



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Posgrado en Ciencias (Química)

**Funciones gaussianas en
sistemas periódicos:
aplicaciones en MOF y
evaluación de integrales
electrónicas.**

Tesis que presenta

Marcos Rivera Almazo

Matricula 2173802190

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias (Química)

Director:

Dr. Jorge Garza Olguín

Jurado:

Presidente: Dr. Marcelo Enrique Galván Espinosa

Secretario: Dr. Joel Ireta Moreno

Vocal: Dr. Robin Preenja Sagar

Vocal: Dr. Minhuy Hô Nguyen

Vocal: Dr. Julio Manuel Hernández Pérez

Correo electrónico: marcos.almazo19@gmail.com

Iztapalapa, Ciudad de México, 13 de Septiembre del 2023

Las interacciones débiles

Entre los laberintos atómicos
que forman la red de mi memoria,
deambula una molécula mensajera
frente a receptores atónitos.

Anda con una gran euforia,
buscando entre archiveros
la pista de un momento
con naturaleza definitoria.

Pero le resulta imposible
no retrasarse en su camino
por las huellas que han dejado
los vastos archivos vecinos.

Llena se encuentra esta senda
de interacciones variadas:
de colegas moleculares
y lugares memorables,
de acompañantes infalibles
y situaciones impensables.

A pesar de esto es seguro
el camino establecido,
la meta guarda iones
impidiendo un gran desvío.

Pero son las interacciones
que se encuentra en el camino
las que hacen suave el paso
y disfrutable el destino.

A pesar de ser sutiles,
son tan bastas, que inclusive
nos quedaremos otro rato,
quizá una hora, quizá otra historia.

A Yunuen, mi sitio preferido.



Foto de la biblioteca de UAM-I.

Marcos Rivera, 2023.

Agradecimientos

Agradezco a mis padres Marco y Elizabeth. Gracias a su esfuerzo y sus lecciones me encuentro ahora terminando este doctorado. A mis abuelos Martha y Vicente. No habría podido realizar mis estudios en sus varias etapas sin su apoyo.

A mi esposa Yunuen, por tantos años de compañía y apoyo. Por todo el cariño y los ánimos, por ayudarme a recuperar la confianza en n ocasiones.

A mi asesor Jorge Garza, por su apoyo continuo y sus enseñanzas. Ha sido inspirador trabajar bajo su guía y ejemplo estos años. A Rubicelia Vargas, quien me introdujo a esta disciplina y me ha motivado a esforzarme continuamente. A ambos, gracias por su trato tan entrañable.

A mis sinodales Marcelo, Joel, Robin, Julio y Minhhuy, por su revisión de este escrito y sus observaciones para mejorarlo. Sin duda fueron vitales para fortalecer este trabajo y mi visión en la investigación.

A Argel Ibarra y Ana Martínez, por su apoyo y ejemplo durante la discusión y escritura de los artículos. Nuestras reuniones fueron para mí muy amenas y enriquecedoras.

A Juan, Julio, Daniel, Omar y Gabriel, con quienes he compartido la pasión por el camino académico y una comprensión mutua de los costos que conlleva.

A una gran cantidad de amigos y colegas (Alan, Fany y Letty, CEUAMI, Supercómputo, Área de FQT, Vargas Garza Group), cuyas palabras durante la licenciatura, maestría y doctorado me ayudaron siempre a confiar en mi capacidad.

Al Laboratorio de Supercómputo de la UAM-I, por el tiempo de cómputo otorgado. Al CONACyT por el apoyo mediante la beca de doctorado (CVU 567379).

Producción

Se presentan en esta sección las participaciones en congresos y la publicación de artículos, como muestra del trabajo realizado durante el doctorado. Se señala con un asterisco al principio (*) aquellas contribuciones directamente asociadas al trabajo expuesto en esta tesis.

