



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

Simulaciones *ab initio* de la adsorción de moléculas gaseosas en MOFs dopados

**Autor: Luis Javier Amo Grasa
Tutor: Luis Miguel Molina Martín
Año 2022**

Quiero agradecer a mi tutor Luis Miguel Molina su paciencia y su fantástica labor docente; haciendo muy llevadera la realización de este trabajo, siendo siempre muy comprensivo con los contextos académicos y personales.

También quiero dar las gracias a mi familia, en especial mi padre y mi madre, y a mis amigos por siempre ser un apoyo en mis momentos bajos y no permitir que me rindiera; por muchas ganas que tuviera de hacerlo.

Finalmente, quiero dedicar este trabajo a mi abuela Pilar Marcuello. Quien siempre fue un pilar fundamental en mi vida y cuyo apoyo durante estos años de carrera fue incondicional.

Yes, there were times, I´m sure you knew
When I bit off more than I could chew
But through it all, when there was doubt
I ate it up and spit it out
I faced it all, and I stood tall
And did it my way...



Resumen

Las simulaciones atomísticas son una herramienta de gran utilidad, en química y ciencia de los materiales, debido a que nos permiten estudiar la interacción entre sistemas y sus propiedades sin tener que generarlos en un laboratorio. Usando estas simulaciones se quiere abordar el problema de la purificación del biogás; una fuente de energía alternativa formada mayormente por metano y dióxido de carbono.

En este proyecto estudiaremos el uso de estructuras metal-orgánicas (MOFs) para la separación de estas dos especies gaseosas, usando métodos computacionales basados en la teoría del funcional de la densidad para las simulaciones. Siendo los MOFs estructuras porosas de gran interés en la comunidad científica, debido a su capacidad de adsorber moléculas en los huecos que presentan.

Para tener una mejor noción de las propiedades de adsorción de gases en estas estructuras las compararemos con las obtenidas para clústeres metálicos.

Finalmente, veremos como se modifican las propiedades de adsorción de gases en los MOFs al doparlos con metales de transición y al reducir el tamaño de los poros.

Abstract

Atomistic simulations are a handy tool in chemistry and materials science, as they render possible the study of the interaction between systems and their properties without having to generate them in a laboratory. The motivation behind using these simulations is the interest in addressing the biogas purification issue, an alternative energy source consisting mainly on methane and carbon dioxide.

In this project we will study the use of metal-organic frameworks (MOFs) for the separation of these two gaseous species, using computational methods based on the density functional theory in the simulations. With MOFs being porous structures of great interest among the scientific community, due to its capacity to adsorb molecules in the cavities they present.

In order to have a better notion of these structures' gas adsorbing properties, we will compare them with those obtained for metal clusters.

Finally, we shall see how the gas adsorption properties of MOFs are modified by doping them with transition metals and by reducing the pore size.

Índice general

1. Introducción y motivación	1
1.1. Introducción	1
1.1.1. Estructuras metal-orgánicas (MOFs)	1
1.1.2. Control en el tamaño del poro. MOFs interpenetrados	2
1.1.3. Uso de ligandos para mejorar propiedades de adsorción	3
1.1.4. Cálculos <i>ab initio</i> en química computacional	3
1.2. Motivación	4
2. Fundamento teórico y metodología	6
2.1. Teoría del funcional de la densidad	6
2.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	7
2.1.2. Densidad electrónica	8
2.1.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn	8
2.1.4. Ecuaciones de Kohn-Sham	10
2.1.5. Aproximación de la densidad local (LDA)	13
2.1.6. Aproximación del gradiente generalizado (GGA)	14
2.1.7. Pseudopotenciales, métodos AE y método del proyector de onda aumentado (PAW)	15
2.1.8. Limitaciones de DFT	17
2.2. Correcciones semiempíricas. Método DFT-D3	18
2.3. Energía de unión	18
2.4. Metodología	19
2.4.1. <i>Software</i> empleado. Código libre GPAW	19
2.4.2. Simulación de estructuras periódicas	22
2.4.3. <i>Xmakemol</i>	22
2.4.4. <i>Software</i> propio y correcciones a la energía	23
3. Resultados y discusión	24
3.1. Construcción de moléculas gaseosas y estructuras base	25
3.2. Adsorción de gases en átomos y moléculas diatómicas	27
3.3. Adsorción de gases en clústeres metálicos	29
3.3.1. Disociaciones de CH ₄	32

3.4. Adsorción de gases y átomos de metales de transición en el MOF-5	33
3.5. Adsorción de gases en MOF-5 dopado con átomos de metales de transición . . .	35
3.6. Adsorción de gases en MOF-5 interpenetrado	37
4. Conclusiones	40

Capítulo 1

Introducción y motivación

A lo largo de este capítulo vamos a realizar una introducción a nuestro trabajo, en donde comentaremos los conceptos básicos para entender el contexto en el que se desarrolla.

Comenzaremos hablando sobre los MOFs, explicando que son y porqué son interesantes para nuestro estudio. Luego expondremos que son los cálculos *ab initio*; que métodos existen, que método vamos a emplear y porqué.

Finalmente, explicaremos la motivación de este trabajo; qué queremos estudiar y que utilidad tiene la realización de este estudio.

1.1. Introducción

1.1.1. Estructuras metal-orgánicas (MOFs)

Las estructuras metal-orgánicas, llamadas MOFs por las siglas en inglés de *Metal-Organic Frameworks*; son un tipo de compuestos cristalinos formados por iones metálicos, o clústeres de iones metálicos, unidos a través de ligandos orgánicos formando estructuras de una, dos o tres dimensiones.

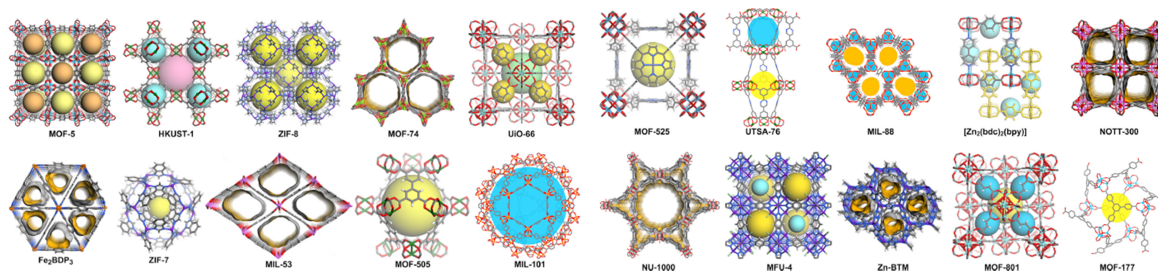


Figura 1.1: Algunos de los diferentes MOFs sintetizados, estando señalados los poros como esferas o planos curvados

Al crear redes tridimensionales generamos estructuras en cuyo interior pueden formarse poros o huecos. Estas cavidades podrían rellenarse con otros compuestos. Debido a esta propiedad, los MOFs son de interés para el almacenamiento de gases como el hidrógeno y el dióxido de

carbono. Otras posibles aplicaciones de los MOFs son la purificación y separación de gases, la potabilización de aguas [1]; e incluso como portadores para la entrega de ADN y ARN [2]. Debido a la riqueza estructural de los MOFs, el número de materiales recientemente investigados de esta familia va en aumento. Según las especies atómicas empleadas tendremos diferentes tipos de MOFs con propiedades diferentes. Algunos tipos de MOFs pueden visualizarse en la Figura 1.1.

En 1999 se sintetizó un MOF, que se mantuvo estable y cristalino en ausencia de moléculas huésped y al calentarlo a 573 K , y se midió su capacidad de almacenar gases. Se lo llamó MOF-5, y es un material formado por tetraedros de Zn_4O unidos por grupos benceno-1,4-dicarboxilato (BDC) formando una red de cubos vacíos [3]. La composición del grupo BDC es $\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2$. Podemos ver esta estructura en la Figura 1.2.

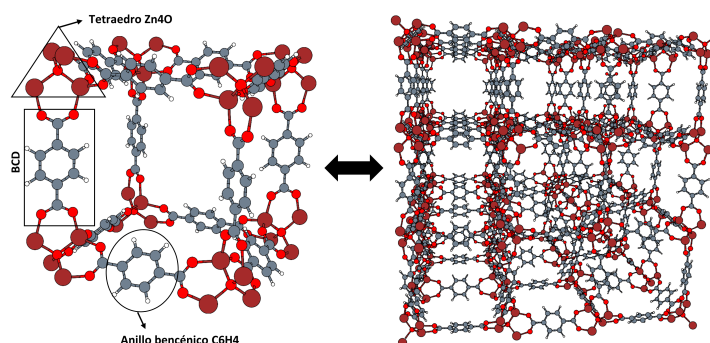


Figura 1.2: Parte de la red tridimensional del MOF-5 en la que se puede apreciar los huecos (dch.) y trozo de la red en la que se puede apreciar mejor un hueco y los elementos que conforman el MOF-5 (izq.).

El MOF-5 será la estructura metal-orgánica que usaremos a lo largo de este proyecto, debido a la capacidad que ha mostrado para almacenar gases. Las principales zonas de adsorción se localizan en torno al tetraedro Zn_4O y en los alrededores del anillo bencénico C_6H_4 .

1.1.2. Control en el tamaño del poro. MOFs interpenetrados

Como hemos mencionado anteriormente, la presencia de poros o huecos en el interior de los MOFs es una característica de gran relevancia; por ello es de gran utilidad poder controlar el tamaño de estas cavidades.

La estructura y el tamaño de los poros puede diseñarse y controlarse mediante el uso de los átomos metálicos y de las moléculas enlazadoras orgánicas apropiadas. Sin embargo, es posible modificar el tamaño del poro de un MOF ya creado incorporando o quitando elementos para aumentar o disminuir su tamaño, pero que conserve la misma geometría (que sea isorecticular). También se pueden usar ligandos para partir el espacio en los poros o se puede interpenetrar otro MOF del mismo tipo para hacer el poro más pequeño [4].

Nosotros nos centraremos en este último método, la interpenetración, y la aplicaremos al MOF-5 obteniendo el MOF-5 interpenetrado.

La interpenetración de las dos redes tridimensionales se realiza como se muestra en la Figura 1.3, de manera que las dos redes no se chocan ni cortan entre sí y pueden rellenar todo el espacio.

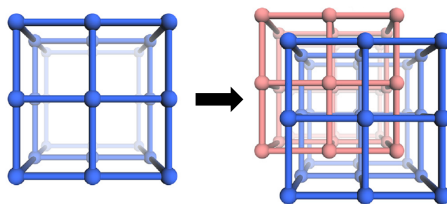


Figura 1.3: Esquema de como se realiza la interpenetración de dos redes tridimensionales.

1.1.3. Uso de ligandos para mejorar propiedades de adsorción

Es común usar elementos químicos a modo de impurezas en un material químico para alterar sus propiedades originales; denominamos a esto como “dopar” el material. Esto es una práctica muy extendida en la física del estado sólido y ciencia de los materiales, destacando el dopaje de semiconductores para la industria electrónica [5].

La cantidad de dopante (impurezas que se introducen) necesaria para provocar cambios suele ser muy baja. En nuestro caso doparemos el MOF-5 con átomos de cobre u oro para ver como se modifican sus propiedades de adsorción de gases. En el caso de estructuras cristalinas como son los MOFs, los átomos del dopante se incorporan a su red cristalina.

1.1.4. Cálculos *ab initio* en química computacional

Los cálculos *ab initio* son aquellos que utilizan primeros principios; es decir, se basan en leyes fundamentales de la Física y no incluyen ningún parámetro empírico o semi-empírico.

A lo largo de este proyecto los cálculos estarán basados en la teoría del funcional de la densidad; la cuál es *ab initio* ya que consiste en un procedimiento variacional que surge a partir de la ecuación de Schrödinger y esta no es más que una definición de la energía a nivel cuántico.

Aún así, para poder implementar computacionalmente esta teoría debemos realizar una serie de aproximaciones. Ahí entra en juego un debate de hasta que punto podemos considerar estos cálculos *ab initio*.

Durante las décadas transcurridas desde la introducción de la ecuación de Schrödinger se han desarrollado muchos métodos computacionales para simular las interacciones entre átomos. El cálculo *ab initio* más simple es el método de Hartree-Fock, en el cuál la función de onda viene descrita por un único determinante de Slater; haciendo que no replique exactamente la interacción entre electrones.

Para solventar esto, surgen métodos basados en Hartree-Fock más precisos como son el método de interacción de configuración o el método de los clústeres acoplados. El primero, describe la

función de onda como una combinación lineal de determinantes de Slater; y el segundo, construye funciones de onda multielectrónicas usando un operador llamado operador exponencial del clúster. Finalmente, aparecen métodos que usan Montecarlo¹ para calcular exactamente las integrales de las funciones de onda llamados métodos de Montecarlo cuántico.

Debido al acoplamiento entre coordenadas en la ecuación de Schrödinger de muchos electrones, el costo computacional de dichos métodos suele ser significativamente más elevado que los basados en la teoría del funcional de la densidad. En general, cuanto más preciso el método es, más rápidamente aumenta el coste computacional con el número de átomos.

En química es tradicional referirse a la teoría del funcional de la densidad como empírica, mientras que a los otros métodos mencionados se los considera *ab initio*. Sin embargo, en física del estado sólido los cálculos son más exigentes al haber muchos átomos involucrados y, durante muchas décadas, la teoría del funcional de la densidad fue el único enfoque posible.

Por lo tanto, los cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad se conocen como *ab initio* en física del estado sólido y ciencia de los materiales [6]. Siendo un método que da resultados bastante precisos con un coste computacional relativamente bajo.

Se indagará más en el aspecto teórico de la teoría del funcional de la densidad y se comentarán sus limitaciones en la sección (2.1).

1.2. Motivación

Debido al uso de los combustibles fósiles, la sociedad actual afronta problemas medioambientales y económicos; por ello el estudio de fuentes de energía alternativas tiene gran importancia dentro de la comunidad científica. El biogás es una de estas fuentes de energía alternativa propuestas. El biogás es una mezcla de gases procedentes de la descomposición de materia orgánica. Se obtiene mediante un proceso de digestión anaeróbica; donde, gracias a la acción biológica de un conjunto de bacterias, la materia orgánica se descompone en ausencia de oxígeno. El biogás se compone principalmente de metano (CH₄), entre un 50 – 70 %, y dióxido de carbono (CO₂), entre un 20 – 30 %; pero también puede contener otros gases en menor proporción como hidrógeno y ácido sulfhídrico.

El gas que verdaderamente nos interesa para la producción de energía es el metano; no solo a modo de combustible sino también como medio para obtener hidrógeno, otra fuente de energía alternativa de gran importancia [7]. Con el fin de disminuir las emisiones de CO₂ al ambiente en la combustión, o de producir hidrógeno, es necesario aumentar la pureza del metano; por ello se hace indispensable la implementación de un proceso de separación de dióxido de carbono para purificar el biogás.

He ahí la importancia de desarrollar métodos viables para la separación del metano del dióxido de carbono. Existen diferentes métodos de separación como son la absorción² química, a través de compuestos como aminas; la separación por fraccionamiento criogénico, la separación por

¹Los métodos Montecarlo son una clase de algoritmos que usan muestreos aleatorios repetidos para obtener resultados numéricos.

