

## Estudio computacional cuanto-mecánico de la interacción del hidrógeno molecular [H<sub>2</sub>] con el ZnO<sub>4</sub>(1,4-bencenodicarboxilato)<sub>3</sub> [MOF-5]

F. Javier Torres<sup>1\*</sup>, Matteo Ferrabone<sup>2</sup>, Francesco Napoli<sup>2</sup>, Bartolomeo Civalleri<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Colegio de Ciencias e Ingeniería - El Politécnico, Universidad San Francisco de Quito.  
Diego de Robles y Vía Interoceánica, Quito, Ecuador*

<sup>2</sup>*Dipartimento di Chimica IFM and NIS Centre of Excellence, Università di Torino,  
Via P. Giuria 7, 10125 Torino, Italy*

\*Autor principal/Corresponding author, e-mail: jtorres@usfq.edu.ec

Editado por/Edited by: C. Zambrano, Ph.D.

Recibido/Received: 01/09/2010. Aceptado/Accepted: 01/19/2010.

Publicado en línea/Published on Web: 05/21/2010. Impreso/Printed: 06/01/2010.

### Abstract

The potential of ZnO<sub>4</sub>(1,4-bencenodicarboxilato)<sub>3</sub> [MOF-5] as media for adsorptive hydrogen storage is studied by means of quantum-mechanical calculations of the binding energy of H<sub>2</sub> molecules adsorbed on different sites of the MOF-5 crystalline structure. In a first stage of the study, the binding energy is computed in periodic models with the B3LYP functional as level of theory, together with a localized Gaussian type basis set for the wavefunction expansion. Subsequently, the computed binding energies are refined by including the contribution of the dispersive forces, which are estimated at the MP2 level in molecular models cut off from the periodic structure as established within the P-ONIAM approach.

**Keywords.** *Ab Initio* calculations, periodic models, H<sub>2</sub> storage, dispersive forces.

### Resumen

El potencial del ZnO<sub>4</sub>(1,4-bencenodicarboxilato)<sub>3</sub> [MOF-5] para almacenar hidrógeno vía adsorción es evaluado a través de cálculos cuanto-mecánicos de la energía de interacción entre moléculas de H<sub>2</sub> y diferentes sitios de la estructura cristalina de este material. En una primera fase del estudio, la energía de interacción es calculada en modelos periódicos usando el funcional B3LYP como nivel de teoría junto con un set de funciones base localizadas de tipo Gaussiano que es usado para expandir la función de onda del sistema. Posteriormente, con el objetivo de obtener resultados que describan mejor el proceso, se incluye a los valores calculados la contribución de las fuerzas de dispersión mediante el método P-ONIAM usando cálculos MP2 en modelos moleculares extraídos de la estructura cristalina.

**Palabras Clave.** Cálculos *Ab Initio*, modelos periódicos, almacenamiento de H<sub>2</sub>, fuerzas de dispersión.

### Introducción

Es inminente el hecho de que en un futuro cercano la humanidad enfrentará una crisis energética mundial debido a dos factores: (i) el constante incremento de la demanda global de energía, el cual hoy en día alcanza los  $5.08 \times 10^{17}$  BTU y que se cree incrementará aproximadamente en un 33.5 % en los siguientes 20 años [1] y (ii) la constante disminución de las reservas de petróleo y gas natural, las mismas que se estima durarán 43 y 61 años, respectivamente, si estos recursos se siguen consumiendo al ritmo actual [1]. Por esta razón, resulta indispensable el desarrollo de las que se denominan Energías Alternativas [2], las cuales tendrían como objetivo reemplazar el uso de los combustibles fósiles en

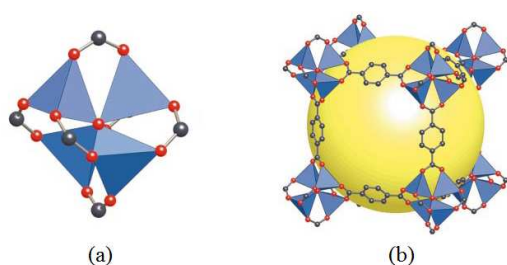
las actividades cotidianas e industriales de la humanidad. Una de las propuestas que se cree que podría ser aplicable es la de basar la economía mundial en el uso del H<sub>2</sub> como vector energético [3]. Sin embargo, la implementación efectiva de esta idea está siendo frenada, principalmente, por los retos tecnológicos que implica el almacenamiento de hidrógeno, el cual en condiciones estándar de presión y temperatura es un gas muy poco comprimible [4]. Debido a esto, la búsqueda de métodos eficientes para almacenar hidrógeno se ha convertido en un tema de gran interés científico en los últimos años [5]. De los diferentes métodos que se han propuesto [6], se piensa que la adsorción de moléculas de H<sub>2</sub> en materiales microporosos podría ser la solución, pero

ISSN 1390-5384



hasta el momento no se han podido encontrar materiales que permitan adsorber y liberar cantidades significativas de  $H_2$  en tiempos cortos y en condiciones de operación adecuadas (i.e., presión y temperatura) para la maquinaria y los vehículos que se usan en la actualidad. Con respecto a esto, se ha estimado que la energía de interacción que debe existir entre el  $H_2$  y un material debe ser mayor a 15 kJ/mol a presión y temperatura estándar para lograr condiciones óptimas de almacenamiento [7].