Durante el periodo que comprendió el doctorado fueron realizadas las siguientes presentaciones:

- Hands-On DFT and Beyond Summer School. 26 de Agosto al 6 de Septiembre de 2019. Barcelona, España. Poster: Exact-exchange effects in hybrid exchange-correlation functionals to describe metal oxides.
- XVIII Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica. 24 al 26 de Octubre de 2019. Toluca, Estado de México. Poster: Efecto del intercambio exacto en la composición variable entre sistemas SrTiO_3 y SrZrO_3 .
- * 12th WATOC Conference. 3 al 8 de Julio de 2022. Vancouver, Canadá. Poster: Inquiring on the differences between isostructural MFM-300(Sc) and MFM-300(In) with computational methods.
- * MSSC 2022 - Ab initio Modelling in Solid State Chemistry. 19 al 23 de Septiembre de 2022. Londres, Inglaterra (Edición Virtual). Charla corta: Exploring the differences between isostructural MOFs MFM-300(Sc) and MFM-

300(In) using computational methods. *Reconocimiento como Mejor charla corta.*

- * XX Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica. 17 al 19 de Noviembre de 2022. Cuernavaca, Morelos. Poster: Evaluando integrales electrónicas de sistemas periódicos con cómputo heterogéneo.
- * Seminarios del Posgrado en Química 2023-I. 17 de febrero de 2023. UAM-Iztapalapa. Charla: Adsorción de gases en MOF: estudio de interacciones desde la Química Computacional.
- XI Reunión anual de la División de Estado Sólido de la Sociedad Mexicana de Física. 3 al 5 de Mayo del 2023. Xicotepec de Juárez, Puebla. Charla: Vacancia de oxígeno como atractor no nuclear en CaTiO_3 .

Las siguientes publicaciones fueron realizadas durante la estancia en el programa de posgrado. Las mismas pueden ser consultadas en el Apéndice C.

- Díaz-Ramírez, M. L., Vargas, B., Raziél Álvarez, J., Landeros-Rivera, B., Rivera-Almazo, M., Ramos, C., Gabriel Flores, J., Morales, E., Vargas, R., Garza, J., González-Zamora, E., Martínez, A., Solís-Ibarra, D., e Ibarra, I. A. (2020). Fluorometric detection of iodine by MIL-53(Al)-TDC. *Dalton Transactions*, 49(20), 6572–6577. <https://doi.org/10.1039/d0dt00945h>
- * Rivera-Almazo, M., Díaz-Ramírez, M. L., Hernández-Esparza, R., Vargas, R., Martínez, A., Martis, V., Sáenz-Cavazos, P. A., Williams, D., Lima, E., Ibarra, I. A., y Garza, J. (2021). Identification of the preferential CO and SO₂ adsorption sites within NOTT-401. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(2), 1454–1463. <https://doi.org/10.1039/d0cp04668j>
- García-Miranda, J.J.; Garza, J.; Ibarra, I.A.; Martínez, A.; Martínez-Sánchez, M.A.; Rivera-Almazo, M.; Vargas, R. Electronic Structure of Systems Con-

fined by Several Spatial Restrictions. En *Chemical Reactivity in Confined Systems*; John Wiley Sons, Ltd.; NJ, USA, 2021; Capítulo 4; p. 69.

- * Rivera-Almazo, M., Perez-Sanchez, E., Martínez-Ahumada, E., Martínez, A., Garza, J., Ibarra, I. A., y Vargas, R. (2022). Isostructural MFM-300(Sc) and MFM-300(In): Adsorption Behavior to Determine Their Differences. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(15), 6465-6471. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c00742>
- * Rivera-Almazo, M. y Garza, J. (2023). Evaluation of coefficients for the expansion of the overlap distribution of Real Solid Harmonics GTFs as linear combination of Hermite GTFs. **En preparación.**
- Rivera-Almazo, M., González, F., Vargas, R. y Garza, J. (2023). Oxygen vacancies acting as non-nuclear attractors in CaTiO_3 and their effect on the luminescence sensitization of Yb^{3+} . **En preparación.**

Todas las imágenes aquí presentadas fueron generadas por el autor, con la excepción del logotipo de la Universidad Autónoma Metropolitana y el fragmento del mural del teatro del Fuego Nuevo, de Arnold Belkin y ubicada en la UAM-Iztapalapa, mostrada en la sección Resumen.

Las imágenes fueron generadas con las siguientes herramientas:

- Edición de imágenes: GIMP.
- Modelos moleculares: Jmol, VMD y Blender.
- Gráficos: gnuplot, Mathematica y matplotlib.
- Mapas de diferencias de densidad electrónica: Crysplot.