²La absorción es el proceso por el que un fluido se disuelve en un líquido o un sólido.

membranas y la separación por adsorción³ de uno de los gases [8].

El dióxido de carbono obtenido de la separación también puede ser aprovechado; ya que el CO₂ supercrítico es un disolvente muy extendido en la industria agroalimentaria utilizado debido a su baja temperatura crítica ($T_C = 304\text{ K}$) y presión ($P_C = 74\text{ bar}$), no toxicidad, disponibilidad y bajo coste. Al poder ser obtenido a partir del biogás, el dióxido de carbono es considerado un disolvente “verde” [9].

A lo largo de nuestro estudio simularemos la adsorción de estas moléculas gaseosas en el MOF-5 y MOF-5 interpenetrado, usando métodos computacionales basados en DFT, con la idea de ver como de bien funcionarían estas estructuras para la separación del metano y el dióxido de carbono. Para darnos una idea de como se mejoran las propiedades de adsorción, al dopar el MOF-5 con metales, compararemos los resultados obtenidos para el MOF-5 dopado con el MOF-5 sin dopar y con la adsorción de estas moléculas gaseosas por clústeres metálicos aislados.

Finalmente veremos como afecta la variación del tamaño del poro, con el MOF-5 interpenetrado, en la adsorción de las dos especies gaseosas.

³La adsorción se produce cuando los átomos, iones o moléculas de una sustancia se adhieren a la superficie de un material.

Capítulo 2

Fundamento teórico y metodología

A lo largo de este capítulo desarrollaremos la teoría del funcional de la densidad, DFT por las siglas en inglés de *Density Functional Theory*, usada para sacar la energía del sistema. Desglosaremos los principios en los que se basa; y examinaremos sus limitaciones.

Hablaremos también sobre las correcciones semiempíricas a la energía obtenida por DFT, realizadas para tener en cuenta la interacción de Van der Waals, y sus inconvenientes. Finalmente explicaremos el principal foco de nuestro estudio, la energía de unión.

A continuación, desarrollaremos la metodología seguida a lo largo del proyecto. Indagaremos en el *software* empleado y como se implementa DFT; explicando los parámetros de cálculo utilizados y como son modificados, dependiendo de si estamos simulando clústeres aislados o estructuras periódicas como el MOF-5. Una descripción de los programas empleados y un procedimiento detallado se incluyen en los capítulos 1 y 2 del Anexo, respectivamente.

Finalmente, hablaremos sobre el programa *Xmakemol*, entorno de visualización y manipulación de estructuras atómicas; y del *software* propio usado para facilitar algunas tareas. También hablaremos del programa empleado para hacer correcciones a la energía.

2.1. Teoría del funcional de la densidad

En mecánica cuántica toda la información de la partícula a estudiar viene contenida en un objeto matemático que llamamos función de onda $\psi(\mathbf{r}, t)$ donde \mathbf{r} es el vector posición y t es el tiempo; y su evolución a lo largo del tiempo viene dada por la ecuación de Schrödinger (2.1), postulado 6 de la mecánica cuántica [10].

$$\mathbf{H}|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle \quad (2.1)$$

Normalmente la función de onda nos es desconocida y para obtenerla tenemos que resolver la ecuación (2.1). A su vez, para resolver la ecuación debemos obtener el operador Hamiltoniano \mathbf{H} de nuestro sistema.

Hay veces que la forma del Hamiltoniano es sencilla cuando describe partículas individuales; sin embargo, se torna más complicada cuando se quiere describir un sistema de muchas partículas.

En nuestro caso queremos describir sistemas poliatómicos, con cada átomo formado por un núcleo y electrones interaccionando todos entre sí.

El Hamiltoniano, en unidades atómicas¹, que describe este sistema viene dado por la ecuación (2.2). Donde N es el número de núcleos y n el número de electrones; \mathbf{R}_k es el vector posición de un núcleo y \mathbf{r}_k el vector posición de un electrón, identificando cada núcleo y electrón con un número natural k ; y Z_k y M_k son el número atómico y la masa del núcleo respectivamente [11].

$$\mathbf{H} = - \sum_{k=1}^N \frac{1}{2M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 - \sum_{k=1}^n \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_k}^2 - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} + \sum_{\substack{i=1 \\ j>i}}^N \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_{\substack{i=1 \\ j>i}}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.2)$$

Los términos que forman la expresión (2.2) son, por orden; la energía cinética de los núcleos, la energía cinética de los electrones, la energía de interacción coulombiana electrón-núcleo, la energía de interacción coulombiana entre núcleos y la energía de interacción coulombiana entre electrones. Podemos apreciar que la ecuación (2.2) no es nada sencilla. Además la función de onda que describe el sistema es bastante compleja ya que depende de la posición de $N_t = N + n$ partículas, haciendo el problema imposible de resolver analíticamente:

$$\psi = \psi(\underbrace{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N}_{N_t}; t) \quad (2.3)$$

La teoría del funcional de la densidad plantea otro enfoque a este problema obteniendo unas ecuaciones equivalentes a la ecuación de Schrödinger (ecuaciones de Kohn-Sham) a partir de uno principio variacional (teoremas de Hohenberg-Kohn) basado en dos pilares clave, la aproximación de Born-Oppenheimer y la densidad electrónica.

2.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer se basa en que la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones y gracias a ello podemos estudiar por separado los movimientos de los núcleos y de los electrones. Aplicando el teorema adiabático [12] la aproximación desprecia la energía cinética de los núcleos y los considera como un único *core*, y los electrones como una nube de carga que se adapta instantáneamente a sus movimientos. Es decir, el Hamiltoniano de la ecuación (2.2) se simplifica por uno que considera los electrones moviéndose en un pozo de potencial $v(\mathbf{r})$ creado por el *core* e interaccionando entre ellos. De esta manera, los núcleos “ven” a los electrones como una nube de carga que se adapta instantáneamente a sus movimientos y los electrones “ven” a los núcleos fijos. Es decir, la energía del estado fundamental electrónico es una función de las posiciones de los núcleos $E = E(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$; que en esta aproximación pasan a ser parámetros ya que $\mathbf{R}_k \neq \mathbf{R}_k(t)$, con $k = 1, 2, \dots, N$.

Una vez conocidas la $E(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ y las posiciones nucleares es posible calcular las fuerzas que

¹En unidades atómicas (u.a) los valores numéricos de las siguientes seis constantes físicas se definen como la unidad: La masa y carga del electrón; el radio de Bohr y la energía de Hartree; la constante de Planck reducida y la constante de la ley de Coulomb

actúan sobre los núcleos usando el teorema de Hellman-Feynman [13].

2.1.2. Densidad electrónica

Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer tenemos que la función de onda de los electrones de la nube electrónica viene dada por $\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n_e})$, lo cuál sigue siendo bastante complejo. Sin embargo, para calcular la energía electrónica sólo necesitamos conocer las posiciones relativas de la nube electrónica y de los núcleos.

Introducimos así el concepto de densidad electrónica (2.4), como una magnitud que al hacer su integral en todo el espacio (2.5) nos da el número total de electrones n_e :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_e} \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_e} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.4)$$

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n_e \quad (2.5)$$

Mientras trabajemos en unidades atómicas tenemos que la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ coincide con la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$.

Podemos apreciar que $\rho(\mathbf{r})$ es una magnitud mucho más sencilla que $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n_e})$.

Como $\mathbf{r} = (x, y, z)$; siendo x, y y z las posiciones en coordenadas cartesianas. Tenemos que la función de onda de todo el sistema $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n_e})$ depende de $3n_e$ variables, mientras que la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ depende de 3 variables.

Cabe mencionar que haciendo esto hemos prescindido del objeto mecánico-cuántico por excelencia, la función de onda; sin embargo, toda su información sigue contenida en la nueva magnitud de densidad electrónica.

2.1.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Expresamos el operador Hamiltoniano de nuestro sistema, ecuación (2.6), como la suma de los operadores energía cinética \mathbf{T} de los electrones, energía potencial \mathbf{V} causada por el *core* y energía de interacción entre electrones \mathbf{U} . Al calcular el valor esperado de \mathbf{H} , ecuación (2.7) obtenemos las ecuaciones (2.8), (2.9) y (2.10).

Usando la aproximación de Born-Oppenheimer; podemos escribir los valores esperados en función del potencial generado por el *core* $v(\mathbf{r})$, de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y de las funciones de onda electrónicas $\psi_i(\mathbf{r})$.

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} + \mathbf{U} \quad (2.6)$$

$$E = \langle \psi | \mathbf{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \mathbf{T} | \psi \rangle + \langle \psi | \mathbf{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \mathbf{U} | \psi \rangle \quad (2.7)$$

$$\langle \psi | \mathbf{T} | \psi \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_e} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.8)$$

$$\langle \psi | \mathbf{V} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{n_e} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

$$\langle \psi | \mathbf{U} | \psi \rangle = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{n_e} \iint \frac{1}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.10)$$

Siendo r' en la ecuación (2.10) el vector posición de un segundo electrón.

Hecho esto exponemos a continuación los dos teoremas de Hohenberg-Kohn.

Primer teorema de Hohenberg-Kohn

Dos sistemas de n electrones descritos por operadores Hamiltonianos cuyos respectivos potenciales externos difieren en más de una constante no pueden tener estados fundamentales con la misma densidad electrónica. En otras palabras, salvo una constante aditiva, el potencial externo $v(\mathbf{r})$ queda determinado por la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$ [14].

Por lo tanto, la energía del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica; y existe una correspondencia biunívoca entre la función de onda del estado fundamental y la densidad electrónica de ese estado.

En conclusión, la densidad electrónica del estado fundamental determina la función de onda y, por consiguiente, toda la información del sistema. Y podemos escribir la suma de la energía cinética y de interacción como un funcional de la densidad electrónica $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})]$:

$$\langle \psi | \mathbf{T} | \psi \rangle + \langle \psi | \mathbf{U} | \psi \rangle = \mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] \rightarrow \mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{T}[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{U}_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.11)$$

Donde $\mathcal{T}[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía cinética de los electrones y $\mathcal{U}_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ la energía de interacción entre electrones. Llevando la ecuación (2.11) a la (2.7) obtenemos el funcional de la energía $\mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})]$:

$$\mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

Finalmente, hay que destacar que el primer teorema prohíbe que dos sistemas diferentes tengan la misma densidad; pero no garantiza que, dada una densidad $\rho(\mathbf{r})$, exista al menos un sistema con esa densidad. En tal caso, tanto el funcional $\mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})]$ como el $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})]$ quedarían indefinidos.

Segundo teorema de Hohenberg-Kohn

El mínimo del funcional $\mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})]$ se obtiene cuando $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad del estado fundamental asociada al potencial externo $v(\mathbf{r})$ [14].

Con este teorema queda fijado el principio variacional para encontrar la densidad electrónica del estado fundamental; y es que, siendo conocida la forma del funcional $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})]$ se podría encontrar

$\rho_0(\mathbf{r})$ minimizándolo. Sin embargo, la forma exacta del funcional es desconocida; ya que a lo largo de este desarrollo sólo se tiene en cuenta la interacción clásica entre electrones (culombiana). En conclusión, hemos podido fijar un principio variacional para encontrar el estado fundamental pero todavía necesitamos una expresión para nuestro funcional que describa mejor el sistema.

2.1.4. Ecuaciones de Kohn-Sham

Cómo hemos mencionado anteriormente la forma exacta del funcional $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})]$ es desconocida; ya que el término de interacción entre electrones $\mathcal{U}_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ está compuesto de dos términos, la energía potencial Culombiana clásica $\mathcal{U}_H[\rho(\mathbf{r})]$ y un término no clásico $\Lambda[\rho(\mathbf{r})]$ cuya forma es desconocida:

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{T}[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{U}_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \rightarrow \mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{T}[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{U}_H[\rho(\mathbf{r})] + \Lambda[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.13)$$

El término $\mathcal{U}_H[\rho(\mathbf{r})]$ recibe también el nombre de término de Hartree y viene dado por la ecuación:

$$\mathcal{U}_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.14)$$

Para resolver el problema, Kohn y Sham propusieron [16] calcular la energía de un sistema no interactuante y añadirle posteriormente unos términos de interacción, con la condición de que la energía final sea la del sistema interactuante. Para ello calcularon la energía cinética exacta de un sistema de referencia con electrones no interactuantes, $\mathcal{T}_s[\rho(\mathbf{r})]$, y que tiene la misma densidad $\rho(\mathbf{r})$ que el sistema real con electrones interactuantes:

$$\mathcal{T}_s[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_e} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.15)$$

Donde $\phi_i(\mathbf{r})$ son las funciones de onda de los electrones de un sistema no interactuante. Tenemos que la energía cinética del sistema $\mathcal{T}[\rho(\mathbf{r})]$ es la de los interaccionantes $\mathcal{T}_c[\rho(\mathbf{r})]$ más la de los no interaccionantes $\mathcal{T}_s[\rho(\mathbf{r})]$:

$$\mathcal{T}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{T}_s[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{T}_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.16)$$

El funcional de la energía del sistema interactuante viene dado por:

$$\mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{T}[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{V}[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{U}_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.17)$$

Siendo $\mathcal{V}[\rho(\mathbf{r})]$ la energía potencial de la nube electrónica sometida al potencial del *core*. Queremos describir $\mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})]$ a partir de un sistema no interactuante de energía $\mathcal{E}_s[\rho(\mathbf{r})]$:

$$\mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{E}_s[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{U}_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.18)$$

Donde $\mathcal{E}_s[\rho(\mathbf{r})]$ es:

$$\mathcal{E}_s[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{T}_s\rho(\mathbf{r}) + \mathcal{V}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.19)$$

Kohn y Sham dieron la siguiente expresión para la energía exacta del sistema:

$$\mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{T}_s[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{V}[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{U}_H[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.20)$$

Y para que se cumpla la ecuación (2.17), se define el término $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ como:

$$\mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{T}[\rho(\mathbf{r})] - \mathcal{T}_s[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{U}_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - \mathcal{U}_H[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.21)$$

Donde $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ es el término que incorpora el intercambio² y la correlación³, y se conoce como energía de intercambio-correlación. La definición de la ecuación (2.21) muestra que una parte de la energía de intercambio-correlación se debe a la diferencia entre las energías cinéticas de un sistema interactuante y uno no interactuante; y la otra parte es debida a una interacción no coulombiana entre los electrones.

A continuación minimizamos el funcional de la energía, ecuación (2.20), respecto a la densidad electrónica según nos indica el segundo teorema de Hohenberg-Kohn:

$$\frac{\partial \mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial \mathcal{T}_s[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial \mathcal{V}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial \mathcal{U}_H[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial \mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (2.22)$$

Obteniendo:

$$\frac{\partial \mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial \mathcal{T}_s[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.23)$$

Donde $v(\mathbf{r})$ es el potencial externo, $v_H(\mathbf{r})$ es el potencial de Hartree y $v_{xc}(\mathbf{r})$ es el potencial de intercambio-correlación. La suma de los tres nos da el potencial efectivo $v_{eff}(\mathbf{r})$:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

Sustituyendo ese potencial efectivo en la ecuación de Schrödinger obtenemos la primera ecuación de Kohn-Sham, ecuación (2.25); que equivale a resolver la ecuación de Schrödinger de una partícula no interactuante bajo el potencial efectivo $v_{eff}(\mathbf{r})$:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

²La energía de intercambio es debida al principio de exclusión de Pauli y da cuenta de la interacción entre los orbitales electrónicos.