En el presente artículo, se presenta el estudio teórico cuanto-mecánico de la interacción de moléculas de hidrógeno con los diferentes sitios de adsorción de la estructura cristalina del  $ZnO_4(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_3$ , mejor conocido como MOF-5, con el objetivo de evaluar el potencial de este material para almacenar  $H_2$ .



**Figura 1:** Unidad inorgánica  $Zn_4O(CO_2)_6$  del MOF-5 (a) y su estructura tridimensional (b) que resulta de la unión de de ocho unidades  $Zn_4O(CO_2)_6$  mediante ligandos dicarboxilato. Las esferas de color rojo y negro representan átomos de oxígeno y carbono, respectivamente. Las formas de color azul representan poliedros formados por Zn y O.

## Metodología

### Modelos y Métodos

MOF-5 es uno de los compuestos más representativos de una nueva clase de materiales sintéticos denominados *Metal Organic Frameworks* (i.e., MOFs) [8], los cuales están formados por unidades inorgánicas que se unen por medio de ligandos orgánicos para dar paso a una estructura tridimensional con cavidades bien definidas. En el caso específico del MOF-5, las unidades inorgánicas son *clusters* formados por cuatro tetraedros  $ZnO_4$  que comparten un mismo átomo de oxígeno como vértice y que están unidos por medio de seis grupos  $CO_2$  (ver Figura 1a). Las unidades  $Zn_4O(CO_2)_6$  resultantes están enlazadas en las tres direcciones espaciales a través de moléculas de benceno para producir una celda cúbica con un gran espacio disponible en su interior como se observa en la Figura 1b.

El modelo del cristal MOF-5 para los cálculos periódicos fue construido en base a datos de difracción de neutrones de este material obtenidos a 3.5 K [9]. Según los datos de difracción, el MOF-5 cristaliza en una estructura que contiene dos unidades  $ZnO_4(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_3$  y que pertenece al grupo espacial  $Fm\bar{3}m$

[10]. Debido a la alta simetría del grupo espacial la celda unitaria del MOF-5 se describe completamente definiendo un solo parámetro de celda (i.e.,  $a$ ) y la posición relativa a los vectores de celda de siete átomos irreducibles (i.e., 1 átomo de zinc, 3 átomos de carbono, 2 átomos de oxígeno y 1 átomo de hidrógeno). Producto de la aplicación de los 48 operadores de simetría del grupo  $Fm\bar{3}m$  los siete átomos irreducibles generan un total de 106 átomos confinados en la celda unitaria.

Como paso inicial de los cálculos se realizó la optimización de la geometría del MOF-5 con respecto a las coordenadas fraccionarias de los átomos irreducibles y del parámetro de celda. Los cálculos de optimización del cristal, así como los cálculos posteriores de energía, fueron realizados con el programa CRYSTAL06 [11] usando el funcional B3LYP [12] como nivel de teoría DFT (i.e., teoría del funcional de la densidad). Las funciones base adoptadas para generar la función de onda del sistema fueron de tipo Gaussiano con las siguientes contracciones: 8-4111-41G(f), 8-411G(d), 6-31G(d) y 31G(p) para los átomos de Zn, O, C e H, respectivamente. Condiciones de cálculo más severas que las definidas por defecto en CRYSTAL06 fueron empleadas para los cálculos del MOF-5 con el fin de obtener una descripción muy precisa de la función de onda del sistema. Por ejemplo, la condición para la convergencia del *Self Consistent Field*, (i.e., SCF) fue modificada a  $10^{-10}$  Hartree y la red para integración numérica de los términos de intercambio-correlación del Hamiltoniano fue definida con 75 puntos radiales y 434 puntos angulares. Además, la red de puntos  $\mathbf{k}$  en el espacio recíproco fue generada con un factor de shrinking [11] igual a 3, el que resulta en un total de 4 puntos  $\mathbf{k}$  en la primera zona de Brillouin.

Para el estudio de la interacción del  $H_2$  con el MOF-5, tres posibles sitios de absorción en el cristal previamente optimizado fueron considerados [13]: dos en la parte inorgánica denominados  $\alpha$  y  $\beta$ , y uno en el ligando orgánico denominado  $\delta$  (ver Figura 2).  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\delta$  fueron estudiados por separado, añadiendo moléculas de  $H_2$  con dos posibles orientaciones: perpendicular o paralela con respecto al plano que forman los átomos de cada sitio. Para cada caso se consideró la concentración máxima de hidrógeno, es decir que para  $\alpha$  y  $\beta$  fueron añadidas un total de ocho moléculas de  $H_2$  por celda unitaria debido a que existen cuatro de estos sitios en cada uno de los dos *clusters* inorgánicos que forman la estructura del MOF-5. Por otra parte, doce moléculas de  $H_2$  fueron añadidas al estudiar el sitio de absorción  $\delta$ , una sobre cada cara de los seis anillos bencénicos de la celda del MOF-5. Es importante mencionar que la estructura del sistema  $H_2$ /MOF-5 no fue optimizada nuevamente debido a que la ubicación de los átomos de hidrógeno en estos complejos provoca que se reduzca considerablemente la simetría del sistema, hecho que resulta en un notable incremento del costo de cálculo de la energía y su gradiente con respecto a la posición de los átomos, las mismas que son necesarias para el proceso de opti-

