



**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE NUEVOS MATERIALES PARA
ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO**

FREDY ANTONIO CABRALES NAVARRO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2009**



**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE NUEVOS MATERIALES PARA
ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO**

FREDY ANTONIO CABRALES NAVARRO

Trabajo de grado requerido para obtener el título de Ingeniero Químico

Director:

Ph. D Perla Balbuena

Texas A&M University

Codirector:

Ph. D Álvaro Ramirez

Universidad Industrial de Santander

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2009**

DEDICATORIA

A mis padres Fredy y Elsa, los cuales me han brindado todo su apoyo en mis proyectos, y se han preocupado por guiarme en el camino correcto para hacer de mí una persona de bien.

A mis hermanos Paula y Rafael.

A mis compañeros de estudio, quienes estuvieron conmigo en la lucha por tratar de sobresalir en La vida universitaria.

A mis compañeros de pasantía en Texas A&M University: Jessica, Heydí, Mauricio, Pedro, Oscar y German; siempre tendré presente todos los momentos de alegría que tuvimos durante los seis meses que pasamos juntos.

A toda mi familia y amigos.

Fredy Antonio Cabrales Navarro

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a toda la planta de profesores de la escuela de Ingeniería Química por el esmero hecho de su parte para dar la mejor formación a todos sus estudiantes.

A la doctora Perla Balbuena por darme la excelente oportunidad de trabajar en su grupo de investigación y brindarme su apoyo durante el transcurso de este trabajo. También quiero agradecer a los demás compañeros del grupo de investigación en Molecular Modeling del Departamento de Ingeniería Química de Texas A&M University: Jin, Pussana, Diego, Juan Carlos, Rafael, Dr. Ma, Birendra, Santosh y Gustavo por sus sugerencias para el desarrollo de este proyecto.

Un agradecimiento muy especial a todos los estudiantes de doctorado y asistentes de investigación colombianos del Departamento de Ingeniería Química de Texas A&M University por brindarnos su amistad y colaboración a mi y a mis compañeros de pasantía.

INDICE

INTRODUCCIÓN

1. FUNDAMENTOS SOBRE ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO	4
1.1 Tanques a altas presiones	4
1.2 Hidrógeno líquido en contenedores criogénicos	4
1.3 Almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos	5
1.4 Almacenamiento de hidrógeno en materiales de gran área superficial	5
2. METODOLOGÍA	7
2.1 Herramientas computacionales	7
2.2 Cálculos <i>ab initio</i> y DFT	7
2.2.1 <i>Optimizaciones y estimación de propiedades</i>	7
2.2.2 <i>Desarrollo del “force field” para “Molecular Dynamics”</i>	8
2.3 Procedimiento en Dinámica Molecular (MD)	12
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	15
3.1 Estructuras optimizadas y propiedades calculadas	15
3.2 Distribución de cargas y sitios moleculares	16
3.3 Force field	18
3.3.1 <i>Factores de peso</i>	18
3.3.2 <i>Nuevos parámetros de Lennard-Jones</i>	19
3.4 Resultados de las simulaciones en MD	21
3.4.1 <i>Configuraciones finales en MD</i>	21
3.4.2 <i>Isotermas de adsorción</i>	23
3.4.3 <i>Coeficientes de difusión de hidrógeno en el adsorbente</i>	25
CONCLUSIONES	26
RECOMENDACIONES	27
REFERENCIAS	28
ANEXOS	30

RESUMEN

Titulo: ESTUDIO COMPUTACIONAL DE NUEVOS MATERIALES PARA ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO*

Autor: Fredy Antonio Cabrales Navarro**

Palabras Clave: DFT, *ab initio*, force field, MD, dipolo, adsorción.

DESCRIPCION:

Tetrametil amonio litio phthalocianina (TMA-LiPc) y el 1,3-bis adamantil imidazolio litio phthalocianina (ADI-LiPc) son explorados como materiales potenciales para almacenamiento de hidrógeno molecular. Cálculos con la teoría del funcional de la densidad (DFT) son usados para investigar la estructura molecular y la conformación del dímero para ambos materiales. Cálculos *ab initio* adicionales son llevados a cabo para determinar la interacción de la molécula de hidrógeno localizada a diferentes distancias de los sitios moleculares del TMA-LiPc y el ADI-LiPc con el fin de generar un "force field" simple incluyendo las interacciones dipolo/dipolo-inducido para cada material. Estos force fields son empleados en simulaciones clásicas en dinámica molecular (MD) para calcular la capacidad de adsorción del gas H₂ en el sólido como función de la presión y la temperatura (isotermas de adsorción). El comportamiento de la adsorción de hidrógeno fue comparado para el TMA-LiPc y el ADI-LiPc. Los resultados sugieren que el anión esta principalmente involucrado en el proceso de adsorción de hidrógeno molecular, mientras que el catión sirve para proporcionar acceso para la adsorción de hidrógeno en ambos lados del plano molecular del anión, y espaciamiento entre los planos. Los resultados también indican que materiales con altos dipolos mejoran la capacidad de adsorción en relación con otros materiales basados en carbono.

*Trabajo de grado llevado a cabo en Texas A&M Univeristy, College Station, Texas, USA.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química Dir. Dr. Perla Balbuena Co-Dir. Dr. Álvaro Ramírez.

ABSTRACT

Title: COMPUTATIONAL STUDY OF NEW MATERIALS FOR HYDROGEN STORAGE*

Author: Fredy Antonio Cabrales Navarro**

Keywords: DFT, *ab initio*, force field, MD, dipole, adsorption.

DESCRIPTION:

Tetramethyl ammonium lithium phthalocyanine (TMA-LiPc) and 1,3-bis adamantyl imidazolium lithium phthalocyanine (ADI-LiPc) are explored as potential materials for storage of molecular hydrogen. Density functional theory calculations (DFT) are used to investigate the molecular structure and the dimer conformation for both materials. Additional *ab initio* calculations are carried out to determine the interaction of the H₂ molecule located at several distances from the molecular sites of TMA-LiPc and ADI-LiPc in order to generate a simple force field including dipole/induced-dipole interactions for each material. These force fields are employed in classical molecular dynamics simulations (MD) to calculate the H₂ gas-solid adsorption uptake as a function of pressure and temperature (adsorption isotherms). The behavior of H₂ adsorption for both TMA-LiPc and ADI-LiPc were compared. The results suggest that the anion is primarily involved in the adsorption process with molecular hydrogen, whereas the cation serves to provide access for hydrogen adsorption in both sides of the anion molecular plane, and spacing between the planes. The results also indicate that materials with large dipoles enhance the adsorption capacity in relation with other carbon-based materials.

*Undergraduate thesis work carried out at Texas A&M University, College Station, Texas, USA.

**Physical-Chemical Engineering Faculty, Chemical engineering Department. Dir. Dr. Perla Balbuena Co-Dir. Dr. Álvaro Ramírez

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras y micrográficas de algunos materiales basados en carbono.....	6
Figura 2. Moléculas a optimizar (estructuras iniciales).....	7
Figura 3. Esquema de los dímeros a optimizar (estructuras iniciales):	8
Figura 4. Esquema de la aproximación del hidrógeno a un sitio dado de la molécula de TMA-LiPc.....	11
Figura 5. Configuración inicial en MD para el TMA-LiPc.....	14
Figura 6. Optimizaciones para el monómero y el dímero del TMA-LiPc.....	15
Figura 7. Optimizaciones para el monómero y el dímero del ADI-LiPc.....	16
Figura 8. Distribución de cargas para TMA-LiPc y ADI-LiPc.....	17
Figura 9. Regiones de cargas (sitios moleculares) para el TMA-LiPc and ADI-LiPc.	17
Figura 10. Potencial de Lennard-Jones para los diferentes tipos de átomos corregidos con el método de dipolo inducido y factores de peso para las moléculas de TMA-LiPc y ADI-LiPc	21
Figura 11. Configuración final de una simulación en MD para TMA-LiPc y ADI-LiPc	22
Figura 12. Isotermas de adsorción de hidrógeno para la molécula de TMA-LiPc usando dos distancias ILD.	23
Figura 13. Isotermas de adsorción de hidrógeno para la molécula de ADI-LiPc usando dos distancias ILD. Å.....	24
Figura 14. Coeficiente de difusión de H ₂ en TMA-LiPc a ILD=8.49 Å e ILD=10 Å y coeficiente de difusión de H ₂ en ADI-LiPc a ILD=10.1 Å e ILD=11.6 Å	25

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Factores de peso para la molécula de TMA-LiPc.....	18
Tabla 2. Factores de peso para la molécula de ADI-LiPc.....	19
Tabla 3. Parámetros de interacción de Lennard-Jones para los diferentes tipos de átomos con el hidrógeno corregidos con el método de los factores de peso para las moléculas de TMA-LiPc y ADI-LiPc.....	20

INTRODUCCIÓN

El hidrógeno ha sido propuesto como un combustible limpio de gran potencial, pero presenta ciertas dificultades para ser empleado comercialmente ya que es difícil desarrollar sistemas de bajo costo y seguros para su almacenamiento [1]. El desarrollo de materiales para almacenamiento de hidrógeno es uno de los retos científico-tecnológicos de la actualidad. Mientras que una gran variedad de materiales están siendo analizados experimentalmente y computacionalmente, el material óptimo que pueda almacenar hidrógeno a temperaturas y presiones moderadas no ha sido encontrado todavía [2]. El departamento de energía de los Estados Unidos (DOE) ha establecido como material ideal para almacenamiento de hidrógeno aquel que almacene 6.5% en peso con una densidad de hidrógeno igual a 62 kg/m^3 [3].