³La energía de correlación da cuenta de que las funciones de onda de los electrones no son independientes entre sí.

Donde $\phi_i(\mathbf{r})$ reciben el nombre de orbitales de Kohn-Sham y deben reproducir la densidad electrónica del sistema original $\rho(\mathbf{r})$, dando lugar a la segunda ecuación de Kohn-Sham:

$$\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_e} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.26)$$

Resolver las ecuaciones de Kohn-Sham es un problema no lineal ya que los términos $v_H(\mathbf{r})$ y $v_{xc}(\mathbf{r})$ dependen de $\rho(\mathbf{r})$; que a su vez depende de los orbitales de Kohn-Sham $\phi_i(\mathbf{r})$, los cuales dependen de $v_{eff}(\mathbf{r})$. Por tanto deben ser resueltas por métodos autoconsistentes.

El procedimiento iterativo que se sigue para resolverlas es el siguiente:

1. Definimos una densidad electrónica inicial para nuestro sistema, $\rho(\mathbf{r})$.
2. Se calcula el potencial efectivo $v_{eff}(\mathbf{r})$ con esa $\rho(\mathbf{r})$ y se resuelve la primera ecuación de Kohn-Sham (2.25) para obtener los orbitales de Kohn-Sham $\phi_i(\mathbf{r})$.
3. Se calcula la densidad electrónica $\rho_{KS}(\mathbf{r})$ con la segunda ecuación de Kohn-Sham (2.26) usando los $\phi_i(\mathbf{r})$ obtenidos.
4. Comparamos la densidad electrónica inicial $\rho(\mathbf{r})$ con la obtenida, $\rho_{KS}(\mathbf{r})$. Si $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{KS}(\mathbf{r})$ entonces $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica del estado fundamental y hemos resuelto el problema. Para minimizar el gasto computacional se admite cierta tolerancia y se da por resuelto el problema cuando $\rho(\mathbf{r}) \simeq \rho_{KS}(\mathbf{r})$. En el caso de que $\rho(\mathbf{r})$ y $\rho_{KS}(\mathbf{r})$ no cumplan esto se toma $\rho_{KS}(\mathbf{r})$ como nueva densidad electrónica inicial y se regresa al paso 2.

Puede verse este proceso esquematizado en el diagrama de flujo de la Figura 2.1.

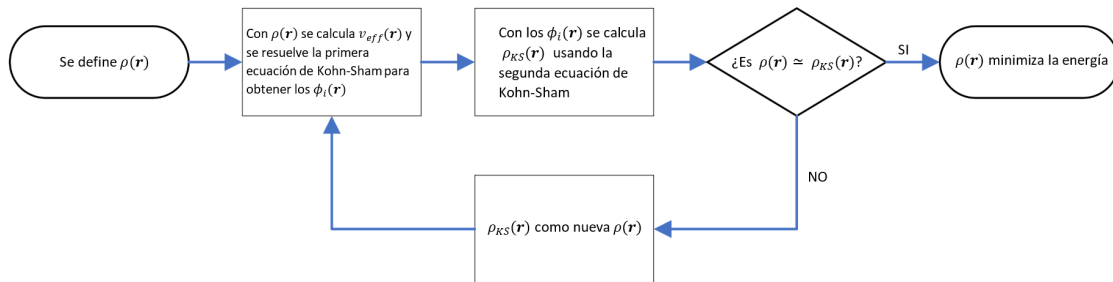


Figura 2.1: Diagrama de flujo que representa el procedimiento iterativo empleado para la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham.

La forma exacta del funcional $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ es desconocida. Surgen aproximaciones de este funcional para poder realizar los cálculos; siendo gran parte del error, al obtener propiedades del sistema por métodos DFT, debido a estas aproximaciones del funcional $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$.

2.1.5. Aproximación de la densidad local (LDA)

Como hemos mencionado anteriormente, la forma del término de intercambio-correlación $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ nos es desconocida. La búsqueda de una forma precisa para este funcional ha tropezado con tremendas dificultades y sigue siendo el mayor reto dentro de DFT. Para hacer frente a este problema se crean diferentes aproximaciones. La aproximación más simple fue propuesta por Kohn y Sham [16] y se basa en considerar el sólido como un gas de electrones uniforme.

Esta aproximación se la conoce como aproximación de densidad local, LDA por las siglas en inglés de *Local Density Approximation*. Recibe este nombre debido a que, al considerar el sólido como un gas de electrones uniforme, la densidad electrónica puede considerarse constante en cada punto; es decir, localmente homogénea.

En esta aproximación el funcional de intercambio-correlación puede ser descrito exactamente [17] y viene dado por:

$$\mathcal{E}_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.27)$$

Donde $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ es la energía de intercambio-correlación por cada partícula que forma el gas de electrones uniforme de densidad $\rho(\mathbf{r})$. Este funcional puede descomponerse linealmente en los términos de intercambio y correlación:

$$\mathcal{E}_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{E}_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{E}_c^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.28)$$

El potencial de intercambio-correlación correspondiente es:

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\partial \mathcal{E}_{xc}^{LDA}}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.29)$$

Ahora sólo habría que llevar este potencial a la primera ecuación de Kohn-Sham (2.25) y sustituir para obtener la conocida como *Kohn-Sham local density approximation* (KS-LDA).

Por otro lado tenemos que la función $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ puede ser dividida también en las contribuciones de intercambio y correlación:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.30)$$

El valor del término de intercambio viene dado por:

$$\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{1/3} \quad (2.31)$$

A través de métodos Montecarlo cuánticos se han realizado simulaciones precisas de gases de electrones uniformes para varios valores intermedios de la densidad y de esta forma se han encontrado expresiones para el término de correlación ε_c [18]; [19].

Podemos incluir el espín electrónico en la aproximación LDA y así obtener la aproximación de

densidad de spín local, LSDA por las siglas en inglés de *Local Spin Density Aproximation*:

$$\mathcal{E}_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) d\mathbf{r} \quad (2.32)$$

Donde $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$, siendo ρ_{\uparrow} la densidad electrónica de la nube de electrones con spín $1/2$ y ρ_{\downarrow} la de electrones con spín $-1/2$.

Aunque en la mayor parte de los sistemas a estudiar la densidad electrónica no es contante, LDA es una buena aproximación; ya que la sobreestimación que se realiza del término de intercambio se ve compensada con la subestimación del término de correlación [20].

2.1.6. Aproximación del gradiente generalizado (GGA)

Para tener en cuenta la inhomogeneidad de la densidad electrónica en los sistemas se añade una corrección a LDA conocida como aproximación del gradiente generalizado, GGA por las siglas en inglés de *Generalized Gradient Approximation*.

Recibe este nombre pues trata de dar cuenta de la variación de la densidad electrónica, introduciendo el gradiente de esta dentro del funcional de la energía de intercambio-correlación [21]:

$$\mathcal{E}_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) d\mathbf{r} \quad (2.33)$$

Donde f es una función cuya mejor elección sigue siendo hoy fuente de debate.

El funcional \mathcal{E}_{xc}^{GGA} sigue siendo separable en un término de intercambio y otro de correlación:

$$\mathcal{E}_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{E}_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{E}_c^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] \quad (2.34)$$

La forma exacta de estos funcionales es desconocida y dependiendo del funcional escogido surgen diferentes métodos GGA.

A lo largo de este proyecto usamos el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [22]. Estos autores describen el funcional de correlación como:

$$\mathcal{E}_c^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \left[\varepsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + K(r_s, \zeta, t) \right] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.35)$$

Donde ε_c^{unif} es la energía de correlación por partícula de un gas de electrones uniforme y K es una función que incorpora la contribución del gradiente. En la ecuación (2.41) también tenemos que r_s es una magnitud conocida como radio de Weigner-Seitz, ζ es la polarización de espín relativa y t es una magnitud adimensional dependiente del gradiente de la densidad electrónica; cuyas expresiones vienen en (2.36).

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})} \right)^{1/3} \quad \zeta = \frac{(\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow})}{\rho} \quad t = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2\phi k_s \rho(\mathbf{r})} \quad (2.36)$$

Siendo ϕ un factor de escala de spín y k_s el vector de onda de apantallamiento de Thomas-Fermi, expresiones de ambas magnitudes en (2.37); donde k_F es el vector de onda local de Fermi (2.38).

$$\phi = \frac{(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}}{2} \quad k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}} \quad (2.37)$$

$$k_F = (3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{1/3} \quad (2.38)$$

Imponiendo ciertos criterios de convergencia para la función $K(r_s, \zeta, t)$ llegan a que su expresión viene dada por:

$$K[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta t^2}{\gamma} \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right] \quad (2.39)$$

Siendo K un funcional de $\rho(\mathbf{r})$ y de $\nabla\rho(\mathbf{r})$, ya que vienen de forma implícita dentro de t como podemos ver en (2.40). En la ecuación (2.39) tenemos que $\gamma \simeq 0.031091$, $\beta \simeq 0.066725$; y t y A son:

$$t = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{4\rho(\mathbf{r})} \sqrt{\frac{\pi}{(3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{1/3}}} \quad A = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{\exp\left(-\varepsilon_c^{unif}/\gamma\right) - 1} \quad (2.40)$$

Por otra parte, describen el funcional de intercambio como:

$$\mathcal{E}_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{unif}(\rho(\mathbf{r})) F_x(s) d\mathbf{r} \quad (2.41)$$

Siendo ε_x^{unif} la energía de intercambio por partícula de un gas de electrones uniforme; y $F_x(s)$ un factor de aumento, ambos en la ecuación (2.42), que da cuenta del gradiente de la densidad a través de la magnitud adimensional s (2.43):

$$\varepsilon_x^{unif}(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{1/3} \quad F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa^2}{\kappa + \mu s^2} \quad (2.42)$$

$$s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2\rho(\mathbf{r}) (3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{1/3}} \quad (2.43)$$

Con $\kappa \simeq 0.804000$ y $\mu \simeq 0.021951$.

Hemos conseguido así una expresión para el funcional de la energía de intercambio-correlación; y por consiguiente para el funcional de la energía total de nuestro sistema, ecuación (2.20).

2.1.7. Pseudopotenciales, métodos AE y método del proyector de onda aumentado (PAW)

Una vez tenemos la forma del funcional de la energía total podemos resolver iterativamente las ecuaciones de Kohn-Sham, como hemos descrito anteriormente. En este procedimiento trabajamos con la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ producida por todos los electrones del sistema.

Un problema que surge al hacer esto es la diferencia de comportamiento de las funciones de onda a diferentes distancias del núcleo. Al ser las funciones de onda atómicas estados propios del hamiltoniano atómico deben ser todas ortogonales entre sí. Dado que las funciones de onda de los electrones de las capas llenas están bien localizados alrededor del núcleo, las funciones de

onda de los electrones de las capas externas incompletas (electrones de valencia) deben oscilar rápidamente en la región central para mantener esta ortogonalidad; elevando el coste computacional al tener que usar una discretización del espacio muy fina o un conjunto de funciones base muy grande para poder describirlo con precisión [24]. Podemos ver esto en la Figura 2.2, línea discontinua.

Para reducir el coste computacional nos centraremos en describir solo la acción de los electrones de valencia, ya que los electrones de las capas internas llenas son practicamente inertes y muy localizados. Para ello consideramos como parte del *core* los electrones de las capas interiores completas.

Podemos hacer esto, ya que son los electrones de valencia los que intervienen en la mayoría de las reacciones químicas, como es la formación de enlaces químicos. Introducimos así los pseudopotenciales, unos nuevos potenciales efectivos suaves que reproducen con precisión el potencial creado por el nuevo *core* formado por los núcleos y los electrones de capas completas, como se ve en la Figura 2.2 (línea continua). En este método las ecuaciones de Kohn-Sham son solo resueltas para los electrones de valencia, lo cual reduce en un orden de magnitud el coste computacional de las simulaciones.

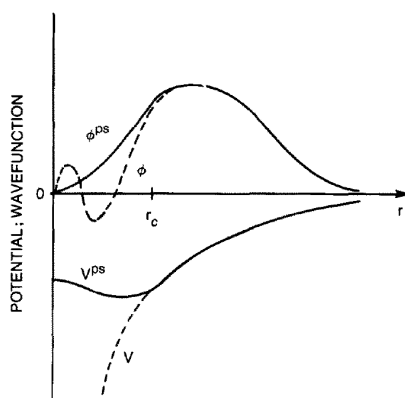


Figura 2.2: Representación esquemática del método de los pseudopotenciales. El potencial V inicial generado por los núcleos y la función de onda ϕ de los electrones de valencia (línea discontinua), y el nuevo potencial V^{ps} y la función de onda ϕ^{ps} de los electrones de valencia al aplicar pseudopotenciales (línea continua). Siendo r_c es el radio del nuevo *core* formado por núcleos y electrones de capas completas.

Para garantizar que un pseudopotencial reproduce correctamente un sistema físico debe cumplir las siguientes condiciones:

- Los niveles de energía del sistema, calculados con la ecuación de Schrödinger, deben ser iguales para el método AE (explicado más adelante) y para el método de pseudopotenciales.
- Las funciones de onda propias del método de pseudopotenciales deben coincidir con las exactas a partir de un cierto radio de *core* (r_c), Figura 2.2.

- La carga contenida dentro de r_c debe ser igual para la función de onda del método de los pseudopotenciales y para la función de onda exacta.

Por otro lado, este método tiene los inconvenientes de que perdemos la información del comportamiento real de las funciones de onda cerca del núcleo y de que no tenemos un método sistemático para generar buenos pseudopotenciales. Para no perder la información de la función de onda cerca del núcleo se emplean los métodos AE, por las siglas en inglés de *all-electron* (todos los electrones). Para bajar el coste computacional; teniendo en cuenta todos los electrones, se calculan los orbitales de los electrones de las capas llenas solo una vez, se tabulan y se mantienen fijos. El método AE más importante es el método de la onda plana aumentada, APW por las siglas en inglés de *Augmented Plane Wave* [26].

Un enfoque más general fue planteado por Blöchl [25] como una extensión de los dos métodos, APW y pseudopotenciales. Este método recibe el nombre de projector de onda aumentado, PAW por las siglas en inglés de *Projector Augmented Wave*. La idea básica del método PAW es dividir la función de onda en dos partes, una expansión en ondas parciales dentro de una esfera centrada en el átomo (capas internas llenas) y una función envolvente exterior (electrones de valencia); siendo finalmente emparejadas suavemente las dos partes en el borde de la esfera.

Para describir cada tipo de átomo de forma adecuada se usan parámetros diferentes, conocidos como *atomic setup*. Entre estos parámetros ajustables podemos encontrar la densidad electrónica en la zona del *core* y el radio de la esfera r_c donde se juntan las funciones de onda.