mización [14]. Por esta razón, la distancia óptima entre las moléculas de  $H_2$  y los sitios de adsorción ( $d_{S-H_2}$ ) fue determinada mediante el cálculo de la energía de interacción ( $EI$ ) a diferentes valores de  $d_{S-H_2}$ , la misma que fue variada entre 2.50 Å y 4.00 Å. Con respecto al parámetro  $d_{S-H_2}$ , es importante indicar que su definición depende del sitio de adsorción y de la orientación de la molécula de  $H_2$  adsorbida. Para los sitios  $\alpha$  y  $\beta$  los puntos de referencia son el átomo de oxígeno central y el átomo de zinc tetracoordinado, respectivamente (ver Figura 2.), mientras que para el sitio  $\delta$  el punto de referencia corresponde al centro de masas del anillo bencénico.  $d_{S-H_2}$  se mide desde estos puntos de referencia hasta el átomo de H más cercano en el caso en el que la molécula se adsorbe con orientación perpendicular; y hasta el centro de masas de la molécula de  $H_2$  en el caso en el que la orientación de adsorción es paralela.

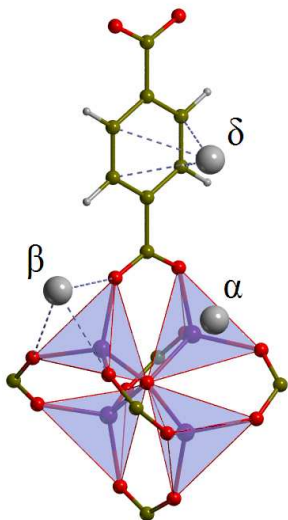


Figura 2: Sitios de adsorción del MOF-5.  $\alpha$  se localiza sobre las caras de la unidad inorgánica en una posición equidistante de los tres grupos carboxílicos.  $\beta$  se localiza sobre una de las caras del tetraedro  $ZnO_4$  y  $\delta$  se localiza sobre el centro de masas del anillo bencénico.

Los valores de  $EI$  a diferentes distancias  $d_{S-H_2}$  fueron calculados de acuerdo a la siguiente expresión [15]:

$$EI = xE_{H_2} + E_{MOF-5} + E_{xH_2/MOF-5} \quad (1)$$

donde los dos primeros términos corresponden a la energía de la molécula de  $H_2$  y del cristal MOF-5, respectivamente; el tercer término es la energía del sistema  $H_2/MOF-5$  que depende únicamente de  $d_{S-H_2}$  y  $x$  es el número de moléculas adsorbidas. La  $EI$  obtenida con la Ecn. 1 fue corregida posteriormente restando al valor de  $E_{xH_2/MOF-5}$  resultante el error debido a la superposición de funciones base (ESFB) [16], para lo cual se usó el método Boys-Bernardi [17]. La energía de interacción corregida será referida como  $EI^c$ , en lo posterior.

Se sabe que al nivel DFT no se pueden describir de forma adecuada las fuerzas de dispersión [18], las cuales

son importantes en complejos débilmente enlazados como en el presente caso. Por esta razón, los valores de la  $EI^c$  para cada caso fueron refinados usando el método P-ONIOM [19, 20], el mismo que ha dado excelentes resultados en estudios teóricos de la interacción del  $H_2$  con la zeolita chabazita [21, 22, 23, 24]. En el método P-ONIOM el sistema  $H_2/MOF-5$  es dividido en dos subsistemas que son tratados a diferentes niveles de teoría (i.e., *ALTO* y *BAJO*). Los subsistemas se denominan: (i) *sistema real* el cual es la estructura periódica y (ii) *sistema modelo* que es una porción del *sistema real*, la cual contiene la parte del cristal que es relevante para el estudio de la interacción. Los *sistemas modelo* empleados para el presente estudio se pueden observar en la Figura 3, en donde se aprecia que los modelos moleculares fueron saturados con átomos de hidrógeno terminales que sustituyen a los enlaces covalentes que fueron cortados. La definición de la energía de interacción P-ONIOM ( $EI^{ONIOM}$ ) es:

$$EI^{ONIOM} = EI_{[BAJO,REAL]}^c + EI_{[ALTO,MODELO]}^c - EI_{[BAJO,MODELO]}^c \quad (2)$$

donde  $EI_{[ALTO,MODELO]}^c$ ,  $EI_{[BAJO,REAL]}^c$  y  $EI_{[BAJO,MODELO]}^c$  corresponden a las energías de interacción calculadas con la Ecn. 1 en el sistema modelo con el nivel *ALTO* de teoría y en ambos sistemas real y modelo con el nivel de teoría *BAJO*. El superíndice *c* indica que las energías corresponden a valores corregidos con respecto al ESFB. En el presente estudio teórico el nivel *BAJO* de teoría corresponde al funcional B3LYP junto con las funciones base descritas al inicio de esta Sección, mientras que el nivel *ALTO* de teoría corresponde al método Moller-Plesset truncado al segundo orden (MP2) [25, 26, 27] junto con las funciones base aug-cc-pVDZ para los átomos de carbono, oxígeno e hidrógeno y las funciones base VDZp para el átomo de zinc. Es importante mencionar que la combinación del método MP2 con funciones base de gran flexibilidad permite una buena descripción de la correlación dinámica de los electrones causante de las fuerzas de dispersión en los sistemas multielectrónicos [26]. Los cálculos en el sistema modelo con los niveles de teoría *ALTO* y *BAJO* fueron realizados con el programa MOLPRO [28], el cual permite realizar cálculos MP2 exactos y de forma eficiente en modelos moleculares.