Índice general

| | |
|---|-----------|
| Agradecimientos | II |
| Producción | IV |
| 1. Resumen | 1 |
| 2. Introducción | 3 |
| 3. Estructura electrónica de sistemas cristalinos | 7 |
| 3.1. Cristales y sistemas periódicos | 7 |
| 3.2. Fundamentos de estructura electrónica | 9 |
| 3.2.1. Construcción de Orbitales Cristalinos | 11 |
| 3.3. Integrales electrónicas | 13 |
| 3.3.1. Truncamiento de sumas mediante Gaussianas Adjuntas | 17 |
| 4. Adsorción de Gases en MOF | 21 |
| 4.1. Materiales tipo MOF | 21 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2. Objetivos específicos | 24 |
| 4.3. Metodología | 25 |
| 4.4. Resultados | 29 |
| 4.4.1. Optimización de geometría | 29 |
| 4.4.2. Interacciones intra e intermoleculares | 32 |
| 4.4.3. Espectro IR de NOTT-401 | 35 |
| 4.4.4. Diferencias entre MFM-300(In) y MFM-300(Sc) | 37 |
| 5. Evaluación de integrales electrónicas de sistemas periódicos | 44 |
| 5.1. Antecedentes | 44 |
| 5.1.1. Cómputo heterogéneo | 46 |
| 5.2. Estructura de la biblioteca | 50 |
| 5.2.1. Clases básicas | 51 |
| 5.2.2. Evaluación de integrales | 61 |
| 5.2.3. Herramientas de soporte | 71 |
| 5.2.4. Validación de los resultados | 77 |
| 6. Conclusiones | 81 |
| Apéndices | |
| Apéndice A. Tolerancias sobre integrales electrónicas en CRYSTAL | 84 |

| | |
|---|------------|
| Apéndice B. Métodos para el análisis de interacciones | 87 |
| B.1. Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas | 87 |
| B.1.1. Puntos críticos de las interacciones Ad..MOF | 90 |
| B.2. Índice de Interacciones No Covalentes | 93 |
| B.2.1. Gráficas NCI para MFM-300 | 94 |
| Apéndice C. Publicaciones | 95 |
| Bibliografía | 131 |