2.1.8. Limitaciones de DFT

Como hemos mencionado anteriormente la forma exacta del funcional de la energía es desconocida, aunque su existencia está garantizada por los teoremas de Hohenberg-Kohn. Lo que hacemos es obtener funcionales aproximados a base de plantear ciertas hipótesis; como son LDA, GGA, etc.

Esto ocasiona que nuestras soluciones obtenidas por DFT no sean exactas, haciendo que en ocasiones no se correspondan con el comportamiento que tiene el sistema real.

Se conocen algunos casos para los que DFT falla a la hora de reproducir resultados experimentales:

- Los cálculos DFT infraestiman el gap de energía en materiales aislantes y semiconductores. El mejorar la teoría DFT para abordar este problema es un campo de investigación de la Física de la Materia Condensada (ver [28], pág. 29).
- Como los teoremas de Hohenberg-Kohn solo se refieren al estado fundamental los métodos DFT no son precisos calculando estados electrónicos excitados.
- No predice con exactitud las fuerzas de Van der Waals debido a la imprecisión a la hora de conocer el término de correlación de $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Para solucionar esto nosotros realizaremos, a lo largo de este trabajo, correcciones semiempíricas a energía DFT usando el método DFT-D3.

2.2. Correcciones semiempíricas. Método DFT-D3

Una de las limitaciones de DFT es que no tiene en cuenta las interacciones de Van der Waals como son las dispersiones por efecto London⁴, debido a la baja precisión al tratar la correlación electrónica.

Queriendo solucionar esto se propone un método semiempírico [29] para calcular estas interacciones. Con él calcularemos una energía de dispersión E^{VDW} a añadir a la energía obtenida por DFT, obteniendo así la energía del método DFT-D3:

$$E^{DFT-D3} = E^{DFT} + E^{VDW} \quad (2.44)$$

La expresión de esta energía de dispersión viene dada por:

$$E^{VDW} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Nat} \sum_{j=1}^{Nat} \left(f_{d,6}(\mathbf{r}_{ij}) \frac{C_{6ij}}{r_{ij}^6} + f_{d,8}(\mathbf{r}_{ij}) \frac{C_{8ij}}{r_{ij}^8} \right) \quad (2.45)$$

Este método es semiempírico debido a que se intenta recrear la interacción de tipo London, obtenida para un par de átomos experimentalmente, usando la dependencia con la distancia entre los átomos involucrados \mathbf{r}_{ij} . Las funciones $f_{d,6}(\mathbf{r}_{ij})$ y $f_{d,8}(\mathbf{r}_{ij})$ son funciones de amortiguamiento cuyo cometido es que la expresión (2.45) que hemos creado tenga la misma tendencia entorno a $\mathbf{r}_{ij} \rightarrow 0$ y $\mathbf{r}_{ij} \rightarrow \infty$ que la real. Finalmente, C_{6ij} y C_{8ij} son llamados coeficientes de dispersión; que son calculados mediante simulaciones *ab initio* y cuya finalidad es modificar (2.45) dependiendo de que átomos estén interactuando.

Este método da cuenta de interacciones que no podemos obtener por DFT, sin embargo tiene también inconvenientes. El método sólo da cuenta de la interacción entre dos átomos y por consiguiente no tiene presente la interacción del resto de átomos del sistema sobre ellos; siendo muy poco preciso cuando queremos estudiar la interacción de un átomo con otro que está dentro de un grupo de átomos muy próximos entre sí.

2.3. Energía de unión

La energía de unión es la energía mínima necesaria para separar un sistema de partículas en dos fragmentos, cada uno con un determinado número de partículas. La denotaremos como E_b por su nombre en inglés, *binding energy*.

Suponemos dos fragmentos con un determinado número de partículas, *frag1* y *frag2*; y que la suma de los dos conforma el sistema total de partículas, *frag1* + *frag2*. Entonces la energía de unión del *frag2* al *frag1* será:

$$E_b(\text{frag2}) = E(\text{frag1}) + E(\text{frag2}) - E(\text{frag1} + \text{frag2}) \quad (2.46)$$

⁴Las fuerzas de dispersión de London son fuerzas intermoleculares débiles, producidas por multipolos temporales que surgen en moléculas sin momento multipolar permanente debido a cambios en la distribución de la densidad electrónica.

De la ecuación (2.46) podemos extraer que, si $E_b(\text{frag2})$ es positiva, entonces la energía del sistema total es menor que la energía de cada fragmento por separado. Por tanto, el sistema total es más estable que los dos fragmentos por separado y tenemos la presencia de un enlace entre el *frag1* y el *frag2*. La energía de unión nos dice la energía mínima que tenemos que aportar para separar el sistema en dos fragmentos (romper el enlace), cuanto más grande sea la energía de unión más nos costará.

En el caso de que la energía del sistema total sea mayor que la energía de cada fragmento por separado, $E_b(\text{frag2})$ será negativa. Por tanto es más estable el sistema con los fragmentos separados y no tendremos presencia de enlace. En este caso, la energía de unión nos dice la energía mínima que tenemos que aportar para formar un enlace.

Es fácil ver por la ecuación (2.46) que $E_b(\text{frag1}) = E_b(\text{frag2})$.

En este trabajo calcularemos las energías DFT para diferentes fragmentos y obtendremos la energía de unión DFT:

$$E_b^{DFT}(\text{frag.2}) = E^{DFT}(\text{frag.1}) + E^{DFT}(\text{frag.2}) - E^{DFT}(\text{frag.1} + \text{frag.2}) \quad (2.47)$$

Posteriormente calcularemos las energías de corrección de Van der Waals para diferentes fragmentos y obtendremos la corrección a la energía de unión:

$$E_b^{VDW}(\text{frag.2}) = E^{VDW}(\text{frag.1}) + E^{VDW}(\text{frag.2}) - E^{VDW}(\text{frag.1} + \text{frag.2}) \quad (2.48)$$

Finalmente sumaremos la energía de unión obtenida por DFT y su corrección semiempírica a la energía, obteniendo así la energía de unión del método DFT-D3:

$$E_b^{DFT-D3}(\text{frag.2}) = E_b^{DFT}(\text{frag.2}) + E_b^{VDW}(\text{frag.2}) \quad (2.49)$$

2.4. Metodología

Vamos a hablar brevemente de los *softwares* empleados en el proyecto, así como desarrollar un poco los parámetros empleados. El procedimiento se describe más detalladamente en el capítulo 2 del Anexo, así como un estudio de los códigos fuente empleados en el capítulo 1 del Anexo. Cabe mencionar que a lo largo de este proyecto se ha trabajado en *Ubuntu*, un sistema operativo que usa la distribución *Linux* como base.

2.4.1. Software empleado. Código libre GPAW

Para la realización de los cálculos DFT a lo largo de este proyecto se ha empleado el *software* de código libre GPAW [31].

GPAW es un código de *Python*⁵ basado en el método PAW, descrito anteriormente, y en ASE; un entorno de simulación atómica y llamado ASE por las siglas en inglés de *Atomic Simulation*

⁵*Python* es un lenguaje de programación de alto nivel muy extendido en la comunidad de desarrolladores, sobre todo en los ámbitos de simulación científica, *Big Data* y *Machine Learning*.

Environment [32]. Este último es un conjunto de herramientas y módulos de *Python* para configurar, manipular, ejecutar, visualizar y analizar simulaciones atomísticas.

Los cálculos DFT necesitan una gran capacidad de computo, por ello los *scripts*⁶ de *Python* empleados se corren en un superordenador que emplea varios procesadores en paralelo para reducir el coste computacional. La manipulación de los *scripts* así como la navegación dentro de este superordenador se hace en la terminal de *Linux*.

En la sección (1.1) del Anexo podemos ver un ejemplo de *script* de *Python* usado para realizar cálculos DFT, así como un desglose del código. Se modificaran ciertos parámetros del código dependiendo del sistema a estudiar.

A continuación vamos explicar ciertos parámetros útiles para la comprensión del trabajo:

- **Clúster de entrada**

Un clúster es el conjunto de átomos que estamos estudiando. Para definirlo en nuestra *script* especificaremos el átomo, usando su símbolo químico, y su posición en coordenadas cartesianas en ángstroms (Å).

- **Tamaño de celda**

En nuestra implementación de GPAW las funciones de onda son descritas usando cuadrículas uniformes en el espacio real, nos referimos a esta cuadrícula o red como *grid*. GPAW permite la utilización de otros métodos para describir las funciones de onda, como son las ondas planas o la combinación lineal de orbitales atómicos. Nosotros usamos la *grid* ya que GPAW solo calcula la función de onda en cada punto de la red y no en todo el espacio, reduciendo el coste computacional.

En la *script* se especifica el tamaño, en ángstroms, de la celda que se utilizará en el cálculo. En el caso de sistemas aislados, la celda debe ser lo suficientemente grande para que las funciones de onda decaigan a cero antes de llegar a los bordes de la *grid*.

Los puntos que conforman la *grid* están equiespaciados y la distancia entre ellos viene definida por defecto en 0,2 Å. Este parámetro se puede modificar, sin embargo pensamos que esta separación es adecuada para este proyecto. Un espaciado más pequeño entre los puntos de la red hace más preciso el cálculo pero aumenta el coste computacional. También al hacer más grande la celda aumenta el coste computacional, ya que también aumenta el número de puntos.

Para saber que tamaño de celda es el adecuado se hace unos cálculos previos para un mismo clúster variando el tamaño de celda entorno a un valor que consideramos adecuado. Usaremos el tamaño de celda del cálculo que nos dé la energía más baja.

- **Funcional de intercambio-correlación**

GPAW incorpora diferentes funcionales para aproximar la energía de intercambio-correlación. Nosotros usaremos el funcional PBE explicado anteriormente (2.1.6).

⁶Un *script* es un fichero escrito en un lenguaje de programación que ejecuta diversas funciones en el interior de un programa de un ordenador.

■ Número de bandas

Recordemos que en la subsección (2.1.7) hemos mencionado que PAW utiliza los electrones de las capas de valencia; y en cada capa, o banda, solo caben dos electrones debido al principio de exclusión de Pauli.

Para realizar el cálculo debemos especificar el número de bandas de valencia del sistema y añadir un número de bandas auxiliares desocupadas, un 25 % de las de valencia aproximadamente, para facilitar la convergencia de las funciones de onda.

■ Criterios de convergencia

Estamos resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham, sección (2.1.4), por un método iterativo. Por tanto, debemos especificar al programa cuando debe parar de hacer iteraciones. Los criterios de convergencia son:

- El cambio de energía (en las últimas 3 iteraciones) debe ser inferior a 0.5 meV por electrón de valencia
- El cambio en la densidad electrónica integrada a todo el espacio debe ser menor que 0.00001 electrones por electrón de valencia.
- El valor integrado del cuadrado de los residuos de las ecuaciones de Kohn-Sham debe ser inferior a $2.0 \cdot 10^{-7} \text{ eV}^2$ por electrón de valencia.

También se especifica un número máximo de iteraciones a partir del cuál se da por finalizado el cálculo.

■ Criterios de la relajación estructural

La relajación estructural consiste en buscar la estructura con menor energía en el que la fuerza neta entre los átomos es nula. Para encontrar la estructura óptima se pueden usar algoritmos de optimización locales que encuentran un mínimo local cercano y algoritmos de optimización global que intentan encontrar el mínimo global (una tarea mucho más difícil).

Nosotros usamos un algoritmo iterativo incorporado dentro del entorno ASE que busca mínimos locales, es el algoritmo de Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS).

Durante la optimización estructural, el algoritmo BFGS usa dos cantidades para decidir dónde mover los átomos en cada paso:

- Las fuerzas en cada átomo, según los resultados obtenidos al resolver Kohn-Sham.
- La matriz Hessiana, es decir, la matriz de segundas derivadas de la energía total con respecto a las coordenadas nucleares.

Si los átomos están cerca del mínimo, de modo que la superficie de energía potencial es localmente cuadrática, la matriz Hessiana y las fuerzas determinan con precisión el movimiento requerido para alcanzar la estructura óptima. La matriz Hessiana es muy costosa de calcular *a priori*, por lo que el algoritmo lo estima mediante una suposición inicial que se ajusta sobre la marcha en función de la información obtenida en cada paso

de la relajación estructural.

Conseguir que la fuerza neta entre los átomos del sistema sea nula es algo muy costoso computacionalmente, por tanto se fija un valor a partir del cuál se da por finalizada la relajación estructural. Nosotros fijamos ese valor en $0,015 \text{ eV}/\text{Å}$. Hemos comprobado que, para ese valor, la energía total converge con una precisión del orden de 0.0001 eV .

También es recomendable fijar un máximo de iteraciones para el algoritmo BFGS; ya que podemos llegar a una situación en la que se alternen dos valores, de fuerza neta, a la salida de cada iteración y el cálculo no converja nunca. En ese caso se relanza el cálculo a partir de la última geometría obtenida.

2.4.2. Simulación de estructuras periódicas

A lo largo de este proyecto vamos a realizar cálculos DFT de sistemas periódicos como son el MOF-5 y el MOF-5 interpenetrado.

Para recrear estructuras periódicas en el espacio necesitamos de una base estructural (elementos mínimos que al replicarlos nos reproduzcan toda la estructura periódica) y unos vectores de red que unen el origen tomado con el siguiente punto físicamente equivalente en las direcciones de replicación; juntos conforman la celda primitiva.

Para poder simular el MOF-5 y el MOF-5 interpenetrado tendremos que construir las celdas primitivas para cada uno. Podemos ver las bases estructurales empleadas para el MOF-5 y el MOF-5 interpenetrado en la Figura 3.6 y la Figura 3.7 respectivamente.

Los vectores de red serán los que definan el tamaño de la celda, parámetro comentado anteriormente, y además será necesario indicar en el *script* en qué direcciones queremos que se repliquen estos vectores de red.

GPAW utilizará el teorema de Bloch⁷ y las condiciones cíclicas de Von Kármán⁸ [33] para recrear las funciones de onda en todo el sistema periódico; y tendrá en cuenta la interacción de los átomos de la celda primitiva con los átomos de las celdas vecinas, cayendo estas interacciones rápidamente a cero con la distancia.

2.4.3. *Xmakemol*

Para la construcción de las estructuras iniciales se ha utilizado el *software* libre *Xmakemol* [34]; el cuál permite manipular y visualizar sistemas atómicos, así como medir distancias entre átomos. Los ficheros del *Xmakemol* incluyen el número total de átomos y el símbolo químico de cada átomo junto con sus posiciones en ángstroms en coordenadas cartesianas. Hay que aclarar que el formato que utiliza para describir el clúster el *Xmakemol* no es el mismo que se usa para definir el clúster en GPAW, debemos pasar de uno otro.

El *Xmakemol* también lo usamos para ver las geometrías obtenidas tras la relajación estructural,

⁷El teorema de Bloch establece que las funciones de onda electrónicas vienen dadas por el producto de una onda plana y una función periódica.

⁸Las condiciones cíclicas de Von Kármán imponen que la función de onda del sistema debe ser periódica en toda la red.

pudiendo ver cada paso de la relajación si así lo deseamos.