## Resultados y Discusión

### Resultados estructurales

Los principales parámetros estructurales obtenidos después de la optimización del MOF-5 a nivel B3LYP son reportados en la Tabla 1 junto con datos experimentales para su comparación. Como se puede observar el acuerdo entre los datos experimentales y calculados es excelente. Las diferencias más notables se observan en las longitudes de enlace, las cuales en el cálculo computacional resultan sobrestimadas, lo que a su vez causa

Parametro	Calc.	Exp.	% $\Delta$
<b>Celda</b>			
<i>a</i>	26.088	25.909	0.7
V	$17.76 \times 10^3$	$17.39 \times 10^3$	2.1
$\rho$	0.571	0.577	-1.0
<b>Enlaces</b>			
O1-Zn	1.972	1.968	0.2
Zn-O2	1.961	1.947	0.7
O2-C1	1.270	1.254	1.3
C1-C2	1.499	1.515	-1.1
C2-C3	1.402	1.381	1.5
C3-C4	1.392	1.381	0.8
C3-H	1.084	1.108	-2.2
<b>Ángulos</b>			
Zn-O2-C1	131.7	130.7	0.8
O2-C1-O2	125.2	127.2	-1.6
O2-C1-C2	117.4	116.4	0.9
C1-C2-C3	120.1	120.1	0.0
C2-C3-H	119.2	119.5	-0.3

**Tabla 1:** Datos geométricos calculados y experimentales del MOF-5. El parámetro de celda (*a*) y la distancia de los enlaces están expresados en Å, la densidad ( $\rho$ ) en g/cm<sup>3</sup>, el volumen (V) en Å<sup>3</sup> y los ángulos en grados. Vea la Figura 4 para identificar los átomos referidos en la Tabla. a Datos experimentales tomados de Ref. [9]

que el parámetro de celda (*a*) obtenido en el cálculo sea ligeramente mayor al experimental.

Un análisis más detenido de los datos reportados en la Tabla 1 permite observar que el enlace Zn-O1 es mayor que el enlace Zn-O2 tanto en la estructura calculada como en la experimental (ver la Figura 4 para identificar estos átomos). Esta diferencia puede ser explicada considerando que los dos átomos de oxígeno están rodeados por un entorno químico diferente. El átomo O1 se encuentra interactuando con cuatro átomos de zinc a diferencia del átomo O2 el cual pertenece a los grupos carboxílicos del ligando orgánico. Debido a esto se puede sugerir que el primero de estos dos átomos se comporta de forma similar a los átomos de oxígeno en la fase Wurtzita del óxido de zinc puro (ZnO), en el cual los enlaces Zn-O tienen una longitud aproximada de 1.99 [29], muy cercana a los valores teórico y experimental del enlace Zn-O1 en el MOF-5 (ver Tabla 1). Evidencia más clara de la similitud entre el O1 del MOF-5 y los átomos de oxígeno del ZnO proviene de una reciente publicación [30] en la cual se comparan los mapas de deformación de densidad de carga de ambos materiales. En ese estudio se observó que la coordinación del oxígeno central de la unidad inorgánica del MOF-5 es igual a aquella de los átomos de oxígeno en el ZnO. Adicionalmente, el análisis de las cargas efectivas de Born en ese mismo trabajo [30] ha confirmado que O1 (-1.85 u.a.) es más negativo que O2 (-1.40 u.a.) pero es comparable a los átomos de oxígeno (-2.08 u.a.) en los polimorfos del ZnO.

Con respecto a la unidad orgánica, se observó que la longitud de los enlaces y los ángulos entre ellos se encuentran en el rango de los valores típicos del ligando bencenodicarboxilato.

$d_{S-H_2}$	$EI^c$	$d_{S-H_2}$	$EI^c$
2.50	-26.3	3.30	-8.0
2.60	-24.5	3.40	-6.4
2.70	-20.3	3.50	-5.6
2.80	-16.3	3.60	-5.1
2.90	-14.1	3.70	-5.0
3.00	-12.8	3.80	-4.2
3.10	-10.1	3.90	-3.5
3.20	-9.1	4.00	-2.9

**Tabla 2:** Energías de interacción obtenidas a nivel B3LYP a diferentes distancias  $d_{S-H_2}$  de la molécula de H<sub>2</sub> adsorbida con orientación paralela en el sitio  $\alpha$  del MOF-5. Los datos de la energía de interacción corresponden a valores libres del ESFB. Las distancias están expresadas en Å y las energías en kJ/mol.