Diferentes materiales para almacenamiento de hidrógeno han sido estudiados extensivamente. Hidruros metálicos, organometálicos y materiales basados en carbono son los más populares y una gran variedad de alternativas de almacenamiento han sido analizadas [3] [1]. Estudios recientes hechos con coranuleno [4] y Litio (Li) dopado con coranuleno [1] [5] han demostrado que la presencia de iones como el litio tiene efectos positivos en el almacenamiento de hidrógeno, principalmente en la separación de las moléculas de adsorbente para dar mayor volumen de almacenamiento. Estos descubrimientos motivaron la investigación en materiales que se puedan arreglar en estructuras en capas, en donde dichas capas puedan estar más separadas que en los materiales basados en grafito (comúnmente usados para almacenamiento de hidrógeno), y además exista una distribución de cargas en la molécula que pueda inducir interacciones electrostáticas sólido- H_2 para favorecer la adsorción.

El propósito principal del estudio de estructuras en capas, basadas en la molécula de phthalocianina, es tomar ventaja de su gran área superficial y la presencia de interacciones dipolo/dipolo-inducido en comparación con otros materiales. En este trabajo se estudiaron dos casos: Tetrametil amonio litio phthalocianina (TMA-LiPc) y el 1,3-bis adamantil imidazolio litio phthalocianina (ADI-LiPc), ambas moléculas se caracterizan por tener cationes relativamente grandes cuya función es aumentar el espacio entre los anillos de phthalocianina y de esta forma permitir la adsorción de hidrógeno en ambos lados del anión. El primer material estudiado, TMA-LiPc, tiene un momento dipolar de 14.23 D, y el segundo material, ADI-LiPc, tiene un dipolo de 15.4 D, lo cual contrasta con otros materiales de estructura en capas para los cuales esta propiedad no es muy alta, razón por la cual no se genera de forma significativa interacciones dipolo/dipolo-inducido.

Uno de las características clave que debe tener un material para favorecer la adsorción del H₂ molecular es la separación entre los anillos (ILD). Materiales con una distancia entre capas pequeña presentan poca capacidad de almacenamiento debido a la imposibilidad de acomodar moléculas de H₂ entre las capas del cristal. Estudios previos hechos con LiPc, para el cual la ILD es de 3.24 Å, muestran que este material no es muy atractivo para almacenar hidrógeno debido al espacio mínimo que hay entre los anillos (ILD pequeña). Al dopar los anillos de phthalocianina con átomos de litio para formar Li₂Pc se obtiene un aumento en la ILD (3.5 Å) [6]. A esta distancia de separación los anillos están lo suficientemente cerca para permitir la conducción electrónica del material pero no se favorece de forma significativa la adsorción de hidrógeno entre los anillos a pesar de que se logra un aumento en la ILD con respecto al LiPc. Teniendo en cuenta que dopando anillos de phthalocianina se obtienen ILD mas altas y por lo tanto se esperarí una mayor tendencia del material a permitir la adsorción, se dopo la phthalocianina con cationes de TMA y ADI para determinar el efecto del uso de estos cationes voluminosos en la capacidad de

almacenamiento del material. En este trabajo se han realizado cálculos *ab initio*, DFT y otros en dinámica molecular para determinar el efecto de ciertas propiedades de los materiales en el proceso de fisisorción, tales como: distribución de cargas, momento dipolar y distancia de separación entre anillos para las estructuras organizadas en capas. La exactitud del método usado ha sido evaluada previamente con resultados que muestran que los datos de porcentaje de adsorción obtenidos computacionalmente se asemejan a los obtenidos experimentalmente. Para el Li₂Pc a 300K y 77 bar, se obtuvo un porcentaje de adsorción de 0.71% en peso mientras que experimentalmente se obtuvo 0.72 a 298K y 77 bar. Para el coranuleno se obtuvo experimentalmente un porcentaje de adsorción de 0.8 % en peso a 298K y 72 bar; computacionalmente se obtuvo 0.72% de hidrógeno adsorbido a 300K y 72 bar [4].

Se calcularon las interacciones del hidrógeno molecular con el TMA-LiPc y el ADI-LiPc usando la teoría del funcional de la densidad (DFT) y los resultados se usaron para realizar un force field para cada material. Debido a que las estructuras cristalinas de los materiales aun no es conocida, se asumió que estos materiales se encuentran organizados en capas, basándose en la similitud de estas moléculas con otros derivados de la phthalocianina [6]. Cálculos en DFT se llevaron a cabo para determinar la distancia de separación entre capas de cada material y posteriormente se evaluaron las isothermas de adsorción a 77K, 177K, 236K, 273K y 300K. Los coeficientes de difusión del hidrógeno en cada material fueron también analizados con el fin de determinar la influencia de variables como temperatura y presión en las propiedades de transporte del proceso de fisisorción.

El objetivo principal de este proyecto es evaluar la capacidad de almacenamiento de ambos materiales y determinar cuál de los dos es el más apto para el desarrollo de tecnologías para almacenamiento de hidrogeno.

1. FUNDAMENTOS SOBRE EL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

El hidrógeno puede ser almacenado como gas o líquido o en un componente químico usando una gran variedad de tecnologías. Las tecnologías principalmente desarrolladas para almacenamiento de hidrógeno son: tanques de alta presión e hidrógeno líquido a condiciones criogénicas. Otros materiales aptos para almacenamiento de hidrógeno también han sido extensivamente estudiados, incluyendo hidruros metálicos, materiales basados en carbono y materiales organometálicos [1]. A continuación se describen los principales métodos de almacenamiento de hidrógeno empleados en la actualidad.

1.1 Tanques a altas presiones

Tanques a altas presiones es la tecnología de almacenamiento más conocida, pero esta presenta ciertas desventajas significativas y no puede satisfacer las metas a largo plazo planteadas por el departamento de energía de los Estados Unidos (DOE) [1]. Estas desventajas incluyen la alta energía de entrada para la presurización del hidrógeno, riesgo considerable debido a los altos niveles de presión manejados, y adicionalmente los avanzados sistemas de control que se deben implementar para la liberación del hidrógeno [7]. El factor limitante para el uso de este método en sistemas portátiles como un automóvil es el gran volumen que ocupa el dispositivo en relación con la cantidad pequeña de masa almacenada.

1.2 Hidrógeno líquido en contenedores criogénicos

El hidrógeno también es almacenado en forma líquida a través de condensación a bajas temperaturas [7]. El hidrógeno almacenado como líquido tiene más alta masa de hidrógeno por unidad de volumen (densidad mayor) en comparación al

método de tanques de alta presión. Con “criotécnicas”, el hidrógeno líquido ha sido usado como combustible en el proceso de despegue de los vuelos espaciales. Sin embargo, la temperatura de condensación del hidrógeno es muy baja, -252 °C a 1 bar [7]. El hidrógeno líquido tiene que ser almacenado en un contenedor muy bien aislado para mantenerlo a una temperatura tan baja. Otra desventaja de este método es que la licuefacción del hidrógeno tiene un alto costo de energía eléctrica, alrededor de un tercio del valor energético del hidrógeno [3].

1.3 Almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos

Numerosos grupos de investigación han examinado una gran cantidad de hidruros metálicos por décadas. La lista de materiales incluye hidruros de níquel y otros metales de transición, tierras raras, y materiales relacionados. La esencia del almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos es que el hidrógeno molecular es dissociado en la superficie del metal antes de la adsorción, y dos átomos de hidrógeno adoptan la forma molecular durante el proceso de desorción. Se han hecho avances en el desarrollo de hidruros metálicos para almacenamiento de hidrógeno, tales como la captación de hidrógeno a temperaturas cercanas a la ambiente, pero a esta temperatura, la máxima cantidad de hidrógeno almacenada está todavía por debajo del 2%. Dicha cantidad es muy baja para el desarrollo de sistemas de transporte que usen hidrógeno como combustible y difícilmente pueden satisfacer la meta del DOE de 6.5% [7].

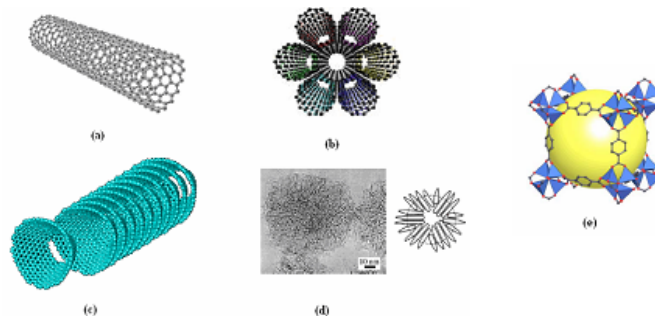
1.4 Almacenamiento de hidrógeno en materiales de gran área superficial

Generalmente, estos materiales con gran área superficial o gran volumen de poro incluyen un amplio rango de materiales basados en carbono, tales como: nanotubos de carbono, aerogeles, nanofibras, carbón activado y materiales

organometálicos (Figura 1). En estos materiales el hidrógeno es adsorbido en su estado molecular debido a la alta área superficial y microporosidad del material, a través de las débiles fuerzas de van der Waals. La adsorción del hidrógeno en la mayoría de materiales de este tipo es causada por el proceso de fisisorción y es significativamente dependiente de la presión y la temperatura del sistema [1].