2.4.4. *Software* propio y correcciones a la energía

El tutor Luis Miguel Molina tenía elaborados diferentes *softwares* que ayudaban a agilizar tareas y visualizar estructuras.

Estos *softwares* estaban escritos en lenguaje de programación C. Uno se encargaba de pasar del formato empleado para definir el clúster en *Xmakemol* al formato para definirlo en GPAW y el otro se encargaba de añadir átomos de celdas vecinas a la celda primitiva de los MOFs para poder visualizar mejor la estructura tridimensional. Este último ha sido de gran ayuda en el estudio del MOF-5 interpenetrado, ya que permitía la visualización de los huecos creados en el interior de la estructura.

Estos dos códigos pueden visualizarse en la sección (1.2) y (1.3) del Anexo respectivamente.

Por último se usó un programa comercial para calcular las correcciones Van der Waals a la energía DFT [35].

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo mostraremos los resultados obtenidos con el código GPAW para el cálculo de energías y sus respectivas correcciones con DFT-D3; aplicando estas correcciones sólo a las energías de unión, ya que son en las que está focalizado el interés de nuestro estudio.

Se adjuntarán figuras de las estructuras relajadas tras aplicar DFT, obtenidas con el *Xmakemol* para poder visualizar su forma y la presencia o no de enlaces. Solo en casos dignos de mención se mostrarán las geometrías iniciales antes de la relajación estructural.

Para facilitar la identificación de los átomos en las imágenes, se adjunta a continuación en la Tabla 3.1 el color usado para representar cada átomo así como su símbolo químico.

Tabla 3.1: Guía de identificación de átomos en las figuras.

Átomo	Símbolo	Color
Hidrógeno	H	Blanco
Oxígeno	O	Rojo
Carbono	C	Gris
Zinc	Zn	Marrón
Cobre	Cu	Azul
Plata	Ag	Plata
Oro	Au	Oro

Cabe mencionar que se ha tenido que minimizar el tamaño de algunas figuras debido al límite de páginas de la memoria. Por si hubiera alguna dificultad al visualizarlas, todas las figuras están ampliadas en el capítulo 3 del Anexo y conservan el mismo número con el que se las referencia en este texto. Para ayudar a la localización de las figuras en el Anexo, este se ha elaborado con un índice de figuras.

Comenzaremos exponiendo las estructuras base (átomos metálicos, moléculas metálicas diatómicas, clústeres metálicos y MOF-5) y las moléculas gaseosas de las que queremos estudiar adsorciones (CO₂ y CH₄), acompañas todas de sus respectivas energías DFT.

Posteriormente, expondremos todas las adsorciones estudiadas tanto en clústeres metálicos como en MOFs; analizando las energías de unión obtenidas antes y después de hacer las correcciones

DFT-D3, y discutiremos los resultados obtenidos.

3.1. Construcción de moléculas gaseosas y estructuras base

Comenzamos preparando las moléculas gaseosas de las que queremos estudiar la adsorción. Es conocido que la molécula de CO₂ tiene forma lineal y el CH₄ forma tetraédrica, por tanto creamos unas estructuras con esta disposición colocando los átomos a una distancia prudencial que nos permita formar enlace ($\sim 2 \text{ \AA}$). Tras la relajación estructural obtenemos las moléculas de la Figura 3.1 y sus respectivas energías DFT.

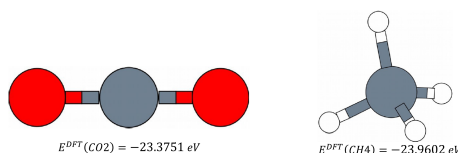


Figura 3.1: Estructuras relajadas obtenidas para CO₂ y CH₄ y sus energías DFT.

Para obtener la energía de un átomo metálico corremos el programa con un átomo y obtenemos su energía DFT. Haciendo esto para el cobre, la plata y el oro obtenemos los resultados de la Figura 3.2.

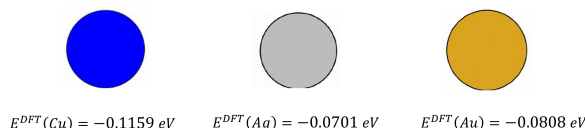


Figura 3.2: Átomos de Cu, Ag y Au con sus energías DFT.

A continuación, repetimos el proceso seguido con los gases para hacer las moléculas metálicas diatómicas de Cu₂, Ag₂ y Au₂ sabiendo que tienen estructura lineal. Tras la relajación obtenemos las estructuras y las energías DFT de la Figura 3.3.

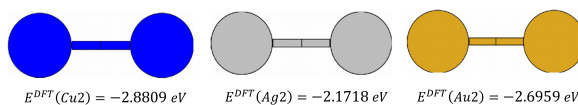


Figura 3.3: Moléculas diatómicas de Cu₂, Ag₂ y Au₂ con sus correspondientes energías DFT.

Para la creación de los clústeres de Cu₄, Ag₄ y Au₄ probamos dos geometrías diferentes, una romboédrica y otra tetraédrica.

Comenzamos por la romboédrica y tras la relajación obtuvimos las estructuras de la Figura 3.4 y las correspondientes energías DFT para cada uno de los clústeres metálicos.

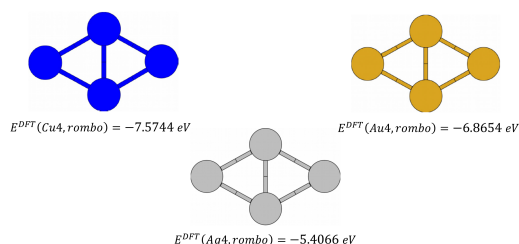


Figura 3.4: Clústeres de Cu_4 , Ag_4 y Au_4 con estructura romboédrica y sus correspondientes energías DFT.

Para la tetraédrica seguimos el mismo procedimiento. Sin embargo, los resultados obtenidos no son lo que cabría esperar; ya que, como se puede ver en la Figura 3.5, las geometrías tetraédricas de Ag_4 y Au_4 pasan a ser romboédricas tras la relajación estructural. Es debido a este gran cambio que la Figura 3.5 sea la única en la que aparecen geometrías iniciales.

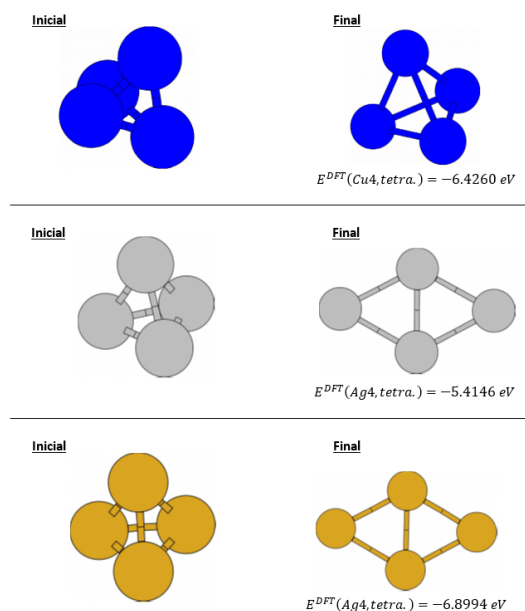


Figura 3.5: Geometrías tetraédricas antes (izq.) y después (dch.) de la relajación estructural del Cu_4 (arriba), Ag_4 (medio) y Au_4 (abajo) junto a sus la energías DFT tras la relajación.

Podemos ver en la Figura 3.5 que las energías DFT obtenidas para los clústeres de Ag_4 y Au_4 con estructura tetraédrica son muy similares a las obtenidas en la Figura 3.4 para los de estructura romboédrica. Esto nos dice que la estructura romboédrica es la más estable para el Ag_4 y Au_4 . Para el Cu_4 la estructura más estable es la de menor energía, siendo la romboédrica con una energía DFT de -7.5744 eV . Ya que la energía DFT de la tetraédrica es -6.4260 eV .

Como hemos visto, los clústeres metálicos con geometría romboédrica son los más estables y por tanto son los que vamos a utilizar para estudiar la adsorción de gases.

Siguiendo los pasos expuestos en el capítulo 2 del Anexo para la simulación de una estructura periódica obtenemos la energía DFT para el MOF-5 y la estructura de su celda primitiva tras

la relajación, mostradas ambas en la Figura 3.6.

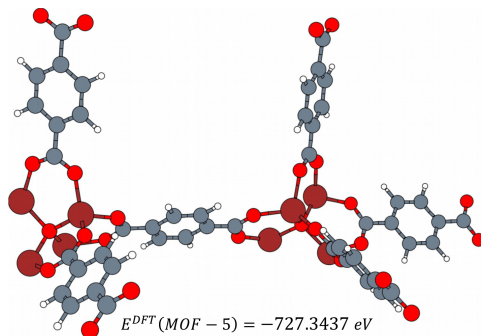


Figura 3.6: Celda primitiva del MOF-5 tras la relajación estructural y su correspondiente energía DFT.

Repitiendo el proceso para el MOF-5 interpenetrado obtenemos los resultados de la Figura 3.7.

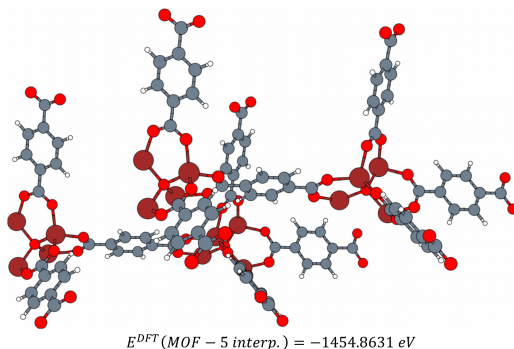


Figura 3.7: Celda primitiva del MOF-5 interpenetrado tras la relajación estructural y su correspondiente energía DFT.

Las energías DFT obtenidas serán utilizadas más adelante para el estudio de adsorciones calculando energías de unión usando la ecuación (2.47). Se calculará la corrección a la energía de unión con la ecuación (2.48) y finalmente se obtendrá la energía de unión total usando la ecuación (2.49).

3.2. Adsorción de gases en átomos y moléculas diatómicas

Como nuestro trabajo se focaliza en el estudio de adsorciones, es decir la energía de unión de un conjunto de átomos a otro, a partir de ahora en las figuras se adjuntarán la energía DFT del sistema completo y las diferentes energías de unión. Puede verse un ejemplo de esto en la Figura 3.8.

En esta sección vamos a estudiar las adsorciones de moléculas gaseosas, en átomos metálicos y moléculas metálicas diatómicas, para ver como afecta la presencia de uno o dos átomos; y para poder examinar, más adelante, como se modifican las propiedades de adsorción de gases

del átomo metálico al estar incorporado a la estructura del MOF.

Comenzamos estudiando las adsorciones de CO₂ y CH₄ por átomos de Cu, Ag y Au. Para ello simulamos estructuras de molécula gaseosa más átomo metálico, por ejemplo Cu más CO₂, y una vez obtenida la estructura de relajación y la energía DFT calculamos las energías de unión con las ecuaciones (2.47), (2.48) y (2.49).

Haciendo esto para las diferentes combinaciones de molécula gaseosa más átomo metálico obtenemos los resultado de la Figura 3.8, donde podemos ver que el Cu es con el que conseguimos un enlace para el CO₂ con una energía de unión de 0.1020 eV. En el caso del CH₄ no conseguimos adsorción en ningún átomo metálico, dándonos incluso energías de unión DFT negativas para la plata y el oro. Es decir, químicamente el CH₄ no interacciona con la plata y el oro; pero las interacciones de Van der Waals hacen que tenga una energía de unión total positiva, aunque sea baja.

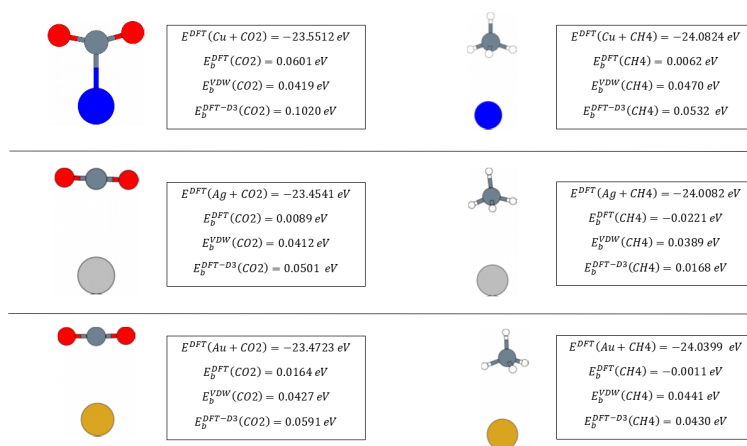


Figura 3.8: Geometrías tras la relajación, energías DFT del sistema y energías de unión del CO₂ (izq.) y CH₄ (dch.) para diferentes átomos metálicos. Cu (arriba), Ag (medio) y Au (abajo).

Para las adsorciones en moléculas metálicas diatómicas el procedimiento es similar; tomando diferentes geometrías iniciales y estudiando su relajación para una misma combinación de molécula gaseosa más molécula metálica diatómica, por ejemplo tomamos tres geometrías iniciales diferentes para Cu₂ más CO₂. Obtenemos así los resultados mostrados en la Figura 3.9. De las diferentes combinaciones salen los resultados de las Figuras 3.10, 3.11, 3.12, 3.13 y 3.14.

Podemos apreciar en las Figuras 3.9 y 3.10 las energías de unión más altas son para CO₂, siendo las geometrías favorecidas aquellas que son sobre el plano en el que se encuentra el Cu₂ (1 y 2 de la Figura 3.9). El CH₄ sigue siendo la especie gaseosa que menos interactúa con el agregado metálico.

Para la plata (Figuras 3.11 y 3.12) tenemos energías de unión DFT muy bajas para ambas especies gaseosas.

El caso del oro es similar a la plata; energías de unión DFT bajas, siendo negativas para el CH₄ (Figuras 3.13 y 3.14).

En conclusión, podemos decir que las mayores interacciones se dan entre el CO₂ y el Cu tanto en

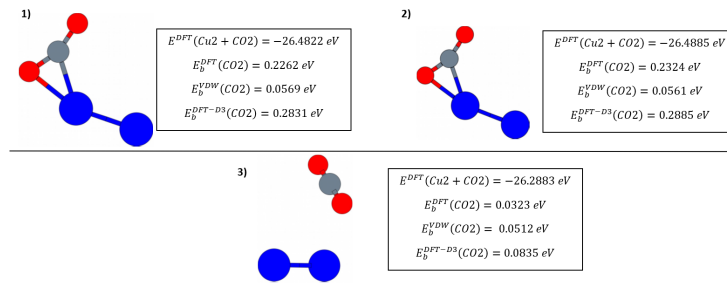


Figura 3.9: Geometrías tras la relajación estructural de diferentes configuraciones iniciales de Cu₂ más CO₂ junto con las energías DFT del sistema y energías de unión del CO₂.