### Interacción del H<sub>2</sub> con los sitios $\alpha$ y $\beta$

Como ya se había comentado el proceso de adsorción del H<sub>2</sub> en los sitios  $\alpha$  y  $\beta$  fue estudiado mediante el cálculo de la energía de interacción en diferentes geometrías del sistema H<sub>2</sub>/MOF-5 que se obtienen variando únicamente el parámetro  $d_{S-H_2}$  (i.e., distancia entre la molécula de H<sub>2</sub> y el sitio de adsorción, ver la Sección Modelos y Métodos) mientras que los otros grados de libertad se mantienen fijos. Esta simplificación en el análisis se justifica considerando que la formación de los complejos obedece a una interacción débil la cual no produce cambios estructurales en el adsorbente ni en el adsorbato. Se debe también mencionar que la validez de esta simplificación se ha demostrado en el estudio teórico de la interacción del H<sub>2</sub> con los centros polarizantes de la zeolita chabazita intercambiada con metales [21, 22, 23] en donde se ha observado que los cambios en la distancia H-H de las moléculas adsorbidas es alrededor de 3 milésimas de Å. Debido a las características semi-iónicas del cluster inorgánico que forma el MOF-5, se espera que esta unidad posea importantes fuerzas electrostáticas. Por esta razón se consideró razonable asumir que la interacción del H<sub>2</sub> con los sitios  $\alpha$  y  $\beta$  se pueda describir de forma adecuada con métodos DFT. No obstante, las energías de interacción  $EI^c$  obtenidas al nivel B3LYP en los modelos periódicos resultaron ser negativas para todos los valores considerados del parámetro  $d_{S-H_2}$ , lo cual indica que la interacción es siempre repulsiva. Esto se observa en la Tabla 2, en la cual los datos calculados para las moléculas de H<sub>2</sub> adsorbidas en el sitio  $\alpha$  son reportados. Estos resultados no concuerdan con las observaciones experimentales de Spencer et. al., [31] quien determinó mediante espectroscopía de dispersión inelástica de neutrones que el sitio más fuerte de adsorción de H<sub>2</sub> en el MOF-5 es justamente el sitio  $\alpha$ , lo cual indica que la naturaleza real de la interacción entre el hidrógeno molecular y el MOF-5 no obedece a efectos electrostáticos como ha sido sugerido por varios autores [32, 33, 34] al proponer que los fenómenos de adsorción en este material ocurren principalmente vía fuerzas de van der Waals. Como ya se ha indicado, este tipo de fuerzas no se pueden describir correctamente con los funcionales DFT actuales, por lo que las  $EI^c$  obtenidas a nivel B3LYP debieron ser refinadas al nivel MP2 (usando el método P-ONIOM) para

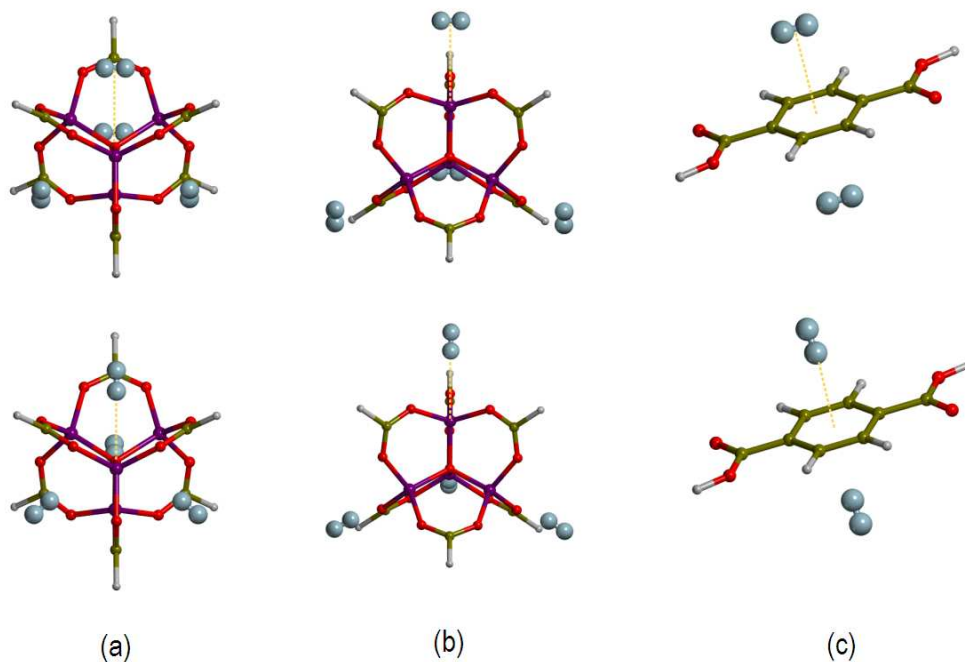


Figura 3: Sistemas modelo usados para los cálculos P-ONIOM de la molécula de  $H_2$  adsorbida con orientación paralela (arriba) y perpendicular (abajo) sobre los sitios  $\alpha$  (a),  $\beta$  (b) y  $\delta$  (c) del MOF-5. Los átomos de zinc, carbono y oxígeno son representados con esferas de color magenta, café y rojo, respectivamente. Los átomos de la molécula de hidrógeno se representan con esferas de color celeste.