Una de las principales desventajas de estos materiales son las débiles interacciones entre el H₂ y el carbono, ocasionando que no se muestre suficiente capacidad de almacenamiento para uso comercial bajo temperaturas cercanas a la ambiente [1]. Existe un largo camino de investigación y desarrollo en estos materiales [3].

Figura 1 [7]. Estructuras y micrográficas de algunos materiales basados en carbón. (a) nanotubo de carbón de pared única, (b) agrupación de nanotubos, (c) nanofibra de carbono, (d) nanohorns, (e) material organometalico.



Como información suplementaria se encuentra la teoría detrás de los métodos computacionales usados para el desarrollo de este estudio. Se da una breve explicación de los métodos de modelado basados en dinámica molecular y aquellos basados en cálculos cuánticos, tales como *ab initio*, DFT y métodos semiempíricos.

2. METODOLOGÍA

2.1 Herramientas computacionales

Los cálculos *ab initio* y DFT usados para las optimizaciones moleculares, estimación de propiedades, estudio de la estructura de los cristales y el desarrollo del force field para MD fueron desarrollados en Gaussian 2003 (G03) [8]. Las simulaciones en dinámica molecular fueron realizadas en el paquete de simulación DL_POLY 2.0 [9]. Cerius 2 [10] y Gaussview [11] fueron los programas usados para la visualización de los sistemas. Otros programas en lenguaje FORTRAN fueron usados para la construcción de los archivos de entrada para las simulaciones en dinámica molecular.

2.2 Cálculos *ab initio* y DFT

2.2.1 Optimizaciones y estimación de propiedades

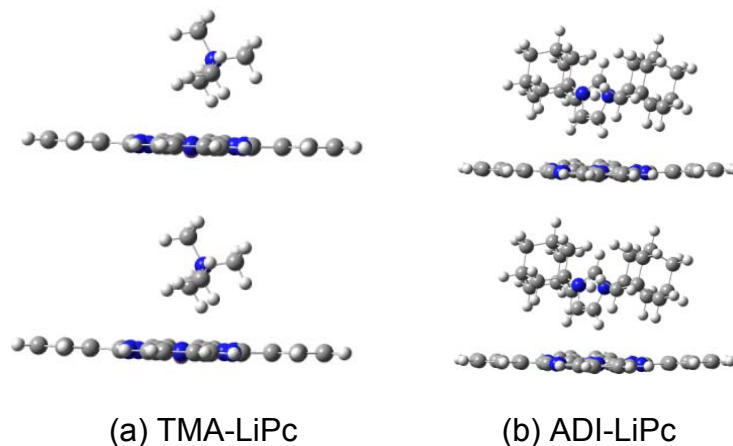
La teoría del funcional de la densidad (DFT) fue usada para optimizar las moléculas de TMA-LiPc y ADI-LiPc (Figura 2), usando el método B3LYP con el basis set 6-31g(d,p). Se intento realizar las optimizaciones con métodos más poderosos pero resultado computacionalmente inviable. También se determino el momento dipolar y la polarisabilidad volumétrica para cada uno de los materiales.

Figura 2. Moléculas a optimizar (estructuras iniciales): a) TMA-LiPc b) ADI-LiPc



Ninguno de los sistemas ha sido sintetizado todavía (experimentalmente), y sistemas similares no fueron encontrados en la base de datos Cambridge Structural [12], por lo tanto se realizaron optimizaciones del dímero de cada uno de los materiales, con el fin de tener una idea general acerca de la estructura cristalina tanto del TMA-LiPc como del ADI-LiPc. En la Figura 3 se muestran las configuraciones iniciales de los dímeros a optimizar. Solo se evaluó el caso del dímero ya que sistemas más grandes presentaban problemas computacionales debido a la dificultad de los cálculos *ab initio* para modelar sistemas con muchos átomos. Con la geometría del dímero obtenida con la optimización se calculo la distancia promedio de separación entre el anión y el catión, la cual fue usada como distancia entre capas, ILD (interlayer distance) para la construcción del cristal (ver procedimiento en Molecular dynamics).

Figura 3. Esquema de los dímeros a optimizar (estructuras iniciales): a) TMA-LiPc b) ADI-LiPc



2.2.2 Desarrollo del “force field” para “Molecular Dynamics”

Las simulaciones en MD fueron diseñadas para estimar el comportamiento de la fisisorción del gas H_2 en cada uno de los sólidos (TMA-LiPc y ADI-LiPc). Los sólidos fueron establecidos como sistemas de átomos fijos mientras que para el

H₂ se permitió el libre movimiento y las únicas interacciones incluidas fueron las de van der Waals, modeladas usando el potencial de Lennard-Jones de 12-6 con parámetros derivados de la regla de mezcla de Lorentz-Berthelot [13].

$$E_{vdw} = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right) \quad (1)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (3)$$

En donde ϵ_i es la energía mínima entre dos moléculas de especie i y σ_i es el diámetro molecular de la especie i .

Tanto el TMA-LiPc como el ADI-LiPc tienen un alto momento dipolar que genera un dipolo inducido en la molécula de hidrógeno a distancias pequeñas. Este dipolo produce un aumento neto en la energía de enlace sobre la calculada por un force field general. Se pensó que el dipolo inducido en la molécula de hidrógeno podría afectar considerablemente el comportamiento de la adsorción, por lo tanto, se modificaron las interacciones de van der Waals con el fin de incluir un término correspondiente al potencial generado por el dipolo inducido.

El potencial promedio entre un dipolo permanente y un dipolo inducido está dado por la siguiente ecuación [13]:

$$\Gamma_{ij} = - \frac{\alpha_i \mu_j^2 + \alpha_j \mu_i^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r_{ij}^6} \quad (4)$$

En donde α_i es la polarisabilidad de la molécula, μ_i es el momento dipolar, ϵ_0 es la permitividad del espacio vacío, y r_{ij} es la distancia entre las dos moléculas. Por conveniencia, α_i es transformada a polarisabilidad volumétrica [14] usando la siguiente expresión:

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \quad (5)$$

Obteniendo la siguiente ecuación:

$$\Gamma_{ij} = -\frac{\alpha'_i \mu_j^2 + \alpha'_j \mu_i^2}{(4\pi\epsilon_0) r_{ij}^6} \quad (6)$$

Este forcé field, desarrollado por Gomez-Gualdrón [2], estima la energía neta de fisorción combinando el potencial de Lennard-Jones 12-6 y las interacciones debidas al dipolo inducido. El dipolo inducido es representado como un dipolo promedio.

Restableciendo los parámetros de Lennard-Jones para cada sitio molecular (i), y teniendo en cuenta el término correspondiente al dipolo inducido promedio, se obtienen las ecuaciones 7, 8 y 9. Por medio de estas ecuaciones, los parámetros originales del forcé field ϵ_{ij} y σ_{ij} son modificados para obtener los parámetros corregidos ϵ'_{ij} y σ'_{ij} .

$$E_{vdw,i} = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right) + w_i \Gamma_{ij} \quad (7)$$

$$= 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right) - w_i \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_{molecule} \alpha'_{H_2} + \mu_{H_2} \alpha'_{molecule}}{r^6} \quad (8)$$

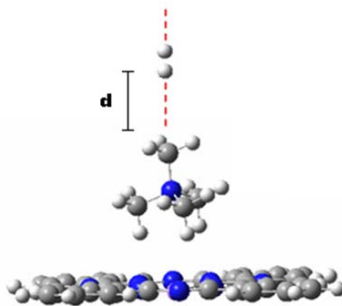
$$\approx 4\epsilon'_{ij} \left(\left(\frac{\sigma'_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma'_{ij}}{r} \right)^6 \right) \quad (9)$$

W_i es el factor de peso específico para cierto sitio molecular del TMA-LiPc y el ADI-LiPc. Γ_{ij} puede ser calculada como función de r^{-6} . El momento dipolar de la molécula de H_2 es cero; la polarisabilidad volumétrica del H_2 es $8.21 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ [15]; el momento dipolar inducido en el H_2 fue calculado usando el método *ab initio* M052X/6-31G(d,p) ya que este método presenta mejoras para el modelado de interacciones débiles con respecto al B3LYP/6-31G(d,p).

A continuación se describe el procedimiento usado para determinar los factores de peso para cada sitio de las moléculas de TMA-LiPc y ADI-LiPc:

1. Se computo el momento dipolar inducido en el H_2 a lo largo de los diferentes sitios de carga del TMA-LiPc y el ADI-LiPc. Para cada punto, el H_2 fue orientado linealmente a lo largo de una línea imaginaria entre la molécula y el hidrógeno, variando la distancia de separación desde 2,5 Å hasta 7 Å cada 0.5 Å, calculando el dipolo inducido en el hidrógeno para cada distancia (d). La distancia de separación (d) fue medida desde el respectivo sitio en la molécula de adsorbente hasta el átomo más cercano de la molécula de hidrógeno (Figura 4).
2. Se determino promedio aritmético del momento dipolar inducido en el hidrógeno para cada uno de los sitios moleculares respectivos y se denominó $(\mu_i)_{av}$.
3. Las regiones de carga de cada una de las moléculas fueron seleccionadas tomando como base las cargas atómicas del TMA-LiPc y el ADI-LiPc calculadas con referencia al potencial electrostático. Cada región contiene átomos de carga similar o valores muy cercanos.