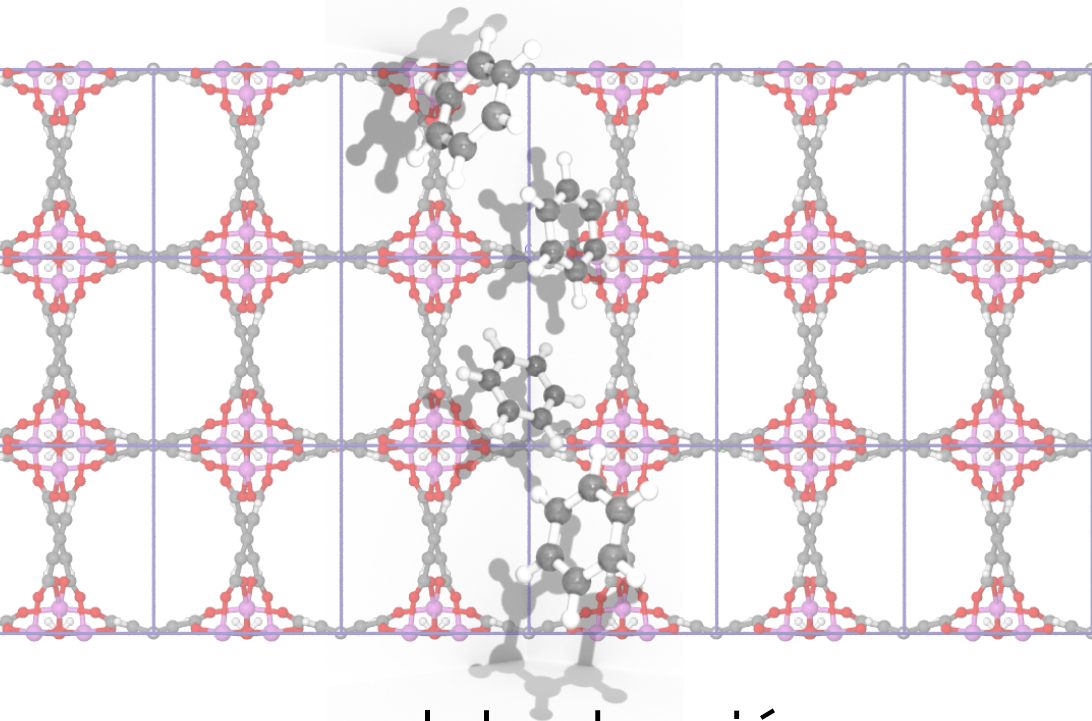
1

Resumen

Los materiales cristalinos pueden presentar propiedades útiles para su aplicación en situaciones diversas. Entre éstas, la captura de gases puede beneficiarse de una mayor caracterización del fenómeno de adsorción que presentan; esta caracterización puede ser brindada por medio de cálculos de estructura electrónica para sistemas periódicos. Este tipo de análisis puede requerir de muchos recursos computacionales, en parte por el procesamiento de las integrales electrónicas, cantidades fundamentales y numerosas en los cálculos involucrados. Así, el desarrollo de una herramienta moderna para la evaluación de estas integrales puede resultar de utilidad, permitiendo el uso de más plataformas de cómputo y facilitando el acceso a los procedimientos involucrados.

Esta tesis presenta los resultados de un proyecto conformado por el estudio teórico de sistemas cristalinos (específicamente tipo MOF) y el desarrollo de un código para la evaluación de integrales electrónicas en este tipo de sistemas. Los cálculos sobre la adsorción de gases en MOF dieron posibles explicaciones para una serie de observaciones experimentales, que podrían luego ser tomados en cuenta en el estudio y diseño de materiales análogos. Por otro lado, el código desarrollado en

este proyecto demuestra una buena reproducción de las integrales hasta ahora implementadas respecto a un código de referencia, a la vez que permite el acceso a los procedimientos para su resolución. Tanto en los cálculos realizados como en la implementación del código se hace uso de funciones gaussianas como funciones de base, demostrando de paso la valía de este tipo de funciones en cálculos de sistemas periódicos.



Introducción

Los materiales de tipo cristalino se caracterizan por una composición ordenada de sus componentes atómicos, siendo posible aprovechar esto para el diseño de sistemas con características específicas[1]. En esta clasificación encontramos a los materiales tipo Metal Organic Framework (MOF, p.s.s.i¹), conocidos en español como Marcos o Cajas Metal-Orgánicas. Los MOF son materiales principalmente constituidos por centros metálicos coordinados por ligandos orgánicos polidentados, conectando cada ligando a uno o más centros metálicos y formando consecuentemente redes cristalinas porosas[2, 3].

Dado que es posible escoger entre una gran variedad de centros metálicos y de ligandos polidentados, en principio es posible diseñar un MOF con características *ad hoc* para una aplicación dada. Es posible, por ejemplo, seleccionar ligandos de distintas longitudes con el fin de aumentar o disminuir los tamaños de los poros, funcionalizar estos ligandos para favorecer ciertas interacciones, agregar otros ligandos de utilidad a los centros metálicos o diseñar estructuras con sitios de metal abierto²[4, 5]. Algunas de las aplicaciones de los MOF son la captura o separación

¹Abreviatura de *por sus siglas en inglés*.

²Metales cuya esfera de coordinación no está saturada.

de gases, catálisis heterogénea, detección, transporte de medicamento y almacenamiento de energía. En la mayoría de estas aplicaciones, y en específico para la captura de gases, resulta importante la porosidad de estos sistemas, siendo capaces de contener una cantidad considerable de moléculas huéspedes que pueden ser almacenadas o experimentar transformaciones de distintos tipos.

El estudio de materiales puede ser asistido actualmente por la Química Teórica, otorgando explicaciones probables de sus propiedades físicas y químicas. De los métodos existentes, los cálculos de estructura electrónica con condiciones periódicas resultan adecuados para el análisis de sistemas cristalinos, brindando información valiosa para el entendimiento de sus propiedades dada su estructura atómica[6]. Este tipo de estudios teóricos pueden dar información sobre la naturaleza de diversas propiedades, tales como la adsorción en superficies y poros, las señales observadas en espectros de infrarrojo, fenómenos magnéticos y electrónicos, entre otras[7].

En el caso específico de los MOF, al ser sistemas cuyas celdas unitarias son extensas, con amplias regiones desocupadas y en donde metales de transición suelen estar presentes, el uso de métodos basados en ondas planas para su estudio teórico puede presentar ciertos problemas. En concreto, en sistemas con celdas como las previamente descritas el número de funciones de base necesarias para lograr una buena descripción suele ser alto, resultando en un mayor costo computacional [8-11]. En contraste, los métodos que hacen uso de funciones localizadas como base, tales como las Funciones Tipo Gaussianas (GTF,p.s.s.i), requieren de un menor número de funciones de base en este tipo de sistemas. Además, el uso de funcionales híbridos dentro del esquema de DFT-KS, recomendados para la descripción de sistemas con metales de transición[12, 13], resulta computacionalmente económico al usar GTF, mientras que en el caso de ondas planas en general este tipo de funcionales implica un gran costo computacional[14-17].