obtener valores más exactos. Los valores de  $EI^{ONIOM}$  calculados usando los sistemas modelo de las Figura 3 mostraron un notable incremento en las energías de interacción del  $H_2$  con el sitio  $\alpha$  pero no con el sitio  $\beta$ , lo que indica que el sitio principal de adsorción de la unidad inorgánica del MOF-5 es  $\alpha$  en buen acuerdo con los resultados experimentales de Spencer et. al. [31] Como es reportado en la Tabla 3 valor  $EI^{ONIOM}$  para la interacción del  $H_2$  con el sitio  $\alpha$  es de 3.8 kJ/mol y 2.1 kJ/mol para las orientaciones de adsorción paralela y perpendicular, respectivamente. Mientras que la distancia  $d_{S-H_2}$  a la cual se obtienen estos valores de interacción es de 3.8 Å para ambas orientaciones. El hecho de que la interacción más fuerte se obtenga en el complejo de orientación paralela se debe probablemente a la naturaleza cuadrupolar de la molécula de hidrógeno la cual produce que esta se oriente de tal forma que sus lóbulos negativos queden expuestos hacia el potencial positivo de la copa molecular correspondiente al sitio  $\alpha$ . A diferencia del sitio  $\alpha$ , los datos en la Tabla 3 muestran que en el caso de la adsorción de  $H_2$  en el sitio  $\beta$  la formación de complejos con orientación perpendicular es preferida aunque con una pequeña diferencia de energía (i.e., 0.9 kJ/mol contra 0.4 kJ/mol). Despreciando el hecho de que una diferencia de energías de 0.5 kJ/mol se encuentra dentro del error de los métodos DFT, se puede mencionar que la preferencia por la formación de complejos con orientación perpendicular en el sitio  $\beta$  está asociada a las características estructurales de esta zona de la unidad inorgánica del MOF-5. El sitio de adsorción  $\beta$  esta rodeado por tres ligandos orgánicos dispuestos de tal forma que sus átomos de hidrógeno del anillo aromático apuntan en dirección del átomo de zinc

central del tetraedro (ver Figura 2), lo que provoca que la molécula de  $H_2$  pueda acceder a este sitio solamente si se encuentra orientada de forma perpendicular con respecto al plano de los átomos de oxígeno enlazados al zinc. Es importante mencionar que estos efectos estéricos no se encuentran presentes en el sistema modelo del sitio  $\beta$  empleado para el método P-ONIOM (ver Figura 3), lo que puede ser una fuente de errores en el cálculo de las energías de interacción ONIOM de este sitio.

Sitio de Adsorción	Orientación	$d_{S-H_2}$	$EI^c$	$EI^{ONIOM}$
$\alpha$		3.8	-4.2	3.8
	⊥	3.9	-4.1	2.1
$\beta$		3.7	-2.7	0.4
	⊥	3.7	-1.1	0.9
$\delta$		3.1	-4.1	3.2
	⊥	2.8	-2.2	4.2

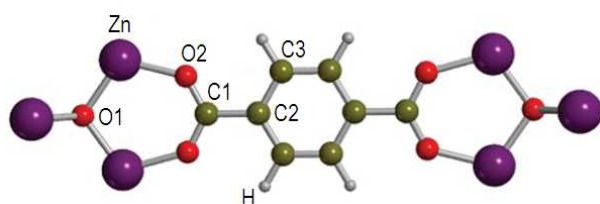
Tabla 3: Energías de interacción B3LYP libres del ESFB ( $EI^c$ ) y ONIOM ( $EI^{ONIOM}$ ) para la molécula de  $H_2$  adsorbida a una distancia  $d_{S-H_2}$  sobre los sitios  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\delta$  del MOF-5. Las distancias están expresadas en Å y las energías en kJ/mol.

#### Interacción del $H_2$ con el sitio $\delta$

La interacción del  $H_2$  con el sitio  $\delta$  que está ubicado sobre el anillo aromático de los ligandos orgánicos fue estudiada siguiendo el mismo procedimiento empleado para los sitios  $\alpha$  y  $\beta$ ; es decir que la energía de interacción  $EI^c$  fue calculada considerando diferentes valores del parámetro  $d_{S-H_2}$ . Las principales fuerzas presentes en el ligando orgánico del MOF-5 son las de dispersión por lo que se espera de antemano que a nivel B3LYP la descripción de la adsorción del  $H_2$  en el sitio



$\delta$  sea pobre. Una mejor descripción del proceso se llevó a cabo usando el método P-ONIOM para el cual se emplearon los modelos moleculares ilustrados en la Figura 3 como *sistemas modelo*. Como se encuentra reportado en la Tabla 3, las energías de interacción ONIOM calculadas en los complejos de orientación paralela y perpendicular son 3.2. y 4.2 kJ/mol, respectivamente, mientras que las distancias  $d_{S-H_2}$  a las cuales se obtienen estos valores son cercanas a  $\sim 3$  Å en buen acuerdo con estudios computacionales anteriores de la interacción del  $H_2$  con el ácido bencenodicarboxílico [33, 34, 35] y otros ligandos aromáticos [36, 37] empleados para el diseño de MOFs.



**Figura 4:** Fragmento de la estructura del MOF-5 con las etiquetas de los átomos de las unidades inorgánicas y orgánicas a los que se refieren los datos de la Tabla 1.

Los resultados presentes indican que la adsorción del  $H_2$  en las unidades orgánicas del MOF-5 es ligeramente más fuerte que en las unidades inorgánicas; lo cual es un hecho que discrepa con observaciones experimentales [31]. Este desacuerdo entre teoría y experimento podría ser explicado en base al tamaño del *sistema modelo* empleado para los cálculos ONIOM. A este respecto, se espera que la inclusión de los *clusters*  $Zn_4O_{13}$  en el sistema modelo cause una redistribución de cargas desde los orbitales  $sp^2$  de los átomos de carbono del ligando orgánico hacia las unidades inorgánicas, lo cual causaría una reducción de la densidad electrónica en los anillos bencénicos y por ende un debilitamiento de su poder de adsorción. Es importante mencionar que este fenómeno ya ha sido observado por Sagara y colaboradores [33, 34] quienes han reportado en sus estudios teóricos que la capacidad de adsorción del anillo aromático del ion bencenodicarboxilato depende de los contraiones empleados para balancear su carga, siendo esta mayor en el ácido bencenodicarboxílico y menor en la sal de litio.