Figura 4. Esquema de la aproximación del hidrógeno a un sitio dado de la molécula de TMA-LiPc



4. Solo se tuvo en cuenta el dipolo inducido generado por los átomos de carbono, nitrógeno y litio. Los átomos de hidrógeno del material fueron

descartados ya que su contribución al dipolo inducido total es muy pequeña.

5. La contribución parcial de cada región al dipolo inducido total fue denotada como S_i y se calculo mediante la siguiente fórmula:

$$S_i = \frac{(\mu_i)_{avg} N_i}{\sum (\mu_i)_{avg} N_i} \quad (10)$$

en donde N_i es el número de átomos de una especie en cada región.

6. El factor de peso w_i para un tipo de átomo de cierta región de carga (i) es la contribución parcial de cada átomo en la contribución total de la región (S_i):

$$w_i = \frac{S_i}{N_i} \quad (11)$$

Una vez determinados los factores de peso, los parámetros de Lennard-Jones fueron modificados de acuerdo a las ecuaciones 7, 8 y 9. El hidrógeno fue modelado como un punto único con parámetros obtenidos de [16]; para el carbono y el hidrógeno se usaron parámetros obtenidos de [17]; Para el litio se usaron los mismos valores planteados en [18].

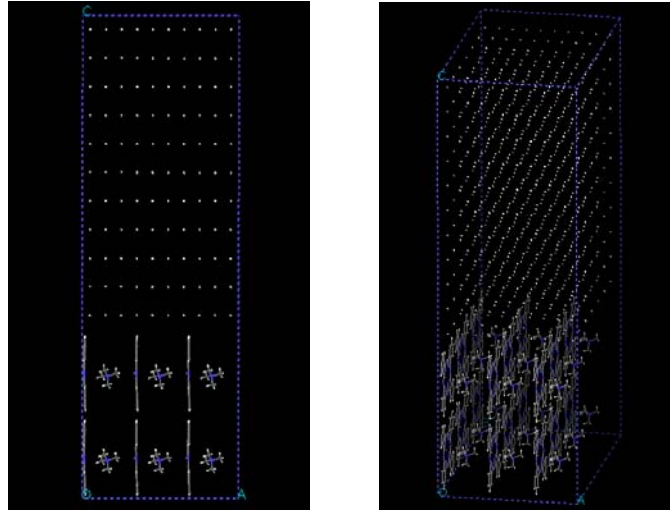
2.3 Procedimiento en dinámica molecular (MD)

Para representar la estructura cristalina de cada uno de los materiales en MD, las moléculas fueron arregladas en una estructura de $3 \times 3 \times 2$. En la Figura 5 se muestra la configuración inicial en MD para el caso del TMA-LiPc. Para ambas estructuras (TMA-LiPc y ADI-LiPc) se uso una distancia intermolecular de 13.85 Å basándose en estudios anteriores hechos con phthalocianina [6]. Para el caso del TMA-LiPc se uso una distancia ILD de 8,49 Å y para el ADI-LiPc de 10,1 Å, ambas provenientes de los cálculos *ab initio*; se evaluaron las isothermas de adsorción a 10 Å (TMA-LiPc) y 11.6 Å (ADI-LiPc) para determinar si al utilizar materiales con ILD mayores se mejoran las propiedades de adsorción.

Adicionalmente a cada una de las estructuras cristalinas se le agrego un volumen correspondiente a la fase gas constituido por 770 moléculas de hidrógeno. El volumen de la fase gas fue variado gradualmente con el fin de cambiar la presión del sistema, la cual fue aproximada con la ley del gas ideal. De acuerdo a estudios previos [1] [5] [4], las moléculas de hidrógeno fueron simuladas como esferas duras de Lennard-Jones y fueron arregladas inicialmente en laminas dentro de la fase gas. Para las simulaciones fueron usadas condiciones de frontera ortorrómbico-rectangulares. Tanto las moléculas de TMA-LiPc como las de ADI-LiPc fueron mantenidas sin movimiento (congeladas) durante las simulaciones, y solo fueron permitidas interacciones de Lennard-Jones entre ellas y las moléculas de hidrógeno, como también entre los pares de moléculas de hidrógeno. Cada simulación corrió por un total de 800 ps, de los cuales, los primeros 300 ps fueron usados para llegar al equilibrio. Las configuraciones de cada uno de los sistemas fueron guardadas cada 2 ps durante los restantes 500 ps, para un total de 251 configuraciones guardadas para cada simulación. Para cada uno de los sistemas simulados se calculo el porcentaje en peso de hidrógeno adsorbido y fue contado el número de moléculas de hidrógeno en la fase gas con el fin de determinar la presión ejercida por el gas no adsorbido. La fracción en peso de hidrógeno adsorbido es la relación entre la masa de hidrógeno adsorbido y la suma de la masa del cristal mas la masa de hidrógeno adsorbido. Todas las moléculas de hidrógeno no localizadas dentro de la fase gas fueron asumidas como adsorbidas.

Adicionalmente al porcentaje de hidrógeno adsorbido, se calculó el coeficiente de difusión del H_2 para cada simulación con el fin de ver cómo cambia esta variable con la presión, temperatura e ILD. Estos coeficientes se calcularon con usando la herramienta de análisis de DL_POLY llamada MSD por sus siglas en ingles "mean square displacement" (ver Anexo 2)

Figura 5. Configuración inicial en MD para el TMA-LiPc



A continuación se muestra un resumen del procedimiento seguido para realizar este estudio:

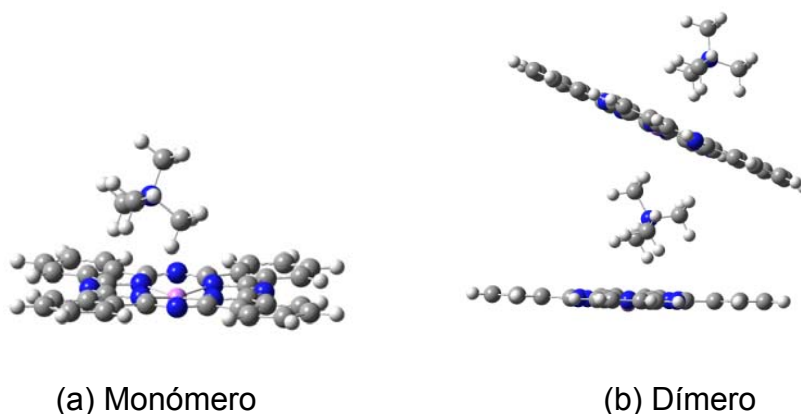
1. Se determinó la geometría del monómero para cada una de las moléculas evaluadas mediante cálculos *ab initio*/DFT.
2. Se propuso una estructura cristalina para cada uno de los sistemas basándose en cálculos *ab initio*/DFT y datos experimentales.
3. Fueron estimados los valores de los parámetros para el force field de MD mediante cálculos *ab initio*/DFT.
4. Se construyeron y ejecutaron todas las simulaciones en MD.
5. Los resultados de las simulaciones en MD fueron analizados, especialmente las propiedades de adsorción y de transporte.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Estructuras optimizadas y propiedades calculadas

La Figura 6 muestra el resultado de las optimizaciones con DFT (monómero y dímero) para el primer material analizado, TMA-LiPc. El momento dipolar calculado para el TMA-LiPc fue 14.23 D, valor significativamente alto debido el efecto de distribución de cargas producido por la presencia del catión. La polarisabilidad volumétrica de la molécula fue $9,16 \times 10^{-23} \text{cm}^3$. Durante la optimización de las dos unidades de TMA-LiPc (dímero) mostradas en la figura 6 (b), la unidad localizada en la parte de arriba se inclino con respecto a la inferior alrededor de 36° . La distancia de separación entre capas (ILD) para el TMA-LiPc se obtuvo promediando la distancia de separación entre los aniones de LiPc para el dímero optimizado, obteniendo un valor de ILD igual a 8.49 Å.

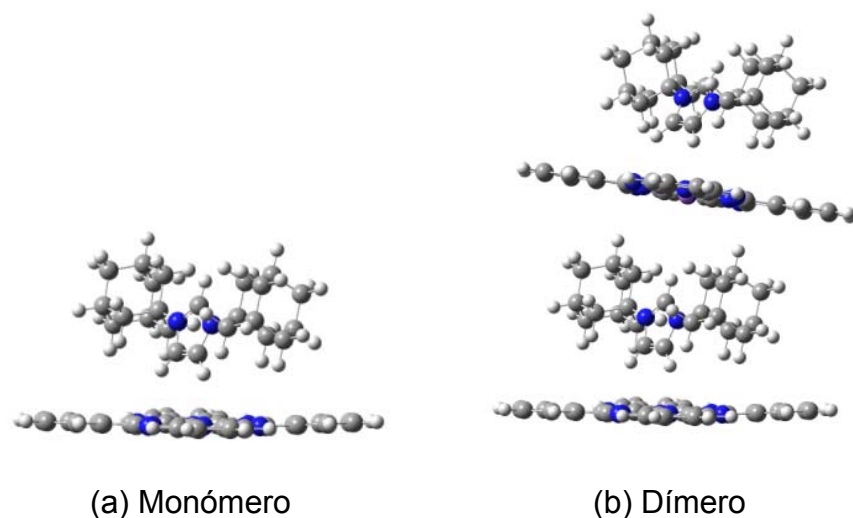
Figura 6. Optimizaciones para el monómero (a) y el dímero (b) del TMA-LiPc



Para el segundo material analizado (ADI-LiPc) se obtuvo un momento dipolar igual a 15.4 D, valor un poco mayor que el obtenido para el TMA-LiPc debido a la mayor voluminosidad del catión del ADI-LiPc. La polarisabilidad del material obtenida fue de $1.17 \times 10^{-22} \text{cm}^3$. A diferencia del TMA-LiPc, en este caso no se obtuvo una inclinación tan alta de la unidad superior del dímero con respecto a

la inferior. Esto se debe a que el ADI-LiPc posee un catión mucho más largo (ver Figura 7) que no permite que el anión superior lo acoja como pivote debido a los torques laterales presentes en la molécula. La distancia de separación entre capas para este material fue obtenida de la misma manera que para el TMA-LiPc. El valor ILD calculado fue de 10.1 Å.

