéticos de las moléculas adsorbidas de hidrógeno molecular sobre las caras de las superficies seleccionadas ([100], [110], [112]). Los cálculos fueron refinados utilizando el nivel de teoría MP2 en modelos seleccionados para la aplicación del método de corrección P-ONIOM.

Como un paso preliminar al estudio de las aplicaciones potenciales del cristal $B_{12}N_{12}$, se ha logrado describir de forma teórica utilizando cálculos DFT las propiedades estructurales y vibracionales de este material. De acuerdo a los resultados estructurales se puede observar que tanto los enlaces B-N como los ángulos B-N-B se encuentran en el rango de los valores típicos para estos átomos. Además a través del análisis de la matriz Hessiana de la geometría optimizada se muestra que la estructura representa un mínimo global en la superficie de energía potencial.

Mediante la inspección de los modos normales calculados para el $B_{12}N_{12}$, se identificaron seis zonas bien definidas en el espectro vibracional de este material, los cuales afectan a los enlaces de los diferentes anillos. Estos anillos pueden contraerse, estirarse y doblarse lo cual ayudan a que una molécula huésped pueda a través estos anillos y así logre llegar a su lugar de anclaje.

En cuanto a los cálculos de densidad electrónica, se pudo observar que en el sistema existen zonas o cavidades en las cuales se pueden almacenar moléculas huéspedes. Estas

zonas son las esferas formadas por el $B_{24}N_{24}$ las cuales poseen una densidad electrónica propicia para el alojamiento del hidrógeno molecular.

Se estudiaron tres superficies en los planos [100], [110] y [112] que corresponden a las caras hexagonales, octagonales y cuadradas, respectivamente. Se encontró que el plano con más probabilidad de formarse es el [100] debido a que presenta la menor energía de formación. Además se pudieron evidenciar sitios o cavidades capaces de anclar al hidrógeno molecular.

Sin embargo, después de analizar los datos obtenidos de las energías de amarre corregidas entre el sistema y el H_2 se puede concluir que la superficie [112] es la que presenta las mejores posibilidades de permitir al hidrógeno molecular anclarse en este plano. Además estos resultados concuerdan con el análisis anarmónico realizado puesto que este plano es el que presenta mayor corrimiento hacia el rojo.

Cabe recalcar que si bien la superficie [112] presenta una gran afinidad con el hidrógeno molecular, está así mismo es el plano más inestable, lo cual es un factor adicional que beneficia a la adsorción del H_2 .

Referencias bibliográficas.-

1. Botas, J.A., Calles, J.A., Dufour, J., San Miguel, G., *La Economía Del Hidrógeno – Una Visión Global sobre la Revolución Energética del Siglo XXI*. Revista de la Asociación Española de Científicos, 2005. **9**(Acta Científica y Tecnológica).
2. Cox, P., Betts, R., Jones, C., Spall, S., *Acceleration of Global Warming Due to Carbon-Cycle Feedbacks in a Coupled Climate Model*. Nature, 2000. **408**: p. 184 - 187.
3. Tans, P., Fung, I., Takahashi, T., *Observational Constraints on the Global Atmospheric CO₂ Budget*. Science, 1990. **247**: p. 1431 - 1438.
4. Fyfe, D., *Oil Market Report*, IEA, Editor 2011.
5. UNICS, *Global Warming Solutions*, 2007, Union of Concerned Scientists.
6. BP, *Statistical Review of World Energy Full Report*, B. Dudley, Editor 2011.
7. Boden, T.A., Marland, G., Andres, R., *Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO₂ Emissions*. Carbon Dioxide Information Analysis Center, 2009.
8. Dunn, S., *Hydrogen futures: toward a sustainable energy system*. International Journal of Hydrogen Energy, 2002. **27**(3): p. 235 - 264.
9. Bossel, U., Eliasson, B., *Energy and the Hydrogen Economy*, 2006, ABB Switzerland Ltd. Corporate Research: Switzerland.
10. Brown, T.L., et al., *Química: la ciencia central*2004: Pearson Educación.
11. DOE, *Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles*, in *Office of Energy Efficiency and Renewable Energy and The FreedomCAR and Fuel Partnership*2009.