### Conclusiones

En el presente artículo se presentó el estudio de la interacción del  $H_2$  con diferentes sitios de la estructura cristalina del MOF-5 (i.e.,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\delta$ ) mediante cálculos cuanto-mecánicos DFT, con el fin de analizar el potencial de este material para almacenar hidrógeno por adsorción. En un paso preliminar, la comparación de la estructura del MOF-5 que se obtuvo mediante los cálculos y de la estructura obtenida experimentalmente por difracción de neutrones mostró un excelente acuerdo entre las dos, lo cual es una indicación de la exactitud con la que se puede describir al MOF-5 con los métodos de

simulación cuanto-mecánica empleados. Con respecto al cálculo de la energía de interacción entre la molécula de  $H_2$  y los sitios de absorción  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\delta$  se observó que los resultados obtenidos a nivel MP2 dentro del esquema P-ONIOM indican que el sitio de adsorción  $\delta$  ubicado sobre los anillos bencénicos de las unidades orgánicas del MOF-5 es el más fuerte de los considerados con una energía de interacción favorable de 4.2 kJ/mol, valor que a su vez no es suficiente como para considerar al MOF-5 como un buen candidato para almacenar cantidades de hidrógeno significativas. Adicionalmente se puede comentar que en el presente trabajo se ha indicado que la susceptibilidad del método P-ONIOM con respecto a la elección de los *sistemas modelo* puede ser una fuente potencial de errores en la descripción de procesos de adsorción. Los resultados presentados sugieren que es necesaria futura investigación en el sistema  $H_2$ /MOF-5 empleando *sistemas modelo* de mayor dimensión, es decir que contengan una mayor cantidad de átomos de la zona cercana a los sitios de adsorción con el objetivo de confirmar o corregir los datos de este trabajo preliminar.

### Agradecimientos

FJT agradece al grupo de Química Teórica de la *Università degli Studi di Torino* por la donación del programa CRYSTAL06, al grupo de Química Computacional y Teórica de la USFQ y en particular a los profesores C. Pisani y P. Ugliengo por sus valiosos comentarios al presente trabajo.

### Referencias

- [1] Conti, J. J., Holtberg, P. D., Beamon, J. A., Sweetnam, A. M., and Kydes, G. E. 2009. "Annual Energy Outlook 2009. In: Energy Information Administration" Available on EIA web site at: [www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/](http://www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/)
- [2] Turner, J. A. 2001. "A reliable renewable energy future." *Science*. 414, 332–337.
- [3] Crabtree, G. W., Dresselhaus, M. S., and Buchanan, M. V. 2004. "The hydrogen economy." *Phys. Today*. 57, 39–44.
- [4] Schlapbach, L. 2009. "Technology: Hydrogen-fuelled vehicles." *Nature*. 460, 809–811.
- [5] Zhou, L. 2005. "Progress and problems in hydrogen storage methods." *Renew. Sust. Energ. Rev.* 9, 395–408.
- [6] Zuttel, A. 2004. "Hydrogen storage methods." *Naturwissenschaften*. 414, 345–352.
- [7] Bhatia, S. K. and Myers, A. L. 2006. "Optimum conditions for adsorptive storage." *Langmuir*. 22, 1688–1700.
- [8] Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., and Yaghi, O. M. 1999. "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework." *Nature*. 402, 276–279.
- [9] Yildirim, T. and Hartman, M. R. 2005. "Direct observation of hydrogen adsorption sites and nanocage formation in metal-organic frameworks." *Phys. Rev. Lett.* 95, 215504.