Figura 7. Optimizaciones para el monómero (a) y el dímero (b) del ADI-LiPc

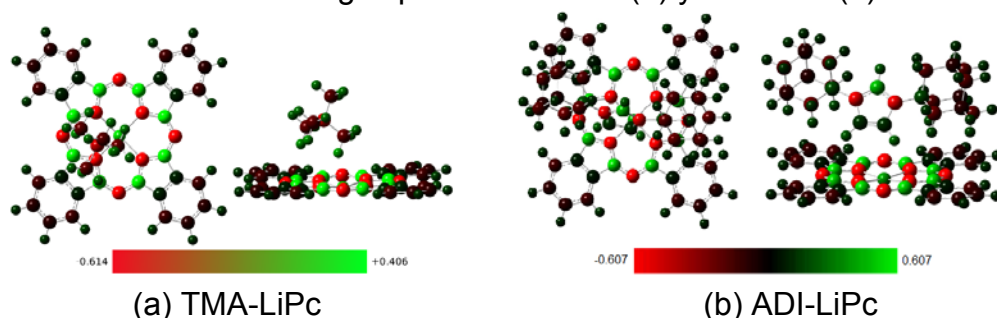


3.2 Distribución de cargas y sitios moleculares

La distribución de cargas derivadas del potencial electrostático de cada material es mostrada en la Figura 8. El rango de cargas para el TMA-LiPc va desde -0.614 a +0.406; para el ADI-LiPc va desde -0.607 a +0.607. Los valores máximos y mínimos de carga para ambos materiales se encuentran en los átomos de carbono (positivo) y nitrógeno (negativo) del anillo interno de la phthalocianina (Pc). Nótese que existe una diferencia de cargas significativa entre las diferentes zonas de la molécula. Mientras que unas regiones se caracterizan por tener cargas positivas, otras lo hacen por tener cargas negativas. Debido a esta distribución de cargas, diferentes grados de polarización le pueden ocurrir a la molécula de hidrógeno dependiendo al sitio

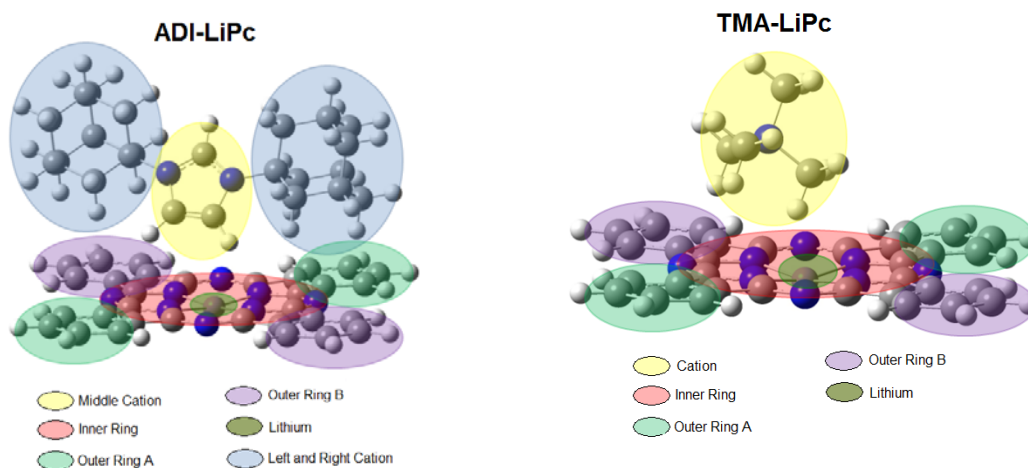
molecular al que se esté acercando. Tomando como referencia las distribuciones de cargas mostradas en la Figura 8, se determinaron zonas en cada molécula denominadas sitios moleculares agrupando átomos con carga similar en cada región.

Figura 8. Distribución de cargas para TMA-LiPc (a) y ADI-LiPc (b)



Algunas zonas caracterizadas por estar diagonalmente opuestas con respecto al centro del anión (LiPc) tienen igual carga neta. En ambos casos el catión es descompuesto en 4 zonas: outer ring A, outer ring B, inner ring y el átomo de litio. El anión TMA fue considerado como una zona, mientras que el anión de la molécula de ADI-LiPc fue descompuesto en dos zonas: left and right cation y middle cation. Se considera como una zona a aquellos sitios moleculares con carga neta igual o parecida. Cada zona es identificada con un color (Figura 9)

Figura 9. Regiones de cargas (sitios moleculares) para el TMA-LiPc and ADI-LiPc.



3.3 Force Field

3.3.1 Factores de peso

Debido a la dependencia que el grado de polarización del hidrógeno tiene con la región molecular a la que se aproxime, fue necesario aplicar el método de los factores de peso, el cual permite ponderar el efecto que tiene cada sitio molecular en el dipolo inducido en el H₂. Para el caso en el que no se aplicara dicha corrección, se podría sobreestimar el efecto de la interacción dipolo-dipolo/inducido y consecuentemente la cantidad de hidrógeno adsorbido.

En la Tabla 1 se muestran los factores de peso obtenidos para los sitios moleculares del TMA-LiPc. Como se puede ver en los datos mostrados, todas las zonas tienen factores de peso diferentes; las zonas en las que se presenta un mayor efecto en el dipolo-inducido se caracterizan por tener factores de peso más altos. Para el TMA-LiPc los factores de peso más altos corresponden a los átomos de carbono de la zona inner ring. Al ser un valor normalizado, la suma de todos los factores de peso para una molécula debe ser igual a 1.

Tabla 1. Factores de peso para la molécula de TMA-LiPc.

Atom Type	(μ_i) _{av}	No	$\mu_i N_i$	% atom type	% atom	W _i
CARBON OUTER RING A	0.06	8	0.48	12.87	1.61	0.016
CARBON OUTER RING B	0.05	8	0.40	10.72	1.34	0.013
CARBON TOP CATION	0.15	1	0.15	4.02	4.02	0.040
CARBON AND NITROGEN BOTTOM CATION	0.08	4	0.32	8.58	2.14	0.021
LITHIUM	0.14	1	0.14	3.75	3.75	0.038
CARBON INNER RING	0.17	8	1.36	36.46	4.56	0.046
NITROGEN INNER RING	0.11	8	0.88	23.59	2.95	0.029
		$\Sigma \mu_i N_i =$	3.73	100		

En la Tabla 2 Se muestran los factores de peso calculados para los sitios moleculares del ADI-LiPc. En este material, los factores de peso más altos corresponden al átomo de carbono superior del middle cation, precedido por los átomos de carbono y de nitrógeno del inner ring.

Tabla 2. Factores de peso para la molécula de ADI-LiPc.

Atom Type	(μ) _{av}	No	μ iNi	% atom type	% atom	Wi
OUTER RING A-CARBON	0.0462	12	0.55	9.37	0.78	0.0078
OUTER RING B-CARBON	0.0481	12	0.58	9.77	0.81	0.0081
TOP CARBON-MC	0.1685	1	0.17	2.85	2.85	0.0285
TOP CARBON-LC	0.1265	2	0.25	4.28	2.14	0.0214
BOTTOM CARBON-LC	0.0739	18	1.33	22.49	1.25	0.0125
INNER RING-CARBON	0.1565	8	1.25	21.18	2.65	0.0265
BOTTOM CARBON & NITROGEN-MC	0.1124	4	0.45	7.60	1.90	0.0190
LITHIUM ATOM	0.0757	1	0.08	1.28	1.28	0.0128
INNER RING-NITROGEN	0.1565	8	1.25	21.18	2.65	0.0265
		$\Sigma\mu$ iNi=	5.91	100		

3.3.2 Nuevos parámetros de Lennard-Jones

En las Tablas 3 y 4 se reportan los valores de los nuevos parámetros de Lennard-Jones ϵ y σ para el TMA-LiPc y el ADI-LiPc respectivamente. Estos valores tienen aplicada la corrección del dipolo inducido y la de los factores de peso.

En la mayoría de los casos los valores corregidos de ϵ son mayores que los utilizados inicialmente, provenientes del Dreiding force field [17], mientras que los de σ son menores. Esta afirmación indica que el H₂ puede acercarse mucho más al sitio de interés en la molécula de adsorbente con energías de enlace mucho más altas. Al tener energías de enlace mucho más altas, las moléculas

de H₂ se mantienen fuertemente unidas al adsorbente, ocasionando que sea más fácil la adsorción permanente del gas.