12. DOE, *Hydrogen Program*, in *Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program* 2011: Washington.
13. Gaps, R.D.P.a., *Hydrogen - Production and Storage*, in *Hydrogen Implementing Agreement* 2006.
14. Essentials, I.E.T., *Hydrogen Production & Distribution*, 2007, IEA.
15. van den Berg, A.W.C., Otero Areán, C., *Materials for Hydrogen Storage: Current Research Trends and Perspectives*. Chem. Commun., 2008: p. 668 - 681.
16. Bénard, P., Chahine, R., Chandonia, P.A., Cossement, D., Dorval-Douville, G., Lafi, L., Lachance, P., Pagiiaro, R., Poirier, E., *Comparison of hydrogen adsorption on nanoporous materials*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **446**: p. 380 - 384.
17. Weitkamp, J., Fritz, M., Ernest, S., *Zeolites as media for hydrogen storage*. Int. J. Hydrogen. Energ., 1995. **20**: p. 967 - 970.
18. Rosi, N.L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O'Keefe, M., Yaghi, O. M., *Hydrogen storage in microporous metal organic frameworks*. Science, 2003. **300**: p. 1127 - 1129.
19. Budd, P.M., McKeown, N. B., Fritsch, D., *Free Volume and Intrinsic Microporosity in Polymers*. J. Mater. Chem., 2005. **15**: p. 1977 - 1986.
20. Jacobser, N.R., *Nanotechnology*. Chemistry Central Journal, 2009. **12**: p. 245 - 248.
21. Boddien, A., Junge, H., *Catalysis: Acidic ideas for hydrogen storage*. Nature Nanotechnology, 2011. **6**: p. 265 - 266.
22. Maubert, M., Soto, L., León, A., Flores, J., *Nanotubos de Carbono - La era de la nanotecnología*. 2008(Área de Química de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana).

23. Whitesides, G., *Nanoscience, Nanotechnology, and Chemistry*. Nanoscience and chemistry, 2005. 1(2): p. 172-179.
24. Capelle, K., *A Bird's-Eye View of Density - Functional Theory*, in *Departamento de Física e Informática - Instituto de Física de Sao Carlos (Universidade de Sao Paulo)*2006, Braz. J. Phys.: Brasil.
25. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*. 2da ed2007: John Wiley & Sons.
26. Cook, D., *Handbook of Computational Chemistry*1998: Oxford University Press.
27. Blom, A., *Density - functional theory for beginners*, L.U. Department of Physics, Editor 2002: Sweden.
28. Pauling, L., Wilson, E.B., *Introduction Quantum Mechanics*. International Student ed1935: McGraw - Hill.
29. Eisberg, R. and R. Resnick, *Física Cuántica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos y Partículas*1992: Turtleback Books.
30. Tijonov, A.N., Samarsky, A.A., *Ecuaciones de la Física Matemática*. 3era edición ed1983: Editorial MIR.
31. Maroto, E., *Cálculos Computacionales de Estructuras Moleculares*, 2012: Alicante.
32. Fraga, S., *Química teórica: estructura, interacciones y reactividad*1987: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
33. Koch, W., Holthausen, M.C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2da ed2001: Wiley - VCH.
34. Finocchi, F., *Density Functional Theory for Beginners - Basic Principles and Practical Approaches*, in *Institut des NanoSciences de Paris (INSP) - CNRS and University Pierre et Marie Curie*2011: Paris.

35. Hohenberg, P., Kohn, W., *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev. B, 1964. **136**: p. 864 - 871.
36. Kohn, W., Sham, L.J., *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev. A, 1965. **140**: p. 1133 - 1138.
37. Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, *Solid state physics*1976: Saunders College.
38. Kittel, C., *Introduction to solid state physics*2005: Wiley.
39. Tonigold, K., Groß, A., *Adsorption of small aromatic molecules on the (111) surfaces of noble metals: A density functional theory study with semiempirical corrections for dispersion effects*. Journal of Chemical Physics, 2010. **132**: p. 224701-1 -- 224701-10.
40. Torres, F.J., *Quantum Mechanical Study of Hydrogen Storage in Microporous Materials*, in *Facoltà di Scienze MFN - Dipartimento di Chimica IFM*2007, Università degli Studi di Torino.
41. Ortmann, F., Bechstedt, F., *Semiempirical van der Waals correction to the density functional description of solids and molecular structures*. Phys. Rev. B, 2006. **73**: p. 205101-1 -- 205101-10.
42. Silvestrelli, P.L., *Van der Waals interactions in DFT made easy by Wannier functions*, in *Dipartimento di Fisica "G. Galilei" - Università di Padova*2008: Italia.
43. Roggero, I., Civalleri, B., Ugliengo, P., *Modeling physisorption with the ONIOM method: the case of NH₃ at the isolated hydroxyl group of the silica surface*. Chemical Physics Letters, 2001. **341**: p. 625 - 632.
44. Boys, S.F., Bernardi, F., *The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors*. Molecular Physics, 2002. **100**: p. 65 - 73.