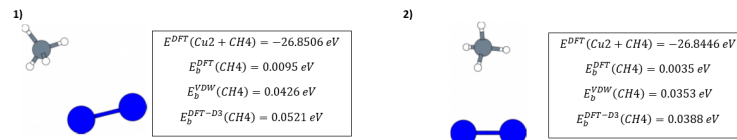


Figura 3.10: Geometrías tras la relajación estructural de diferentes configuraciones iniciales de Cu₂ más CH₄ junto con las energías DFT del sistema y energías de unión del CH₄.

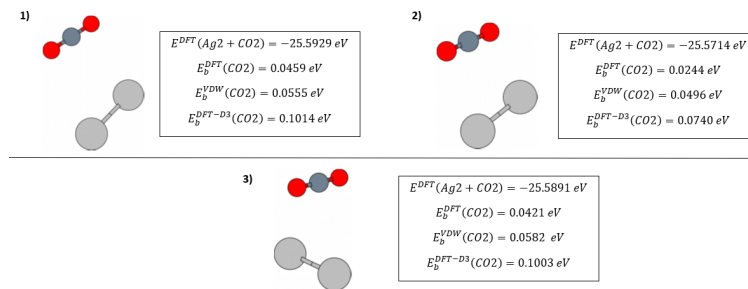


Figura 3.11: Geometrías tras la relajación estructural de diferentes configuraciones iniciales de Ag₂ más CO₂ junto con las energías DFT del sistema y energías de unión del CO₂.

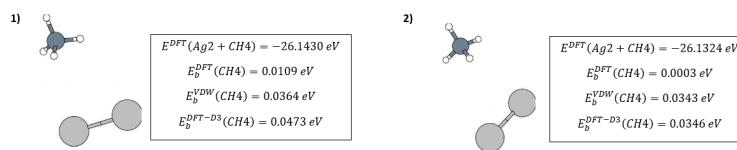


Figura 3.12: Geometrías tras la relajación estructural de diferentes configuraciones iniciales de Ag₂ más CH₄ junto con las energías DFT del sistema y energías de unión del CH₄.

forma monoatómica como diatómica. Lo cual entra dentro de lo esperado, por pertenecer estos metales al grupo de los metales nobles. Siendo el oro el que menos tendencia tiene a reaccionar.

3.3. Adsorción de gases en clústeres metálicos

A lo largo de esta sección estudiaremos la adsorción de moléculas de CO₂ y CH₄ en los clústeres metálicos de geometría romboédrica creados anteriormente, ya que son las configuraciones más

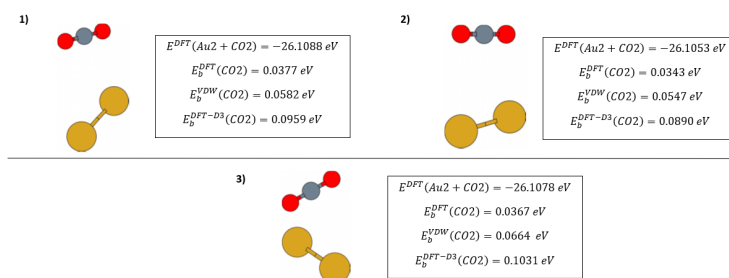


Figura 3.13: Geometrías tras la relajación estructural de diferentes configuraciones iniciales de Au2 más CO2 junto con las energías DFT del sistema y energías de unión del CO2.

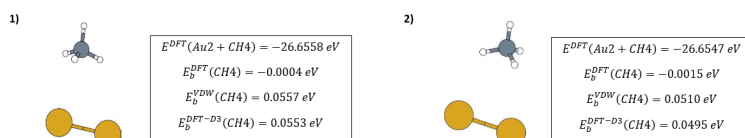


Figura 3.14: Geometrías tras la relajación estructural de diferentes configuraciones iniciales de Au2 más CH4 junto con las energías DFT del sistema y energías de unión del CH4.

estables para el Cu4, Ag4 y Au4.

Realizamos el estudio para diferentes geometrías de una misma configuración de clúster metálico más molécula gaseosa obteniendo para el Cu4 las Figuras 3.15 y 3.16, para el Ag4 las Figuras 3.17 y 3.18, y para el Au4 las Figuras 3.19 y 3.20.

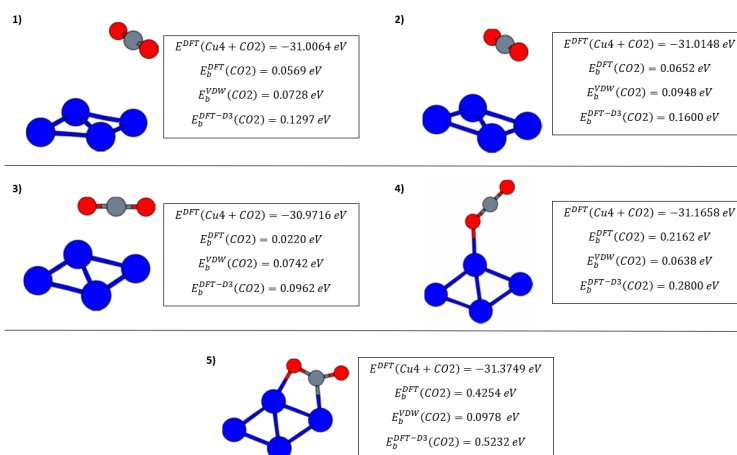


Figura 3.15: Geometrías tras la relajación estructural de diferentes configuraciones iniciales de Cu4 romboidal más CO2 junto con las energías DFT del sistema y energías de enlace del CO2.

En el caso de Cu4, al igual que pasaba con el Cu2, tenemos mayores energías de enlace para moléculas gaseosas situadas en el plano sobre el que se apoya el clúster (4 y 5 de la Figura 3.15 y 4 de la Figura 3.10); teniendo esta vez una energía de unión DFT considerable para el CH4. Para los clústeres de plata no conseguimos energías de unión DFT especialmente altas para el CO2 (Figura 3.17). Sin embargo, para el CH4 tenemos una geometría similar a la obtenida con

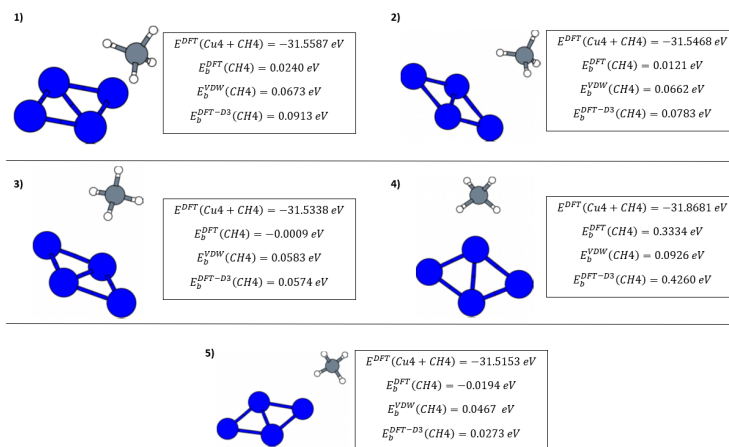


Figura 3.16: Geometrías tras la relajación estructural de diferentes configuraciones iniciales de Cu4 romboidal más CH4 junto con las energías DFT del sistema y energías de enlace del CH4.

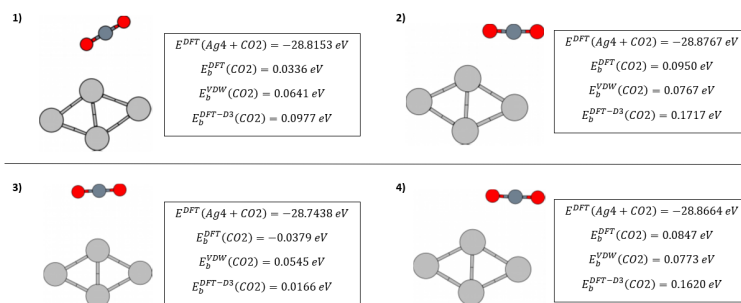


Figura 3.17: Geometrías tras la relajación estructural de diferentes configuraciones iniciales de Ag4 romboidal más CO2 junto con las energías DFT del sistema y energías de unión del CO2.

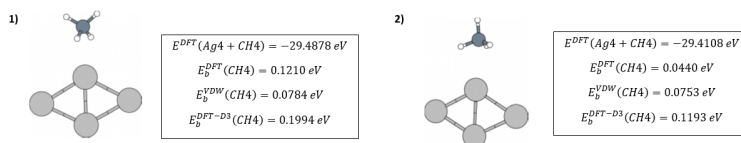


Figura 3.18: Geometrías tras la relajación estructural de diferentes configuraciones iniciales de Ag4 romboidal más CH4 junto con las energías DFT del sistema y energías de unión del CH4.

el Cu4 (4, Figura 3.16) pero con una energía de unión mas baja (1, Figura 3.18).

Los resultados para el Au4 muestran que no hay interacción con el CO2 (Figura 3.19) a diferencia de con el CH4, con el cual tenemos energías de unión considerables (Figura 3.20).

Comparando los resultados de las diferentes especies de metales de transición podemos concluir que el cobre es el más reactivo de los tres para ambas moléculas gaseosas. Sin embargo, cabe mencionar la tendencia del oro adsorber metano; cambiando sus propiedades de adsorción respecto a los sistemas monoatómicos y diatómicos estudiados anteriormente.

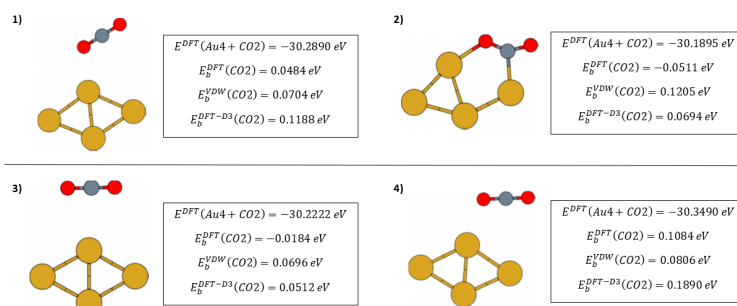


Figura 3.19: Geometrías tras la relajación estructural de diferentes configuraciones iniciales de Au4 romboidal más CO2 junto con las energías DFT del sistema y energías de unión del CO2.

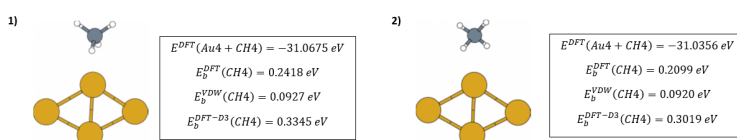


Figura 3.20: Geometrías tras la relajación estructural de diferentes configuraciones iniciales de Au4 romboidal más CH4 junto con las energías DFT del sistema y energías de unión del CH4.

3.3.1. Disociaciones de CH4

A lo largo de este estudio decidimos contemplar la posibilidad de que para estos clústeres metálicos fuera más eficiente la disociación del metano que su adsorción.

Teniendo en cuenta el resultado anterior, de que las zonas más favorables para la adsorción de metano son el plano sobre el que se apoya el clúster, construimos una nueva geometría inicial en la que situamos uno de los hidrógenos del metano y la molécula de CH3 en ese plano cerca de átomos del metal ($\sim 2 \text{ \AA}$). Si tras relajar la estructura obtenemos energías de unión para el CH4 mayores que las obtenidas anteriormente, sería más factible la disociación del metano en lugar de su adsorción.

Relajamos la estructura usando GPAW y obtenemos los resultados de la Figura 3.21.

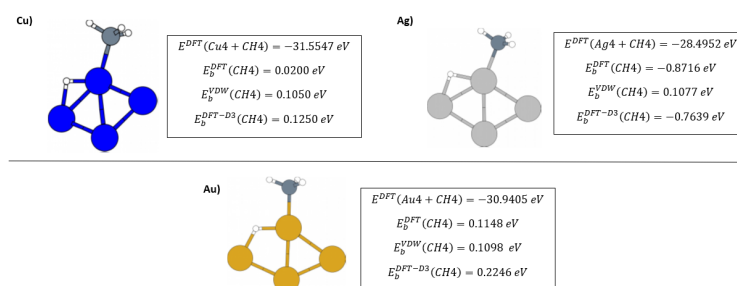


Figura 3.21: Geometrías relajadas junto con su energía DFT y energías de unión de CH4 disociado al Cu4 (izq.), Ag4 (dch.) y Au4 (abajo).

Si comparamos estos resultados de la Figura 3.21 con los obtenidos para el cobre (Figura 3.16, 4), la plata (Figura 3.18, 1) y el oro (Figura 3.20, 1) vemos que es más estable adsorber el metano

que disociarlo.

3.4. Adsorción de gases y átomos de metales de transición en el MOF-5

A lo largo de esta sección vamos a estudiar en que zonas se produce mayor adsorción de moléculas gaseosas en el MOF-5 para poder comparar con los resultados, obtenidos en el MOF-5 dopado y en el interpenetrado, y ver si hay una mejoría de las propiedades de adsorción. También estudiaremos cuales son las zonas donde se produce una mayor adsorción de átomos de metales de transición (cobre y oro) para usar, en la sección siguiente, estas estructuras de MOF dopadas con metales como bases en las que estudiar adsorciones de gases.

Como los átomos que conforman el CO₂ y el CH₄ también están presentes en la estructura del MOF-5, hemos señalado las moléculas gaseosas con una flecha azul para facilitar su identificación. Empezamos estudiando la adsorción de CO₂ por el MOF-5 cerca del anillo bencénico (Figura 3.22, 3 y 4) y cerca del tetraedro de Zn₄O (Figura 3.22; 1, 2, 5 y 6).

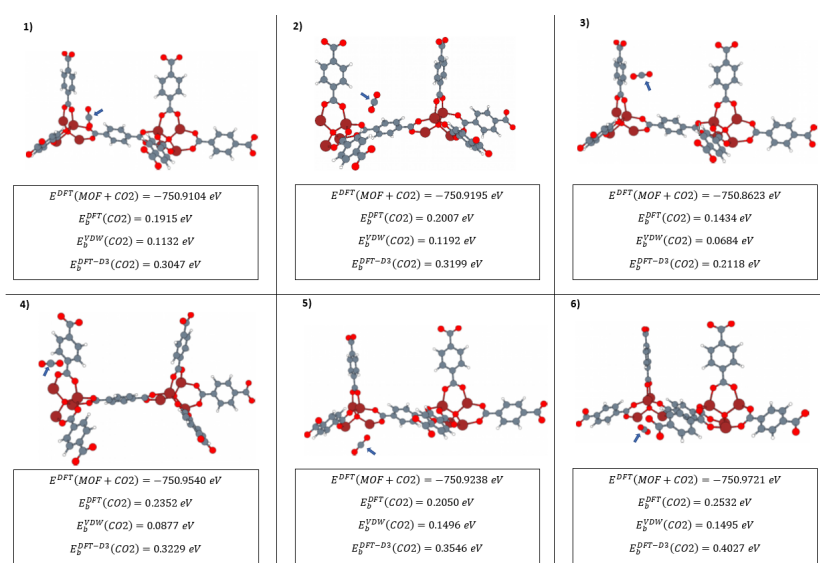


Figura 3.22: Geometrías tras la relajación estructural de diferentes configuraciones iniciales de MOF-5 más CO₂ junto con las energías DFT del sistema y energías de unión del CO₂.