Tabla 3. Parámetros de interacción de Lennard-Jones para los diferentes tipos de átomos con el hidrógeno corregidos con el método de los factores de peso para las moléculas de TMA-LiPc (a) y ADI-LiPc (b).

Atom type in TMA-LiPc	ϵ' [kcal/mol]	σ' [Å]
OUTER RING C-ZONE A	0.0990	3.162
OUTER RING C-ZONE B	0.0958	3.170
CATION TOP-C	0.1305	3.090
CATION BOTTOM-C	0.1056	3.145
INNER RING-C	0.1381	3.075
CATION BOTTOM-N	0.1040	3.020
INNER RING-N	0.1173	2.990
LITHIUM ATOM	0.2553	2.328

(a) TMA-LiPc

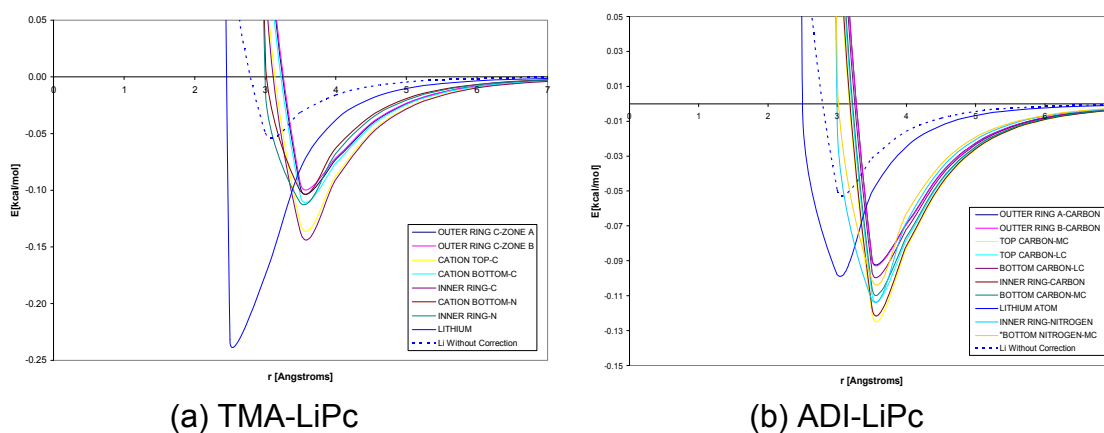
Atom type in ADI-LiPc	ϵ' [kcal/mol]	σ' [Å]
OUTTER RING A-CARBON	0.0904	3.186
OUTTER RING B-CARBON	0.0909	3.184
TOP CARBON-MC	0.1199	3.112
TOP CARBON-LC	0.1093	3.136
BOTTOM CARBON-LC	0.0968	3.168
INNER RING-CARBON	0.1169	3.118
BOTTOM CARBON-MC	0.1059	3.144
LITHIUM ATOM	0.1105	2.497
INNER RING-NITROGEN	0.1172	2.990
BOTTOM NITROGEN-MC	0.1044	3.019

(b) ADI-LiPc

La Figura 10 muestra los pozos de potencial obtenidos (Lennard-Jones) para cada sitio de interacción H₂-TMA-LiPc y H₂-ADI-LiPc. En ambas graficas (a y b) se hizo una comparación entre la curva de potencial del átomo de litio con los parámetros originales del dreiding y la curva de potencial del mismo átomo con los parámetros de Lennard-Jones corregidos. Como se puede notar en la grafica

(a), existe una discrepancia significativa entre el pozo de potencial con los parámetros originales (Línea punteada azul) y el calculado con las respectivas correcciones (línea continua azul) lo que permite afirmar que el hecho de omitir las correcciones tratadas en este estudio conlleva a resultados erróneos o poco confiables.

Figura 10. Potencial de Lennard-Jones para los diferentes tipos de átomos corregidos con el método de dipolo inducido y factores de peso para las moléculas de TMA-LiPc (a) y ADI-LiPc (b).



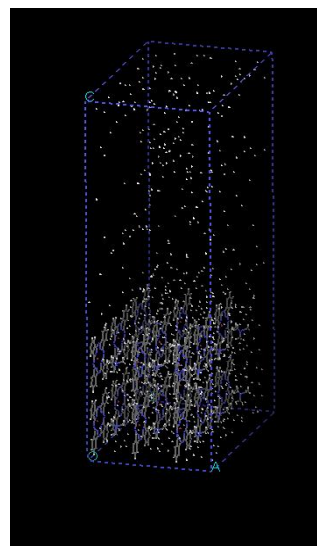
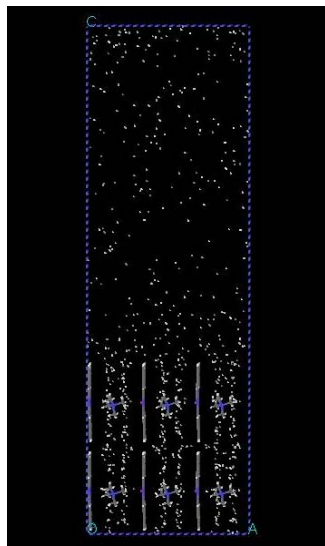
3.4 Resultados de las simulaciones en MD

3.4.1 Configuraciones finales en MD

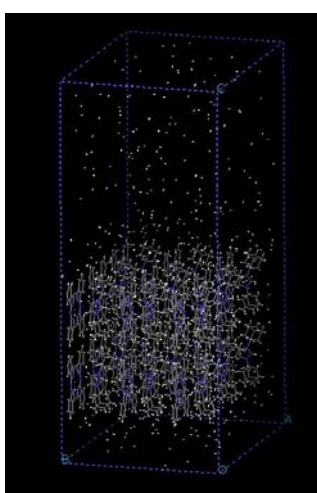
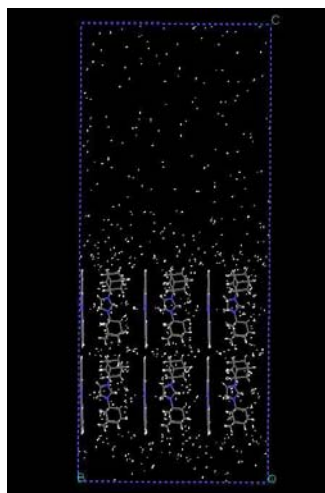
Para obtener una idea acerca de la distribución final de H_2 y de las moléculas de adsorbente en las simulaciones en MD, dos vistas son mostradas tanto para el TMA-LiPc como para el ADI-LiPc (ver Figura 11). La parte (a) de la figura muestra la configuración final de las moléculas de hidrógeno y de las capas de adsorbente de TMA-LiPc, para una distancia ILD igual a 8.49 Å a 77K y presión igual a 64.35 bar. Un porcentaje en peso de hidrógeno adsorbido igual a 7.47% es el calculado para este sistema. La parte (b) muestra la configuración final de las moléculas de hidrógeno y de las capas de adsorbente de ADI-LiPc, para una

distancia ILD igual a 10.1 Å a 77K y presión igual a 66.88 bar. Para este sistema el porcentaje de hidrógeno adsorbido es 4.97%. Variando el volumen y la temperatura de cada sistema se calcularon todos los puntos de las isothermas de adsorción. A medida que el volumen de la celda disminuía, la presión del sistema se hacía más grande, como también la cantidad de hidrógeno adsorbido.

Figura 11. Configuración final de una simulación en MD para TMA-LiPc (a) y ADI-LiPc (b).



(a) TMA-LiPc

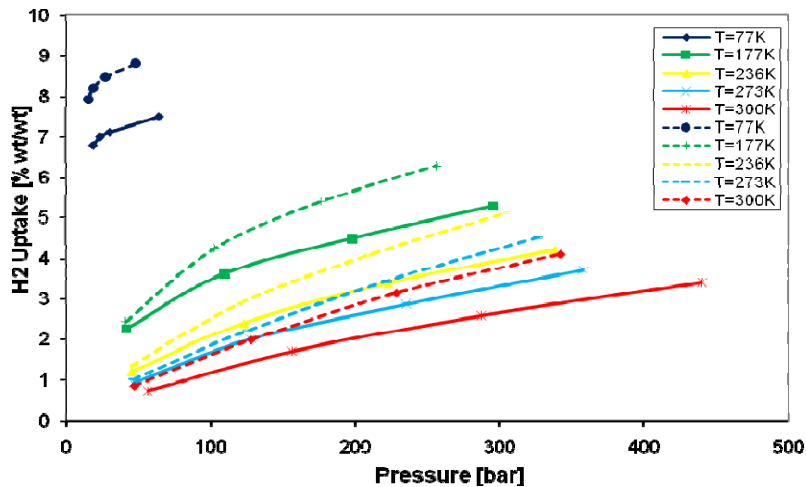


(b) ADI-LiPc

3.4.2 Isotermas de adsorción

El resultado de mayor importancia buscado con este estudio son las isotermas de adsorción, ya que con estas se determina la capacidad de almacenamiento del material como función de las variables que se pueden manipular de forma más fácil en un sistema de almacenamiento. Dichas variables son la temperatura y la presión del sistema. Para el TMA-LiPc a temperatura ambiente (300K), el porcentaje de adsorción varía desde 0.71% a 3.4% a una ILD de 8.49 Å. A una ILD de 10, dicho porcentaje varía desde 0.83% a 4.09%. El mayor porcentaje de adsorción se encuentra alrededor del 7.5% para ILD igual a 8.49 Å y 9% para ILD igual a 10 Å (Figura 12). Como era de esperarse la cantidad de hidrógeno adsorbido aumenta a medida que la distancia de separación entre capas se hace mayor, debido a la gran cantidad de espacio disponible entre las capas de adsorbente para el almacenamiento del gas.