45. Matxain, J.M., Eriksson, L. A., Mercero, J. M., Lopez, X., Piris, M., Ugalde, J. M., *New Solids Based on B₁₂N₁₂ Fullerenes*. J. Phys. Chem., 2007. **111**: p. 13354 - 13360.
46. Oku, T., Nishiwaki, A., Narita, I., *Formation and Atomic Structure of B₁₂N₁₂ Nanocage Clusters Studied by Mass Spectrometry and Cluster Calculation*. Science and Technology of Advanced Materials, 2004. **5**(5 - 6): p. 635 - 638.
47. Schlegel, H.B., *Optimization of equilibrium geometries and transition structures*. J. Comp. Chem., 1982. **3**: p. 214-218.
48. Civalleri, B., et al., *Hartree-fock geometry optimization of periodic systems with the crystal code*. Chem. Phys. Lett., 2001. **348**: p. 131-138.
49. Torres, F.J., *Quantum Mechanical Study of Hydrogen Storage in Microporous Materials*, in *Facoltà di Scienze MFN - Dipartimento di Chimica IFM2007*, Università degli Studi di Torino.
50. A., B., *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. J. Chem. Phys., 1993. **98**: p. 5648-5652.
51. Ugliengo, P., C. Busco, and B. Civalleri, *Carbon monoxide adsorption on alkali and proton-exchanged chabazite: An ab initio periodic study using the CRYSTAL code*. Mol. Phys., 2005. **103**: p. 2559-2571.
52. Islam, M., T. Bredow, and C. Minot, *Comparison of trigonal B₂O₃ structures with high and low space-group symmetry*. Chem. Phys. Lett., 2006. **418**: p. 565-568.
53. Dovesi, R., et al., *Ab initio approach to molecular crystals: a periodic Hartree-Fock study of crystalline urea*. J. Chem. Phys., 1990. **92**: p. 7402-7411.

54. Gatti, C., V. Saunders, and C. Roetti, *Crystal-field effects on the topological properties of the electron-density in molecular-crystals - the case of urea*. J. Chem. Phys., 1994. **101**: p. 10686-10696.
55. Dovesi, R., et al., *Hartree - Fock study of lithium hydride with the use of polarizable basis set*. Phys. Rev. B, 1983. **29**: p. 3591 - 3600.
56. Dovesi, R., *CRYSTAL09 User's Manual*. 2009.
57. Hamad, S., Catlow, R. A., Matxain, J. M., Ugalde, J., *Structure and Properties of ZnS Nanoclusters*. J. Phys. Chem., 2005. **109**: p. 2703 - 2709.
58. Narita, I., Nishiwaki, A., Oku, T., *Formation and Atomic Structure of B₁₂N₁₂ Nanocage Clusters Studied by Mass Spectrometry and Cluster Calculation*. ScienceDirect, 2004. **5**(5 - 6): p. 635 - 638.
59. Venkataramanan, N., et al., *Theoretical investigation on the alkali-metal doped BN fullerene as a material for hydrogen storage*. Chemical Physics, 2010. **377**: p. 54-59.
60. Yang, R., *Adsorbents: Fundamentals and Applications* 2003, New Jersey.
61. Liu, C., et al., *Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature*. Science, 1999. **286**: p. 1127-1129.
62. Dimitrakakis, G., E. Tylianakis, and G. Froudakis, *Pillared Graphene: A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage*. Nano Lett., 2008. **8**: p. 3166-3170.
63. Cheng, J., et al., *Grand canonical Monte Carlo simulation of hydrogen physisorption in single-walled boron nitride nanotubes*. Int. J. Hydr. Energy, 2007. **32**: p. 3402.
64. Tang, C., et al., *Multiwalled Boron Nitride Nanotubes: Growth, Properties, and Applications*. J. Am. Chem. Soc., 2002. **124**: p. 1450.

65. Ma, R., et al., *Hydrogen Uptake in Boron Nitride Nanotubes at Room Temperature*. J. Am. Chem. Soc., 2002. **124**: p. 7672-7673.
66. Lim, S., J. Luo, and W. Ji, *Synthesis of boron nitride nanotubes and its hydrogen uptake*. Catal. Today, 2007. **120**: p. 346-350.
67. Zhou, Z., et al., *Comparative Study of Hydrogen Adsorption on Carbon and BN Nanotubes*. J. Phys. Chem B, 2006. **110**: p. 13363 - 13369.
68. Oku, T., A. Nishiwaki, and I. Narita, *Formation and atomic structures of B_nN_n ($n=24-60$) clusters studied by mass spectrometry, high-resolution electron microscopy and molecular orbital calculations*. Physica B, 2004. **351**: p. 184.
69. Koi, N., et al., *Formation and Atomic Structure of Boron Nitride Nanotubes with Cup-Stacked and Fe Nanowire encapsulated Structures*. Diamond Relat. Mater., 2005. **14**: p. 1190.
70. Torres, F.J., et al., *An Ab Initio Periodic Study of Acidic Chabazite as a Candidate for Dihydrogen Storage*. J. Phys. Chem. B, 2006. **110**: p. 10467-10474.
71. Civalleri, B., et al., *Ab Initio investigation of the interaction of H_2 with lithium exchanged low-silica chabazites*. Journal of Physics, 2008. **117**: p. 012012.
72. Pisani, C., et al., *Cryscor: a program for the post-Hartree-Fock treatment of periodic systems*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2012. **14**: p. 7615.