Aún haciendo uso de GTF, un obstáculo para los cálculos de estructura electró-

nica de ciertos MOF es la cantidad de recursos computacionales que requieren[18]. Si bien algunos de estos materiales tienen celdas unitarias de tamaño reducido, y en consecuencia requieren de cantidades admisibles de poder computacional, existen otros cuyas celdas unitarias son muy extensas o poseen una gran cantidad y variedad de átomos[19, 20]. La alta simetría que estos sistemas presentan puede reducir en muchos casos los tiempos de cálculo, pero si deseamos explorar fenómenos como la captura de moléculas dentro del poro o la presencia de ciertos defectos perderemos dicha simetría de forma parcial o en su totalidad.

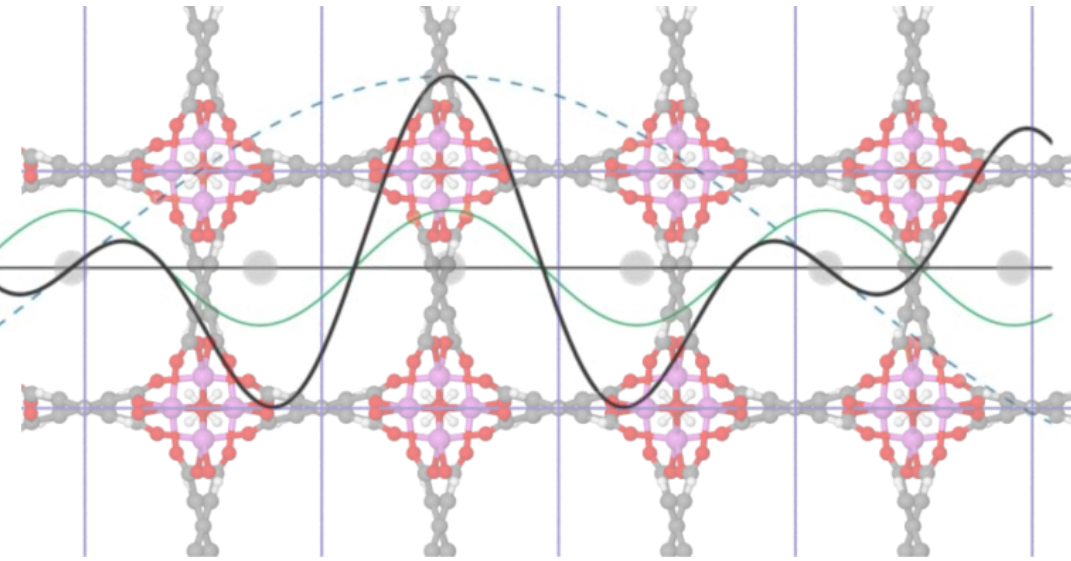
Una parte esencial de los cálculos descritos es la evaluación de integrales electrónicas (EIE), cuya cantidad es en general mayor para sistemas periódicos en comparación con sistemas moleculares. Por la importancia que tiene este paso pueden encontrarse trabajos diversos alrededor del tema, incluyendo aquellos sobre las metodologías de evaluación y las implementaciones para distintas plataformas [21-35]. Aún así, son pocos los trabajos que abordan esta cuestión en el caso de sistemas periódicos, y específicamente cuando se utilizan como base GTF [36].

En la actualidad una alternativa para acelerar los códigos de estructura electrónica es aprovechar la diversidad de dispositivos de cómputo disponibles, siendo las tarjetas gráficas (GPU,p.s.s.i) uno de los más aprovechados por su alta eficiencia y bajo consumo energético para tareas de ejecución en paralelo[37]. Algunas herramientas de Química Teórica que ya hacen uso de estos recursos adicionales han mostrando disminuciones considerables en los tiempos de cómputo, permitiendo con ello el estudio de sistemas de un mayor tamaño [32, 33, 38-40]. Sin embargo, existen distintos retos para poder hacer uso de estas tecnologías. Uno es la complejidad de varios códigos, desarrollados a través de décadas de rápido avance tecnológico, resultando complicada su adaptación a los paradigmas computacionales del momento. El segundo es la amplia variedad de arquitecturas que emplean los nuevos dispositivos, implicando formas diversas de ejecución [28].