Figura 12. Isotermas de adsorción de hidrógeno para la molécula de TMA-LiPc usando dos distancias ILD. Línea continua ILD=8.49 Å, línea punteada ILD=10 Å.

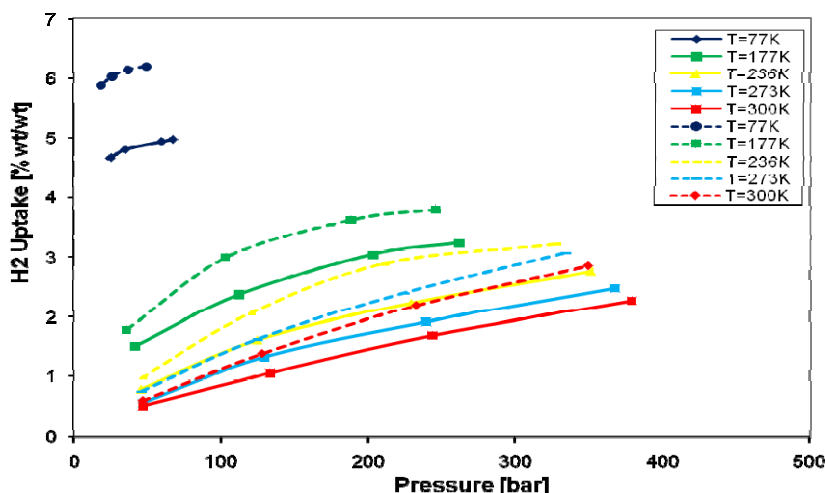


Para el ADI-LiPc a temperatura ambiente (300K), el porcentaje de adsorción varía desde 0.50% a 2.27% a una ILD de 10.1 Å. Cuando se aumenta la ILD hasta 11.6 Å, el porcentaje en peso de hidrógeno almacenado varía desde

0.59% a 2.86%. El mayor porcentaje de adsorción se encuentra alrededor de 5% para una ILD de 10.1Å y 6.2% para una ILD de 11.6Å (Figura 13).

A pesar de que la molécula de ADI-LiPc tiene un momento dipolar mayor al del TMA-LiPc, generando un dipolo inducido mayor y por lo tanto mas atracción de moléculas de hidrógeno, la cantidad de hidrógeno adsorbido es mas grande en el TMA-LiPc que en el ADI-LiPc. Esto puede ser causado por el efecto de la geometria de la molécula. La molécula de ADI-LiPc tiene una distancia ILD mayor que el TMA-LiPc (10.1Å y 8.49Å respectivamente), pero de igual manera el tamaño del cation ADI es mucho mas grande que el TMA, por lo que la cantidad de espacio disponible para almacenar gas se hace pequeña. Al momento de seleccionar un nuevo material de estudio para almacenamiento de hidrógeno, debe haber un equilibrio entre propiedades físicas del material como la geometria y el momento dipolar.

Figura 13. Isotermas de adsorción de hidrógeno para la molécula de ADI-LiPc usando dos distancias ILD. Línea continua ILD=10.1 Å, línea punteada ILD=11.6 Å.



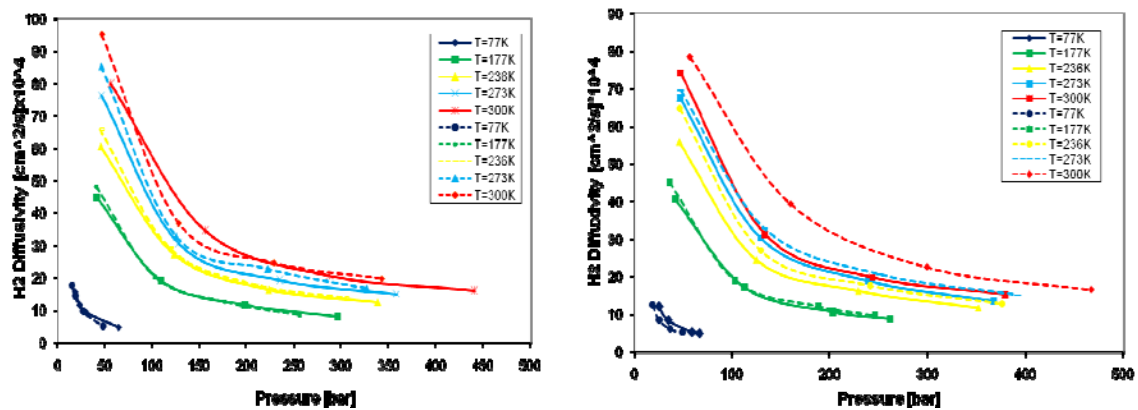
Observando las Figuras 12 y 13, se puede notar que a temperaturas altas, el porcentaje de H₂ adsorbido varia de forma lineal (directamente proporcional) con la presión del sistema. A medida que la temperatura disminuye, se va perdiendo esta linealidad y las isotermas se tornan de forma curvada. EL TMA-LiPc puede

alcanzar la meta de 6.5% en peso propuesta por el departamento de energía de los estados unidos (DOE) a temperaturas cercanas a los 77K. El ADI-LiPc solo cumpliría esta meta si la distancia de separación entre capas fuera igual o superior a 11.6 Å y temperaturas cercanas a los 77K. Según este análisis, el material mas apto y con mas opciones de desarrollo para tecnologías de almacenamiento de hidrógeno es el TMA-LiPc.

3.4.3 Coeficientes de difusión de hidrógeno en el adsorbente

La Figura 14 muestra los coeficientes de difusión de H₂ en el cristal de adsorbente como una función de la presión y la temperatura para las dos distancias de separación entre capas evaluadas para el TMA-LiPc y el ADI-LiPc respectivamente. El coeficiente de difusión es directamente proporcional a la temperatura e inversamente proporcional a la presión. Sin embargo, no existe relación directa entre la difusividad del H₂ y la ILD. En algunos casos, a ciertas condiciones de temperatura y presión, la difusividad del H₂ es mayor para las ILD de valores más altos mientras que en otros ocurre el caso contrario.

Figura 14. (a) Coeficiente de difusión de H₂ en TMA-LiPc a ILD=8.49 Å (línea sólida) e ILD=10 Å (línea punteada). (b) Coeficiente de difusión de H₂ en ADI-LiPc a ILD=10.1 Å (línea sólida) e ILD=11.6 Å (línea punteada).



CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por medio de los métodos computacionales usados, se noto que al dopar los sistemas de litio phthalocianina con cationes como tetrametil amonio y adamantil imidazolio, se mejora la capacidad de adsorción debido al incremento del momento dipolar, disponibilidad de espacio alrededor de las moléculas de adsorbente, y las fuertes interacciones entre el nuevo sistema y las moléculas de hidrógeno. La adsorción de hidrógeno es una función de las características electrónicas y geométricas de la molécula, como también de la presión y temperatura del sistema.

Teóricamente se encontró que a temperaturas bajas y presiones moderadas se obtienen porcentajes de hidrógeno almacenado que satisfacen las metas propuestas por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE). Por lo que es necesario continuar la investigación en materiales con altos momentos dipolares, para tratar de encontrar el material que pueda cumplir con estas metas a temperaturas cercanas a la ambiente.

Con este estudio computacional también se encontró que entre los dos materiales estudiados, a las mismas condiciones de presión y temperatura, el que tiene mayor capacidad de almacenamiento de H₂ gaseoso es el TMA-LiPc. Es necesario realizar trabajos experimentales con el TMA-LiPc para probar la confiabilidad de la estructura cristalina ideada para realizar las simulaciones en dinámica molecular (MD).

La exactitud de los resultados de sistemas modelados en mecánica cuántica depende directamente de la correcta selección del método de cálculo, ya sea *ab initio*, DFT, o algún método semiempíricos; los resultados de una simulación en MD dependen del buen desarrollo del force field usado.

RECOMENDACIONES

El paso siguiente en este trabajo sería realizar la síntesis experimental de los dos materiales evaluados teóricamente, con el fin de encontrar las isotermas de adsorción de forma experimental y de esta manera comparar estos resultados con los obtenidos computacionalmente para evaluar la efectividad que tiene el modelo usado en la predicción de propiedades de adsorción de este tipo de materiales.

Para el estudio computacional no solo de materiales para almacenamiento de hidrógeno, sino para otros sistemas de Ingeniería Química, es necesario contar con dispositivos de alta tecnología como lo son los clusters de computadores, que permitan desarrollar cálculos avanzados en tiempos de simulación relativamente cortos. Aunque la escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander no tiene este tipo de aparatos, la Universidad cuenta con un Centro de Tecnologías de Información y Comunicación (CENTIC), el cual posee una cantidad considerable de computadores. Solo sería necesario implementar la investigación en métodos de computación en paralelo para hacer trabajar muchos de estos equipos como si fueran una sola gran máquina y de esta manera solucionar sistemas complejos de forma rápida.