En la Figura 3.22 podemos apreciar como en general tenemos energías de unión DFT-D3 bastante altas para el CO₂ siendo, la más elevada la 6 con 0.4027 eV. Aquí tenemos que matizar que la mayoría de energías de unión DFT están en un rango similar (de 0.19 eV a 0.25 eV), con excepción de la geometría 3; y que lo que causa la diferencia es la contribución de Van der Waals, mayor en las posiciones cercanas al tetraedro de Zn₄O, debido a la mayor densidad de átomos.

Para el metano estudiamos adsorción en el plano del anillo bencénico (Figura 3.23, 4) y cerca del tetraedro de Zn₄O (Figura 3.23, 1, 2 y 3).

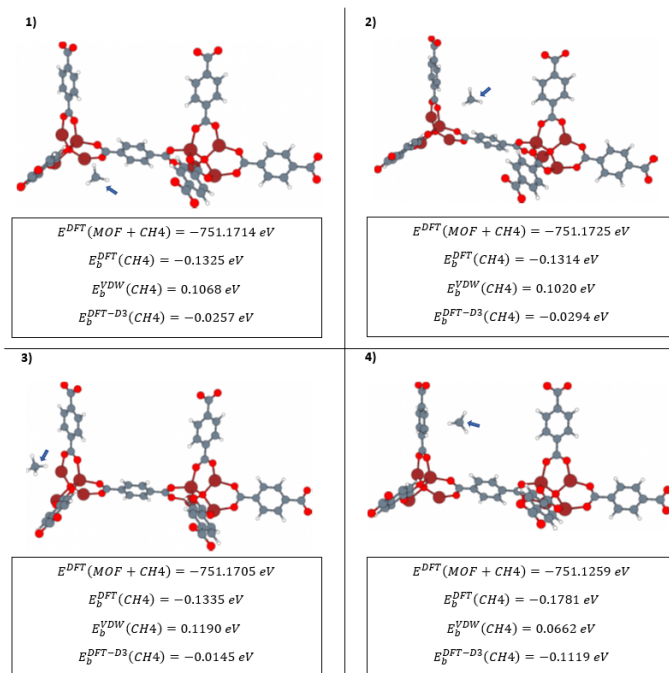


Figura 3.23: Geometrías tras la relajación estructural de diferentes configuraciones iniciales de MOF-5 más CH4 junto con las energías DFT del sistema y energías de unión del CH4.

Como se puede apreciar en la Figura 3.23 las energías de unión DFT y DFT-D3 del CH4 salen negativas. Con lo que concluimos que la especie gaseosa con más tendencia a la adsorción en el MOF-5 es el CO2, especialmente en las zonas del tetraedro de Zn4O.

A continuación vamos a examinar como se comporta el MOF al aproximarle átomos de metales de transición. Para ahorrar espacio en la memoria solo se muestran las geometrías más estables debido a su importancia para futuros apartados, el resto están en el Anexo.

Comenzamos estudiando la adsorción de cobre cerca del tetraedro de Zn4O (Figura 3.24 Anexo; 1, 2 y 3) y cerca del anillo bencénico (Figura 3.24 Anexo, 4 y 5).

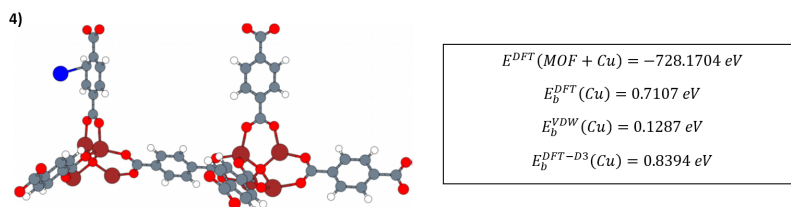


Figura 3.24: Geometría más estable tras la relajación estructural del MOF-5 dopado con Cu, junto con las energías DFT del sistema y energías de unión del Cu. El resto de geometrías están el Anexo en la figura con la misma referencia.

En la Figura 3.24 podemos apreciar que la configuración de mayor energía de unión del Cu es la 4, sobre el anillo bencénico, con $E_b^{DFT-D3}(Cu) = 0.8394 \text{ eV}$. Superando con creces a la mayor obtenida para el CO2.

Proseguimos con el estudio de la adsorción de oro cerca del tetraedro de Zn4O (Figura 3.25

Anexo; 1, 2 y 3) y cerca del anillo bencénico (Figura 3.25 Anexo, 4 y 5).

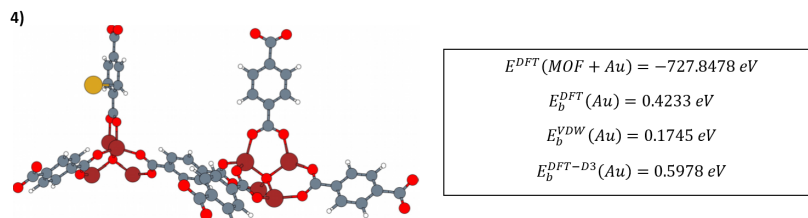


Figura 3.25: Geometría más estable tras la relajación estructural del MOF-5 dopado con Au, junto con las energías DFT del sistema y energías de unión del Au. El resto de geometrías están el Anexo en la figura con la misma referencia.

Tenemos nuevamente que en la Figura 3.25 la configuración con mayor energía de unión del Au es la 4, sobre el anillo bencénico, $E_b^{DFT-D3}(CO_2) = 0.5978 \text{ eV}$. Siendo esta menor que la obtenida para el Cu en la misma configuración, pero mayor que todas las obtenidas para el CO_2 . Se puede apreciar una clara preferencia de los metales de transición a ser adsorbidos por el MOF en vez de por una molécula gaseosa, si comparamos con los resultados obtenidos anteriormente (Figura 3.8). Lo interesante es ver, si al estar unidos al MOF, los metales experimentan una mejoría en la adsorción de gases. Esto lo estudiaremos en la siguiente sección.

Por ser las configuraciones 4, de las Figuras 3.24 y 3.25 del Anexo, las más estables para el cobre y oro; serán estas las usadas en la siguiente sección para el estudio de adsorciones de moléculas gaseosas en MOF-5 dopado con metales de transición.

3.5. Adsorción de gases en MOF-5 dopado con átomos de metales de transición

Vamos a estudiar la adsorción de gases en la geometría más estable obtenida en el apartado anterior para el cobre y para el oro, y analizaremos si se producen mejores adsorciones que en los otros casos estudiados.

Al igual que en la sección anterior, hemos señalado las moléculas gaseosas con una flecha azul para facilitar su identificación.

Para ahorrar espacio en la memoria solo se mostrarán las geometrías más estables para el MOF dopado con oro, el resto están disponibles en el Anexo.

Comenzamos estudiando las adsorciones de CO_2 en el MOF-5 dopado con Cu obteniendo los resultados de la Figura 3.26.

Podemos apreciar en la Figura 3.26 que tenemos energías de unión bastante altas, destacando la geometría 2 con una $E_b^{DFT-D3} = 0.5226 \text{ eV}$. Siendo esta energía superior a la mayor obtenida para el CO_2 en MOF-5 sin dopar (0.4027 eV) y en el Cu2 (0.2885 eV), y a la obtenida en la adsorción de CO_2 en el átomo de Cu (0.1020 eV).

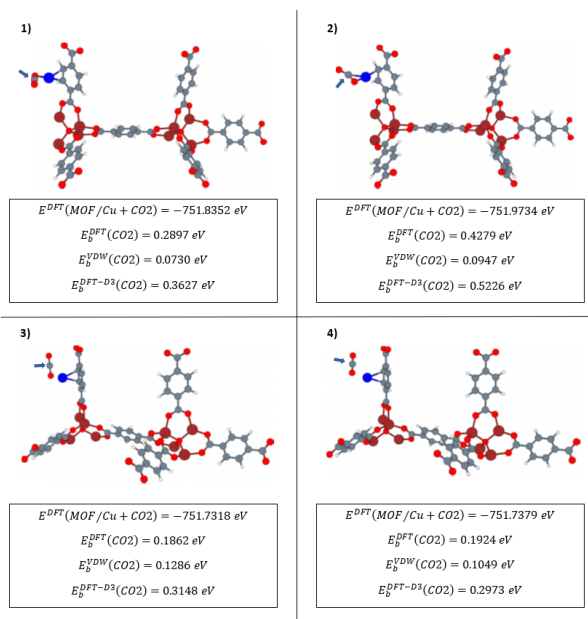


Figura 3.26: Geometrías tras la relajación estructural de diferentes configuraciones iniciales de MOF-5 dopado con Cu al que añadimos CO₂ junto con las energías DFT del sistema y energías de unión del CO₂.

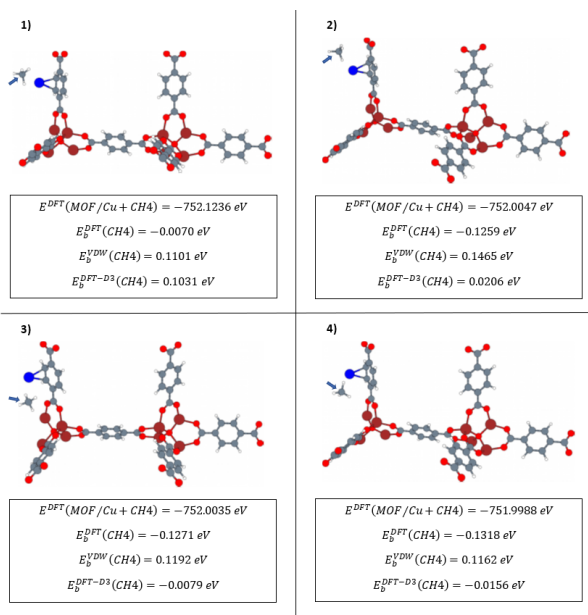


Figura 3.27: Geometrías tras la relajación estructural de diferentes configuraciones iniciales de MOF-5 dopado con Cu al que añadimos CH₄ junto con las energías DFT del sistema y energías de unión del CH₄.

Continuamos estudiando la adsorción de metano en el MOF-5 dopado con Cu obteniendo los resultados de la Figura 3.27.

De la Figura 3.27 deducimos que el MOF dopado con Cu no es favorable para la adsorción de CH₄, ya que todas las energías de unión DFT-D3 obtenidas son muy bajas o negativas.

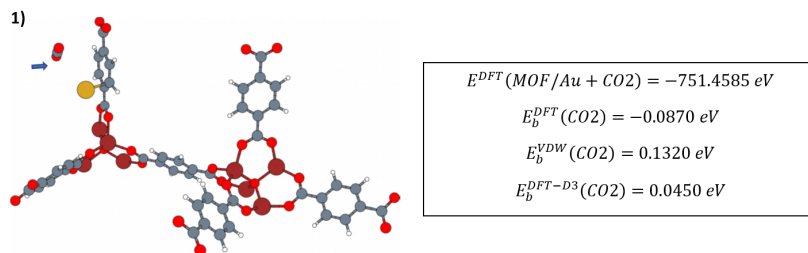


Figura 3.28: Geometría más estable, tras la relajación estructural, del MOF-5 dopado con Au al que añadimos CO2 junto con las energías DFT del sistema y energías de unión del CO2. El resto de geometrías están en el Anexo, en la figura con mismo número.

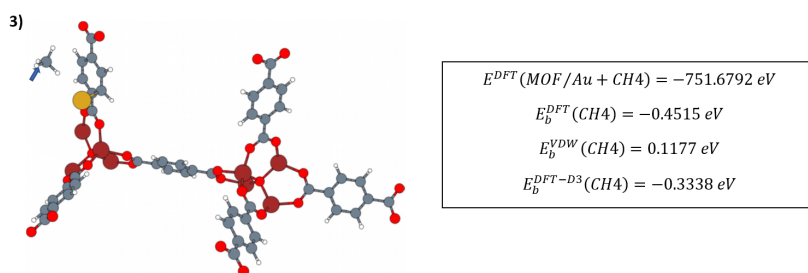


Figura 3.29: Geometría más estable, tras la relajación estructural, del MOF-5 dopado con Au al que añadimos CH4 junto con las energías DFT del sistema y energías de unión del CH4. El resto de geometrías están en el Anexo, en la figura con mismo número.

Para el MOF-5 dopado con oro podemos ver en las Figuras 3.28 y 3.29 del Anexo que no es un sistema favorable para la adsorción de ninguna de las dos especie gaseosas.

Como conclusión, podemos decir que de cobre es un buen metal para dopar el MOF-5 si queremos favorecer la adsorción de CO2, y que el oro nos dificulta la adsorción tanto de CO2 como de CH4.

3.6. Adsorción de gases en MOF-5 interpenetrado

A lo largo de esta sección queremos determinar que moléculas gaseosas son mas propensas a ser adsorbidas dentro de los poros creados en el MOF-5 interpenetrado.

Para facilitar la visualización de la molécula gaseosa dentro de un poro usamos un *software* propio que nos manipule la celda primitiva como se muestra en la Figura 3.30 y así tener una mejor apreciación de los huecos creados por las dos estructuras tridimensionales interpenetradas.

También para facilitar la orientación del lector cuando tomemos imágenes desde diferentes perspectivas siempre estará señalado el origen de la celda primitiva con una flecha verde de forma aproximada y, al igual que en apartados anteriores, las moléculas gaseosas vendrán señaladas con una flecha azul para facilitar su localización.

Vamos a estudiar la adsorción de CO2 y CH4 dentro de los poros del MOF-5 interpenetrado;

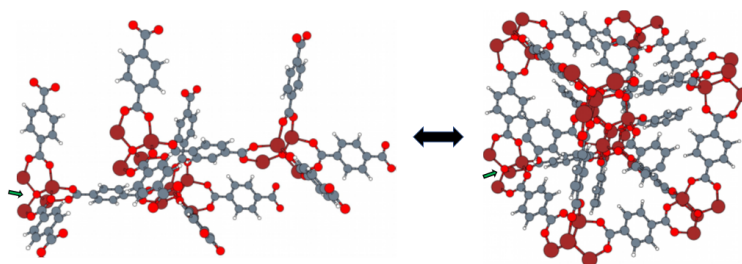


Figura 3.30: Celda primitiva del MOF-5 interpenetrado (izq.) y como pasamos a la celda manipulada (dch.) usando un programa propio. La flecha verde señala el origen de la celda primitiva de manera aproximada

es decir, los huecos que quedan entre las dos estructuras tridimensionales interpenetradas y que podemos apreciar en la Figura 3.31. Estudiaremos solo las adsorciones en los huecos 1, 2, 3 y 4.

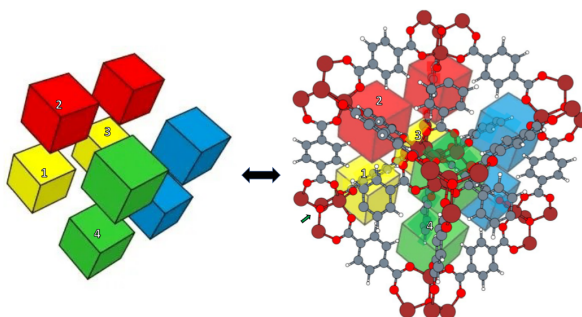


Figura 3.31: Poros que se forman dentro del MOF-5 interpenetrado.