Bajo el contexto descrito, se presenta el siguiente proyecto que explora tanto

el uso de cálculos de estructura electrónica para la descripción de materiales tipo MOF, como el desarrollo de una herramienta que sirva de apoyo en el cálculo de integrales electrónicas de este tipo de sistemas. En ambos casos, las metodologías empleadas hacen uso de GTF como funciones de base, cuyo amplio uso en el estudio de sistemas moleculares puede facilitar la extensión de las técnicas usadas en dichos estudios para los sistemas de nuestro interés[27]. Se presentan entonces dos objetivos principales:

- Estudiar la adsorción de gases dentro de materiales tipo MOF mediante cálculos de estructura electrónica para sistemas periódicos con funciones de base GTF con el fin de mejorar la comprensión de los fenómenos que exhiben.
- Desarrollar una biblioteca computacional moderna y accesible para la evaluación de integrales electrónicas de sistemas periódicos usando una base de GTF, que pueda ser utilizada en distintas plataformas para el cálculo o análisis de estas cantidades.



3

Estructura electrónica de sistemas cristalinos

3.1 Cristales y sistemas periódicos

Durante el siglo XVIII diversas observaciones científicas indicaban que ciertos sólidos presentaban una estructura repetitiva en su composición interna, reflejada en la estructura regular que mostraba a nivel macroscópico. Posteriormente, con ayuda de la difracción de rayos X y el modelo atómico, esto fue confirmado, estableciéndose que este tipo de objetos están formados por la repetición periódica de un bloque, llamado celda unitaria. A este tipo de sólidos se les conoce como cristales (del griego *krystallos*, hielo)[41].

Se puede definir un modelo de cristal ideal a partir de dos piezas fundamentales: una malla, que consiste en una serie de puntos en el espacio cuyo entorno es idéntico, y un motivo o base, conformado por los objetos que acompañan a los puntos de la malla (átomos, moléculas, proteínas)[42]. Algo importante en este modelo es que todos los puntos de la malla deben tener un entorno idéntico, siendo necesario entonces que este arreglo sea infinito. Bajo esta aproximación se desprecian los

bordes que un cristal real presenta y describimos de forma adecuada, si el sistema real es suficientemente grande, la parte interna conocida como bulto.

Un punto de la malla \mathbf{g} puede describirse de forma general con la siguiente expresión:

$$\mathbf{g} = n_a \mathbf{a} + n_b \mathbf{b} + n_c \mathbf{c}, \quad (3.1)$$

donde $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ son vectores base linealmente independientes y n_a, n_b, n_c son números enteros. Dado que la posición de un punto está dada por un vector, también se le refiere a \mathbf{g} como vector de la malla (Figura 3.1).

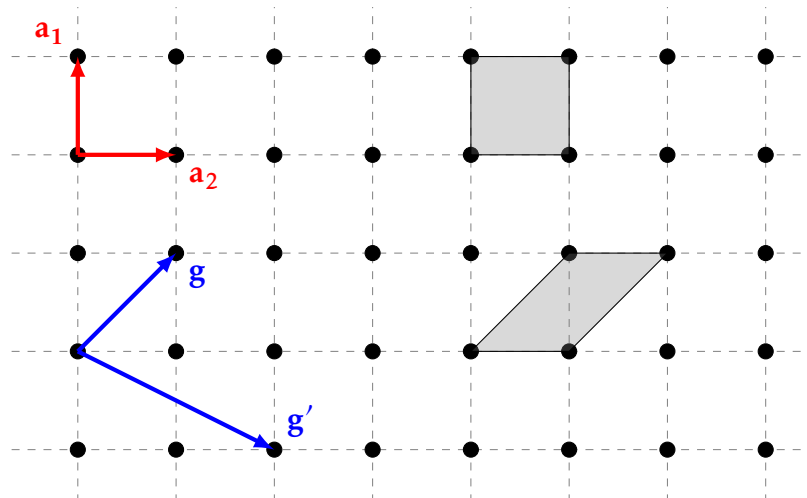


Figura 3.1: Malla cuadrada de dos dimensiones en espacio real. Los vectores $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ son posibles vectores base de la malla en espacio real; los vectores \mathbf{g} y \mathbf{g}' son combinaciones lineales de éstos. Las zonas sombreadas son celdas unitarias.