REFERENCIAS

- [1] Zhang, Y., Scanlon, L. G., et al. "Computational investigation of adsorption of molecular hydrogen on lithium-doped corannulene." *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 22532-22541.
- [2] Lamonte, K., Gómez, D., et al. "Molecular dynamics simulations of H₂ adsorption in tetramethyl ammonium lithium phthalocyanine crystalline structures." *J. Phys. Chem. B* 2008, 112, 15775-15782.
- [3] U.S. Department of Energy, A national vision of America's transition to a hydrogen economy - to 2030 and beyond," United States Department of Energy, Washington, DC, 2002.
- [4] Scanlon, L. G., Balbuena, P. B., et al. "Investigation of corannulene for molecular hydrogen storage via computational chemistry and experimentation." *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 7688-7694.
- [5] Zhang, Y., Scanlon, L. G., et al. "Hydrogen Adsorption in Corannulene-Based Materials. In Nanomaterials: Design and Simulation." *Elsevier Science Publishers: Amsterdam*, 2006, Vol. 18, pp 127-166.
- [6] Zhang, Y., Alonso, P. R., et al. "Crystalline structure and lithium-ion channel formation in self-assembled di-lithium phthalocyanine: Theory and experiments." *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 4659-4668.
- [7] Zhang, Y. "Computational study of the transport mechanisms of molecules and ions in solid materials." Ph.D. Thesis, Texas A&M University, 2006.
- [8] Frisch, M. J., Trucks, G. W., et al. "Gaussian03, Revision C.02 ed., Gaussian", Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- [9] Yong, C.W. , Smith, W., et al. "DL POLY: Application to Molecular Simulation." *Molecular Simulation*, vol. 28, pp. 385-471, 2002
- [10] Molecular Simulations Inc., "CERIUS 2," San Diego, CA, 1997.
- [11] Dennington, R., Keith T., et al. "GaussView, version 3.09," Semichem, Inc." Shawnee Mission, KS, 2003.
- [12] Frank H. "The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising," *Acta Crystallographica Section B* 2002, vol. 58, no. 3 Part 1, pp. 380-388.

- [13] Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, et al. "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria." 3rd ed.; Prentice Hall: New Jersey, 1999.
- [14] C. G. Gray and K. E. Gubbins, Theory of Molecular Fluids, vol. 1, Clarendon Press, Oxford, England, 1984.
- [15] Ishiguro, E., Arai, T., et al. "On the Polarizability of the Hydrogen Molecule," Proceedings of the Physical Society, 1952, vol. 65, no. 3, pp. 178–187.
- [16] Johnson, J., Wang, Q. "Phase equilibrium of quantum fluids from simulation: Hydrogen and neon," Fluid Phase Equilibria, 1997, vol. 132, pp. 93–116.
- [17] Mayo, S. L., Olafson, B. D, et al. "Dreiding: A generic force field for molecular simulations." J. Phys. Chem. 1990, *94*, 8897-8909.
- [18] Zhang, Y., Alonso, P., et al. "Crystalline Structure and Lithium-Ion Channel Formation in Self-Assembled Di-Lithium Phthalocyanine: Theory and Experiments," J. Phys. Chem. B, 2004.
- [19] Szabo, A., Ostlund, N. "Modern Quantum Chemistry." Dover Publications, 1989, Inc., Mineola, NY, 1st ed.
- [20] Lamonte, K. "Modeling H₂ adsorption in carbon-based structures." M.Sc. Thesis, Texas A&M University, 2008.
- [21] Foresman, J. and Frisch, A. "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods", Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2nd edition, 1996.

ANEXO 1. Métodos *ab initio*, DFT y semiempíricos

Varias técnicas basadas en química cuántica han sido desarrolladas para predecir características moleculares. Estas técnicas pueden ser divididas en tres categorías: *ab initio*, teoría del funcional de la densidad, y métodos semiempíricos. Métodos *ab initio* se refieren a aquellas técnicas en las que se soluciona directamente la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo $\Psi H = \Psi E$; los dos métodos *ab initio* más comunes son Hartree-Fock y la teoría de perturbación de Moller-Plesset [19]. Los métodos *ab initio* no requieren parametrización y son considerados como los más rigurosos disponibles hasta el momento, sin embargo este tipo de cálculos también son los más costosos computacionalmente.

Los métodos DFT solucionan inicialmente el sistema para la densidad electrónica usando un funcional para luego recalcular la función de onda Ψ . Aunque se ha probado la existencia de una verdadera función universal, esta no ha sido descubierta todavía, por lo tanto los funcionales de DFT requieren el uso de parámetros aproximados con datos experimentales. Solo pocos parámetros son necesarios para modelar la tabla periódica completamente con métodos DFT y los resultados son muy cercanos a los obtenidos con métodos *ab initio* pero con la gran ventaja de emplear tiempos de computación mucho menores. DFT es considerado un poco menos riguroso que *ab initio* pero todavía cerca al método fundamental [20].

Los métodos semiempíricos son modelos altamente parametrizados que generalmente han sido establecidos para trabajar solo con los átomos más comunes basándose en datos experimentales. Los métodos semiempíricos frecuentemente producen resultados muy cercanos a los métodos *ab initio* y DFT, pero estos resultados no se pueden generalizar para toda la tabla periódica [21], por lo tanto estos métodos no son considerados como rigurosos, sin

embargo los métodos semiempíricos son los más baratos computacionalmente y pueden modelar sistema mucho más grandes que los sistemas que se pueden modelar actualmente con *ab initio* y DFT. En este estudio el método DFT B3LYP fue usado para estimar la geometría molecular, distribución de cargas, estructura del cristal, momento dipolar y polarisabilidad para los dos materiales evaluados (TMA-LiPc y ADI-LiPc). La principal desventaja de este método computacional es la falta de exactitud al representar interacciones débiles como las de van der Waals presentes entre el H₂ y el carbono. Por esta razón para el desarrollo del force field se usó el método M052X el cual tiene una mayor exactitud al representar interacciones débiles en comparación con el método B3LYP.

ANEXO 2. Métodos basados en dinámica molecular (MD)

Los métodos basados en dinámica molecular (MD) producen resultados que pueden ser usados para obtener propiedades de la termodinámica estadística, por lo que pueden ser usados en escala macro. Por ejemplo, los resultados de MD incluyen las velocidades de todas las partículas que a su vez pueden ser relacionadas con la temperatura. Con MD también pueden ser estimadas propiedades del sistema tales como presión y energía y propiedades del material tales como coeficiente de difusión binario, viscosidad, y conductividad iónica. En este estudio MD fue usado para estimar el porcentaje en peso de hidrógeno adsorbido y los coeficientes de H_2 en ambos materiales. MD simula los centros atómicos como puntos fijos conectados por enlaces irrompibles con fuerzas actuando sobre los átomos, las cuales dependen de la configuración del sistema y parámetros empíricos. El conjunto de funciones de fuerza y parámetros empíricos forman el llamado "force field"; Los programas de MD pueden implementar uno o más force fields [20]. Un programa MD modifica velocidades atómicas y fuerzas de acuerdo a la segunda ley de Newton con el fin de controlar la energía total del sistema, la cual es definida generalmente por la suma de contribuciones individuales de energía cinética de los centros atómicos, potencial de los enlaces (lineales, angulares y dihedrales), y el potencial de van der Waals [9]. Todos los términos son llevados a su valor mínimo durante una simulación en MD. Otros términos como campo eléctrico o magnético externo pueden ser incluidos en las simulaciones.

Como en termodinámica estadística, las simulaciones en MD usan ensambles (canónicos, gran canónicos, etc) para fijar algunas combinaciones de volumen, temperatura, presión, o energía a valores particulares y permitir que los otros fluctúen cerca al punto de equilibrio. En este estudio todas las simulaciones en MD usaron ensamble NVT, el cual fija el número de moléculas, volumen, y temperatura, y permite fluctuaciones de energía y presión.

Después de que una simulación en MD ha sido ejecutada, los resultados pueden ser analizados con una variedad de herramientas con el fin de comparar con resultados experimentales. El primer paso en el análisis es verificar que el sistema MD es energéticamente y mecánicamente estable. La estabilidad energética se puede verificar fácilmente tomando en el archivo de salida de DL_POLY [9], la energía del sistema en función del tiempo después del periodo de equilibrio. Para estos sistemas, la estabilidad energética se asegura cuando la energía total del sistema está en su valor mínimo u oscila cerca a este valor. La estabilidad mecánica puede ser verificada por medio de la función de autocorrelación de velocidad (VACF). Para sistemas de fase gas y fase líquida, la VACF comienza una oscilación amortiguada alrededor de cero; la mayoría de sistemas gaseosos se amortiguan muy rápido. Los sistemas de fase sólida también oscilan alrededor de cero, pero pueden no ser amortiguados. En todas las fases, tan pronto como las oscilaciones no crezcan, el sistema es mecánicamente estable. Los coeficientes de difusión de un fluido también pueden ser calculados directamente de los resultados de MD calculando la pendiente de la función desplazamiento cuadrado medio (MSD) cuando el tiempo tiende a infinito. La función de distribución radial es una medida de la estructura semiestable presente en el sistema. $g_{ij}(r)$ es calculada contando el número de partículas de tipo j localizadas en una circunferencia de radio r con centro en una partícula, normalizando este valor dividiéndolo por la densidad del elemento j en el sistema [20]. A medida que r tiende a un valor grande más allá del cual las dos partículas no interactúan, $g_{ij}(r)$ tiende a 1. DL_POLY reporta los datos de $g_{ij}(r)$ en el archivo de salida RDFDAT [9].