- [10] Bilbao crystallographic server – the crystallographic site at the condensed matter physics department of the University of Basque country. Available at: <http://www.cryst.ehu.es>
- [11] Dovesi, R., Saunders, V. R., Roetti, C., Orlando, R., and N. M. Harrison, C. M. Z.-W., Doll, K., Civalleri, B., Bush, I. J., D'Arco, P., and Llunell, M. "CRYSTAL06 user's manual" *Università degli Studi di Torino*. Torino, Italy.
- [12] Becke, A. D. 1993. "Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange." *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652.
- [13] Rowsell, J. L. C., Eckert, J., and Yaghi, O. M. 2005. "Characterization of H<sub>2</sub> binding sites in prototypical metal-organic framework by inelastic neutron scattering." *J. Am. Chem. Soc.* 127, 14904–14910.
- [14] Cremer, C. J. 2004. "Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models", Wiley. New York, NY.
- [15] Wormer, P. E. S. and van derAvoird, A. 2005 "Forty years of ab initio calculations on intermolecular forces." In C. E. Dykstra, G. Frenking, K. Kim, and G. E. Scuseria, (ed.), "Theory and Applications of Computational Chemistry The First Forty Years", 1047–1091 Elsevier.
- [16] Kestner, N. R. 1968. "He–He interaction in the SCFMO approximation." *J. Chem. Phys.* 48, 252–257.
- [17] Boys, F. S. and Bernardi, F. 1970. "The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors." *Mol. Phys.* 19, 553–566.
- [18] Kutzelnigg, W. 1976. "Quantum chemical calculation of intermolecular potentials, mainly of van der Waals type." *Faraday Disc.* 62, 185–196.
- [19] Roggero, I., Civalleri, B., and Ugliengo, P. 2001. "Modeling physisorption with the ONIOM method: the case of NH<sub>3</sub> at the isolated hydroxyl group of the silica surface." *Chem. Phys. Lett.* 341, 625–632.
- [20] Ugliengo, P. and Damin, A. 2002. "Are dispersive forces relevant for CO adsorption on the MgO(001) surface?." *Chem. Phys. Lett.* 366, 683–690.
- [21] Civalleri, B., Torres, F. J., Demichelis, R., Terentyev, A., and Ugliengo, P. 2009. "Ab initio investigation of the interaction of H<sub>2</sub> with lithium exchanged low-silica chabazites." *J. Ph. Conf. Series.* 117, 012012.
- [22] Torres, F. J., Civalleri, B., Terentyev, A., Ugliengo, P., and Pisani, C. 2007. "Theoretical study of molecular hydrogen adsorption in Mg-exchanged chabazite." *J. Chem. Phys. C.* 111, 1871–1873.
- [23] Torres, F. J., Vitillo, J. G., Civalleri, B., Ricchiardi, G., and Zecchina, A. 2007. "Interaction of H<sub>2</sub> with alkali-metal-exchanged zeolites: a quantum mechanical study." *J. Chem. Phys. C.* 111, 2505–2513.
- [24] Torres, F. J., Civalleri, B., Pisani, C., and Ugliengo, P. 2006. "An ab initio periodic study of acidic chabazite as a candidate for dihydrogen storage." *J. Chem. Phys. B.* 110, 10467–10474.
- [25] Pisani, C., Busso, M., Capocchi, G., Casassa, S., Dovesi, R., Maschio, L., Zicovich-Wilson, C. M., and Schütz, M. 2005. "Local-MP2 electron correlation method for nonconducting crystals." *J. Chem. Phys.* 122, 094113.
- [26] Suhai, S. and Ladik, J. 1982. "Perturbation theoretical calculation of the correlation energy in an infinite metallic hydrogen chain." *J. Phys. Chem.* 15, 4327–4337.
- [27] Sun, J.-Q. and Bartlett, R. J. 1996. "Second-order many-body perturbation-theory calculations in extended systems." *J. Chem. Phys.* 104, 8553–8565.
- [28] Werner, H. J., Knowles, P. J., Lindh, R., Manby, F. R., Schütz, M., Celani, P., Korona, T., Rauhut, G., Amos, R. D., Bernhardsson, A., Berning, A., Cooper, D. L., Deegan, M. J. O., Dobbyn, A. J., Eckert, F., Hampel, C., Hetzer, G., Lloyd, A. W., McNicholas, S. J., Meyer, W., Mura, M. E., Nicklass, A., Palmieri, P., Pitzer, R., Schumann, U., Stoll, H., Stone, A. J., Tarroni, R., and Thorsen, T. 2006 "Molpro, version 2006.1, a package of ab initio programs." Available at: <http://www.molpro.net>
- [29] Fan, W. J., Abiyasa, A. P., Tan, S. T., Yu, S. F., Sun, X. W., Xia, J. B., Yeo, Y. C., Li, M. F., and Chong, T. C. 2006. "Electronic structures of wurtzite ZnO and ZnO/MgZnO quantum well." *J. Cryst. Growth.* 287, 28–33.
- [30] Civalleri, B., Napoli, F., Noël, Y., Roetti, C., and Dovesi, R. 2006. "Ab-initio prediction of materials properties with crystal: MOF-5 as a case study." *Crys. Eng. Comm.* 8, 364–371.
- [31] Spencer, E. C., Howard, J. A. K., McIntyre, G. J., Rowsell, J. L. C., and Yaghi, O. M. 2006. "Determination of the hydrogen adsorption sites in Zn<sub>4</sub>O(1,4-benzenedicarboxylate) by single crystal neutron diffraction." *Chem. Comm.* 278–280.
- [32] Mulder, F. M., Dingemans, T. J., Wagemaker, M., and Kearley, G. J. 2005. "Modelling of hydrogen adsorption in the metal organic framework MOF-5." *Chem. Phys.* 317, 113–118.
- [33] Sagara, T., Klassen, J., and Ganz, E. 2004. "Computational study of hydrogen binding by metal-organic framework-5." *J. Chem. Phys.* 121, 12543–12547.
- [34] Sagara, T., Klassen, J., Ortony, J., and Ganz, E. 2005. "Binding energies of hydrogen molecules to isoreticular metal-organic framework materials." *J. Chem. Phys.* 123, 014701.
- [35] Mueller, T. and Ceder, G. 2005. "A density functional theory study of hydrogen adsorption in MOF-5." *J. Phys. Chem. B.* 109, 17974–17983.
- [36] Hübner, O., Glöss, A., Fichtner, M., and Kloppe, W. 2004. "On the interaction of dihydrogen with aromatic systems." *J. Phys. Chem. A.* 108, 3019–3023.
- [37] Negri, F. and Saeding, N. 2007. "Tuning the physisorption of molecular hydrogen: Binding to aromatic, heteroaromatic and metal-organic frameworks materials." *Theor. Chem. Acc.* 118, 149–163.