Es importante mencionar que todos los cálculos son realizados con la celda unidad (Figura 3.30, izq.) y no con la manipulada (Figura 3.30, dch.), esta última es solo para ayudarnos con la visualización.

Debido a la necesidad de reducir el número de páginas, se mostrarán solo las geometrías más estables de la adsorción de CO₂ y CH₄ en el MOF-5 interpenetrado. El resto de geometrías están disponibles en el capítulo 3 del Anexo.

En este caso el resultado que más nos interesa son las energías de unión DFT; ya que las correcciones de Van der Waals tendrán valores muy similares entre sí, debido a la alta densidad de átomos cerca de las posiciones estudiadas. Si nos fijamos en las energías de unión DFT veremos en la Figura 3.32 del Anexo que para CO₂ son bajas pero positivas, siendo la mayor la perteneciente al hueco 1 con 0.1781 eV. En cambio si tenemos en cuenta la corrección a la energía, la geometría más estable es el hueco 2 con 0.4272 eV.

En el caso del CH₄, Figura 3.33 del Anexo, vemos que todas las energías de unión DFT son negativas. Siendo la geometría más estable la perteneciente al hueco 3, con una energía de unión de 0.1105 eV.

Por tanto, podemos concluir que el CO₂ tiene mayor tendencia a ocupar los huecos que se forman dentro del MOF-5 interpenetrado.

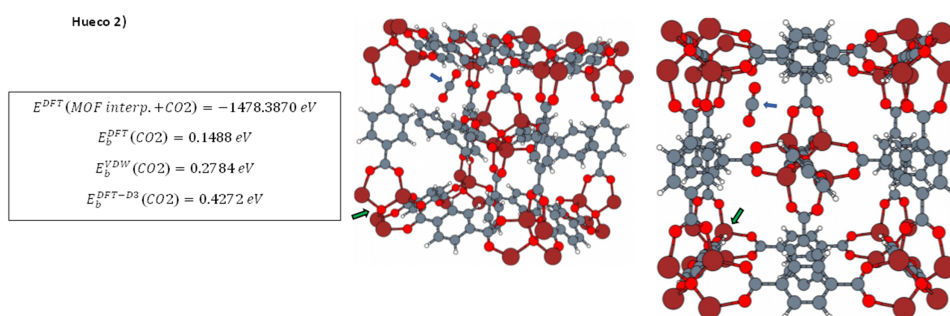


Figura 3.32: Dos perspectivas diferentes, tras la relajación estructural, de la geometría más estable del MOF-5 interpenetrado con una molécula de CO₂ en el hueco 2. Se adjuntan también la correspondiente energía DFT de las geometrías y las energías de unión del CO₂. El resto de geometrías están en el Anexo en la figura con la misma referencia.

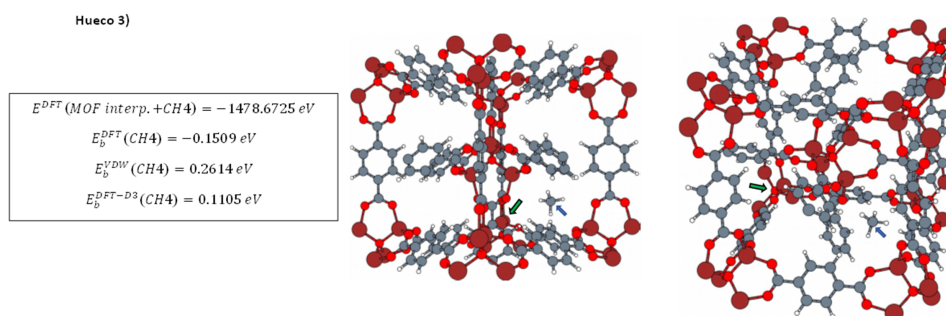


Figura 3.33: Dos perspectivas diferentes, tras la relajación estructural, de geometrías del MOF-5 interpenetrado con una molécula de CH₄ en el hueco 3. Se adjuntan también la correspondiente energía DFT de las geometrías y las energías de unión del CH₄. El resto de geometrías están en el Anexo en la figura con la misma referencia.

Capítulo 4

Conclusiones

A lo largo del estudio hemos visto que las energías de unión a átomos y clústeres metálicos son pequeñas debido al carácter de capa cerrada de las moléculas de CO₂ y CH₄; siendo la más elevada para la adsorción de CO₂ en el clúster de Cu₄ con 0.5232 eV (Figura 3.15). También podemos apreciar que el CO₂ es generalmente más reactivo que el CH₄ al aproximarlos a átomos y clústeres metálicos. Aclaremos que todas las figuras mencionadas en este capítulo hacen referencia a las del Anexo.

Como las energías de unión DFT son pequeñas el efecto de las correcciones a la energía son importantes; especialmente en el caso de CH₄, donde la energía de unión es debida mayoritariamente a las correcciones de Van der Waals.

Hemos visto que la composición del clúster es importante; ya que el cobre ha sido el metal con mayor tendencia a formar enlaces, siendo la plata y el oro muy poco reactivos. El tamaño del clúster metálico también influye en la energía de unión de las especies gaseosas, destacando el clúster de Cu₄ para la adsorción CO₂ (Figura 3.15) y el clúster de Au₄ para la adsorción de CH₄ (Figura 3.20); consiguiendo energías de unión más altas que en el caso de tener uno o dos átomos metálicos.

En el caso del MOF-5 sin dopar hemos obtenido que el CO₂ tiene una interacción muy atractiva con las paredes del MOF-5, prefiriendo la zona cercana al tetraedro de Zn₄O con una energía de unión de 0.4027 eV (Figura 3.22). En cambio para el CH₄ hemos obtenido energías de unión DFT negativas, que ni siquiera las correcciones de Van der Waals han podido compensar debido a la poca densidad de átomos.

A la hora de dopar el MOF-5 con metales hemos comprobado que el sitio preferente de adsorción de los átomos metálicos es sobre el anillo bencénico; teniendo una energía de unión de 0.8394 eV en el caso del cobre (Figura 3.24) y de 0.5978 eV en el caso del oro (Figura 3.25). Por lo tanto, el cobre ha resultado ser el mejor metal para dopar el MOF-5 al tener el enlace más fuerte a la estructura.

Al estudiar la adsorción de gases en el MOF-5 dopado con cobre hemos visto que se produce una activación del benceno; siendo capaz de adsorber el CO₂ con una energía de unión de 0.5226 eV (Figura 3.26). Siendo esta energía de unión mayor que la más estable obtenida en el MOF sin dopar, en el Zn₄O con 0.4027 eV; y bastante mayor que la obtenida para el MOF sin dopar sobre el anillo bencénico con 0.3229 eV (Figura 3.22). Al estar unido el átomo de cobre al MOF

también ha tenido una mejora de su capacidad de adsorción, ya que la energía de unión del CO₂ al átomo de cobre solo era de 0.1020 eV (Figura 3.8).

En cambio, el CH₄ no es muy reactivo en el MOF-5 dopado con cobre, llegando a obtener energías de unión negativas. La mayor energía de unión del metano al MOF dopado con cobre ha sido de 0.1031 eV (Figura 3.27), siendo mayor que las obtenidas en el MOF sin dopar (Figura 3.23) y bastante menor que las obtenidas para el CO₂ en el MOF dopado con cobre (Figura 3.26).

Por tanto; el dopar el MOF con cobre tiene un efecto apreciable sobre la capacidad de adsorción de CO₂, siendo este preferente respecto al metano.

En el caso del MOF dopado con oro hemos obtenido energías de unión muy bajas para el CO₂, incluso negativas (Figura 3.28). Y en el caso del metano todas las energías de unión obtenidas han sido muy negativas (Figura 3.29). Por tanto, el dopar con oro empeora la capacidad de adsorción del MOF-5.

Para el MOF-5 interpenetrado tenemos que la mayor energía de unión para el CO₂ (Figura 3.32) es similar a la mayor obtenida en el MOF-5 sin dopar (Figura 3.22), siendo la primera 0.4272 eV y la segunda 0.4027 eV. Aunque estas energías sean muy similares, si nos fijamos en las energías DFT veremos que, para el MOF-5 sin dopar, la energía de unión DFT (0.2532 eV) es mayor que para el MOF interpenetrado (0.1488 eV). Y en caso de la energía de corrección, vemos que es mayor para el MOF interpenetrado (0.2784 eV) que para el MOF sin dopar (0.1495 eV). Por tanto, el CO₂ interactúa químicamente peor con las paredes del MOF interpenetrado; pero se ve compensado con la interacción de Van der Waals, mayor debido al aumento de la densidad de átomos cerca del CO₂. La adsorción de CO₂ en el MOF dopado con cobre sigue siendo la más estable.

El metano dentro del MOF-5 interpenetrado (Figura 3.33) tiene una energía de unión más alta que para el MOF sin dopar (Figura 3.23); siendo la primera de 0.1105 eV y la segunda de -0.0145 eV. Si comparamos las energías de unión DFT veremos que son similares, -0.1509 eV para el interpenetrado y -0.1335 eV para el MOF sin dopar; el factor determinante es la energía de corrección, siendo mayor en el interpenetrado (0.2614 eV) que en el MOF sin dopar (0.1190 eV) debido a la mayor densidad de átomos cerca del CH₄. La energía de unión del CH₄ al MOF interpenetrado es bastante más baja que la del CO₂, por lo que el CO₂ tendrá más tendencia a ser adsorbido.

En resumen, dopar el MOF-5 con cobre aumenta notablemente la capacidad de adsorción de CO₂ pero al interpenetrarlo no hay una mejoría. Lo que conseguimos al interpenetrarlo es mejorar la capacidad de adsorber CH₄, pero sigue siendo el CO₂ el que tendrá más tendencia a adsorberse.

Con esto quedan fijadas unas bases para una futura investigación; en la que se puede estudiar el MOF-5 dopado con átomos de cobre y oro a la vez, para ver si mejora las propiedades de adsorción de CO₂ y dificulta más las de CH₄. También puede ser interesante estudiar la difusión de estos gases dentro del MOF-5 interpenetrado, porque aunque puedan adsorberse en los huecos es posible que un tipo de molécula no pueda pasar de un hueco a otro. Esto último consiste en el estudio de barreras de energía y el programa GPAW incorpora funcionalidades para hacerlo.

Bibliografía

- [1] Mon, M. et al. (2018). *Metal-organic framework technologies for water remediation: towards a sustainable ecosystem*. Journal of materials chemistry A, 6(12), 4912-4947.
- [2] Soriano-Giles, G. et al. (2022). *Metal organic frameworks (MOFS) as non-viral carriers for DNA and RNA delivery: a review*. Reviews in Inorganic Chemistry.
- [3] Cabria, I., Lopez, M. J., & Alonso, J. A. (2008). *Shape of the hydrogen adsorption regions of MOF-5 and its impact on the hydrogen storage capacity*. Physical Review B, 78(20), 205432.
- [4] Lin, R. B., Xiang, S., Zhou, W., & Chen, B. (2020). *Microporous metal-organic framework materials for gas separation*. Chem, 6(2), 337-363
- [5] Large, L. N., & Bicknell, R. W. (1967). *Ion-implantation doping of semiconductors*. Journal of Materials Science, 2(6), 589-609.
- [6] Burke, K. (2012). *Perspective on density functional theory*. The Journal of chemical physics, 136(15), 150901.
- [7] Ashok, J., Subrahmanyam, M., & Venugopal, A. (2008). *Hydrotalcite structure derived Ni-Cu-Al catalysts for the production of H₂ by CH₄ decomposition*. International journal of hydrogen energy, 33(11), 2704-2713.
- [8] Maldonado, R. et al. (2014). *Selección y diseño de un esquema de separación CH₄-CO₂ de una corriente de biogás*. Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela, 29(1), 115-126.
- [9] CO₂ supercrítico:
<https://www.ucm.es/otri/complutransfer-extraccion-mediante-co2-supercritico>, 4-10-2022.
- [10] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., & Laloe, F. (1986). *Quantum Mechanics, Volume 1*. Quantum Mechanics, 1, 898.
- [11] Moss, R. (2012). *Advanced molecular quantum mechanics: an introduction to relativistic quantum mechanics and the quantum theory of radiation*. Springer Science & Business Media.

- [12] Born, M., & Heisenberg, W. (1985). *Zur quantentheorie der molekeln*. In Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten (pp. 216-246). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [13] Feynman, R. P. (1939). *Forces in molecules*. Physical review, 56(4), 340.
- [14] Teoremas de Hohenberg-Kohn, <https://web.ua.es/cuantica/docencia/CCEM/teoria/node28.html>, 16-09-2022.
- [15] Funcional de intercambio-correlación, <https://web.ua.es/cuantica/docencia/CCEM/teoria/node30.html>, 16-09-2022.
- [16] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 140(4A), A1133.
- [17] Parr, R. G. (1980). *Density functional theory of atoms and molecules*. In Horizons of quantum chemistry (pp. 5-15). Springer, Dordrecht.
- [18] Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). *Ground state of the electron gas by a stochastic method*. Physical review letters, 45(7), 566.
- [19] Gell-Mann, M., & Brueckner, K. A. (1957). *Correlation energy of an electron gas at high density*. Physical Review, 106(2), 364.
- [20] Becke, A. D. (2014). *Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics*. The Journal of chemical physics, 140(18), 18A301.
- [21] Perdew, J. P., et al. (1992). *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. Physical review B, 46(11), 6671.
- [22] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 77(18), 3865.
- [23] Heine, V. (1970). *The pseudopotential concept*. Solid state physics, 24, 1-36.
- [24] Pickett, W. E. (1989). *Pseudopotential methods in condensed matter applications*. Computer Physics Reports, 9(3), 115-197.
- [25] Blöchl, P. E. (1994). *Projector augmented-wave method*. Physical review B, 50(24), 17953.
- [26] Vanin, M. (2008). *Projector augmented wave calculations with localized atomic orbitals*. Master Thesis. Center for Atomic-Scale Materials Design. Department of Physics. Technical University of Denmark.
- [27] Enkovaara, J., et al. (2010). *Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method*. Journal of physics: Condensed matter, 22(25), 253202.

- [28] Sholl, D. S., & Steckel, J. A. (2011). *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons.
- [29] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*. *The Journal of chemical physics*, 132(15), 154104.
- [30] Goerigk, L. (2017). *A comprehensive overview of the DFT-D3 London-dispersion correction*. *Non-covalent interactions in quantum chemistry and physics*, 195-219.
- [31] GPAW: <https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/>, 11-10-2022.
- [32] ASE: <https://wiki.fysik.dtu.dk/ase/>, 11-10-2022.
- [33] Kittel, C., & McEuen, P. (2018). *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons.
- [34] Xmakemol: <https://www.nongnu.org/xmakemol/>, 12-10-2022.
- [35] Programa DFT-D3:
<https://www.chemie.uni-bonn.de/pctc/mulliken-center/software/dft-d3/get-the-current-version-of-dft-d3>, 12-10-2022.