En ciertos casos es posible encontrar objetos formados por repeticiones periódicas sólo en dos dimensiones (láminas, como el caso del grafeno) o en una (polímeros). De forma general, se designa como sistema periódico a aquel formado por repeticiones periódicas, en al menos una dimensión, de una celda unitaria. Sin importar el número de dimensiones, el modelo de cristal ideal se utiliza para describir la región interna de este tipo de objetos.

3.2 Fundamentos de estructura electrónica

La importancia del modelo de cristal ideal reside en la equivalencia de los puntos de la malla descritos en la Ecuación 3.1: si nos trasladamos de uno de estos puntos a cualquier otro encontraremos un entorno idéntico al que encontramos en el punto de origen. Esta propiedad, llamada simetría traslacional, permite delimitar el problema de extensión infinita.

En el caso específico de los cálculos de estructura electrónica, en los cuáles es de interés describir el estado de los electrones alrededor de los núcleos, hay que considerar esta simetría al intentar resolver la ecuación de Schrödinger. Esto implica que el potencial $V(\mathbf{r})$ al que están sujetos los electrones deberá cumplir con esta condición:

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{g}) = V(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

con \mathbf{g} una traslación a cualquier punto de la malla (Ecuación 3.1). Bajo esta condición, la ecuación de Schrödinger también deberá respetar esta simetría. Por ello, las soluciones a la siguiente expresión:

$$\hat{H}(\mathbf{r} + \mathbf{g})\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{g}) = E\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{g}), \quad (3.3)$$

en la cuál se ha trasladado al sistema por un vector de la malla, deberán coincidir con la solución del sistema antes de esta traslación.

Las funciones propias ϕ que cumplen con la condición descrita son compatibles con el Teorema de Bloch[43, p. 38]:

$$\phi(\mathbf{r} + \mathbf{g}; \mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}}\phi(\mathbf{r}; \mathbf{k}), \quad (3.4)$$

con ϕ llamada *función de Bloch*(FB), función del vector de posición \mathbf{r} y el vector de onda \mathbf{k} ; es posible establecer que \mathbf{k} es un punto en el espacio recíproco (Figura

3.2).

Una propiedad importante de las FB es que al sumarle a \mathbf{k} un vector de la malla recíproca \mathbf{K} el resultado es equivalente al de la ecuación 3.4, observándose una simetría traslacional similar a la que observamos en espacio real. Dado esto es posible restringir el análisis de las soluciones de la ecuación de Schrödinger a la Primera Zona de Brillouin, el equivalente en espacio recíproco a la celda de Wigner-Seitz en espacio real (Figura 3.2).

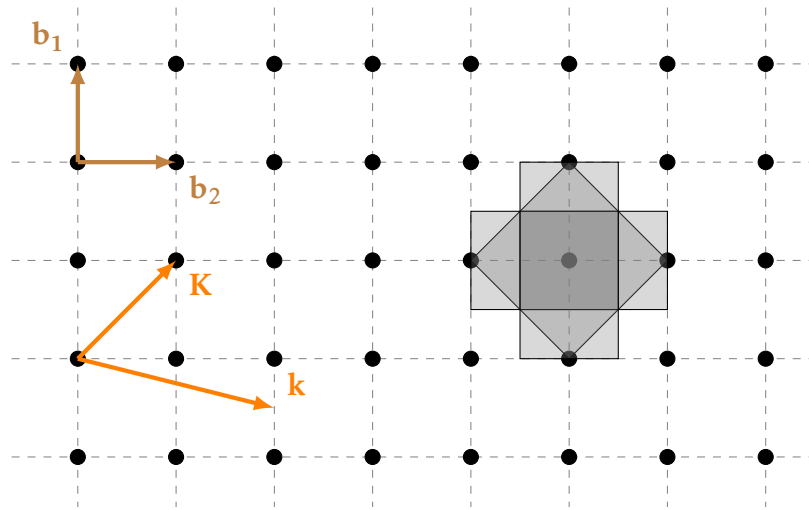


Figura 3.2: Malla cuadrada de dos dimensiones en espacio recíproco. Los vectores \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 son posibles vectores base de la malla en espacio recíproco; el vector \mathbf{K} es una combinación lineal de éstos, mientras que \mathbf{k} es un punto cualquiera en este espacio. Las zonas sombreadas representan las primeras tres zonas de Brillouin; la Primera Zona de Brillouin es la más oscura.

Además, partiendo de la teoría de grupos y la subsecuente propiedad de ortogonalidad de las FB, se tiene que al utilizar n FB como base para resolver la matriz hamiltoniana, de dimensión infinita dado el modelo de cristal ideal, el resultado es una matriz infinita de bloques diagonales, con cada bloque asociado a un punto \mathbf{k} específico (Figura 3.3). Esta matriz de bloques diagonales puede resolverse para un conjunto finito de puntos \mathbf{k} , eligiéndose éstos dentro de la Primera Zona de Brillouin por lo expuesto previamente. Para cada punto \mathbf{k} se resuelve entonces la ecuación:

$$\hat{H}\Psi_n(\mathbf{r};\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k})\Psi_n(\mathbf{r};\mathbf{k}). \quad (3.5)$$

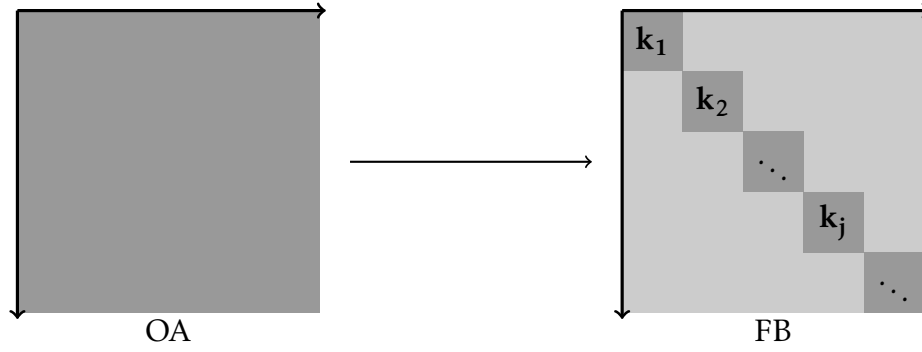


Figura 3.3: La matriz hamiltoniana de un sistema cristalino en términos de una base de Orbitales Atómicos (izquierda) y en términos de una base de Funciones de Bloch (derecha). Las flechas en los bordes resaltan el carácter infinito de ambas matrices; las zonas más oscuras indican las zonas con elementos en general distintos de cero. Los bloques asociados a un punto \mathbf{k} se encuentran etiquetados con éste.

3.2.1 Construcción de Orbitales Cristalinos

Si el hamiltoniano que se utiliza es un hamiltoniano monoeléctrico, como el de Hartree-Fock (HF) o el de Kohn-Sham (KS), las soluciones de la ecuación 3.5 son llamadas Orbitales Cristalinos (OC), $\psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ [6]:

$$\hat{H}^{mono} \psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = E_i(\mathbf{k}) \psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{k}), \quad (3.6)$$

donde i indica el electrón al que está asociado el OC.

Los OC son construidos a su vez a partir de un conjunto de FB $\phi_\mu(\mathbf{r}; \mathbf{k})$:

$$\psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \sum_{\mu} c_{\mu i}(\mathbf{k}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{k}), \quad (3.7)$$

de tal forma que los OC cumplen el teorema de Bloch y exhiben las características mencionadas en la sección anterior. Los coeficientes $c_{\mu i}$ son los parámetros variacionales que serán determinados durante el proceso de autoconsistencia (SCF, p.s.s.i).

Estas FB son comúnmente escritas en términos de Ondas Planas o Funciones Localizadas. En este trabajo se utiliza la segunda opción, empleando el método

conocido como Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (CLOA) :

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{g}} \chi_{\mu}^{\mathbf{g}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}}, \quad (3.8)$$

con $\chi_{\mu}(\mathbf{r})$ un Orbital Atómico, $\mathbf{R}_{\mathbf{A}}$ las coordenadas del átomo A en el que se encuentra centrado el OA y N el número de puntos de la malla usados en la suma sobre \mathbf{g} . En adelante, si se omiten las coordenadas donde está centrado el OA se asume que lo está en el átomo asociado al subíndice μ . El superíndice en la FB indica en que celda se ubica la función, dado el vector de la malla \mathbf{g} : $\chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{A}} - \mathbf{g}) = \chi_{\mu}^{\mathbf{g}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{A}})$.

Finalmente representamos a los OA como una suma, llamada contracción, de Funciones Tipo Gaussianas (GTF,p.s.i) $\gamma_{\mu j}^{\mathbf{g}}$:

$$\chi_{\mu}^{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = N_{\lambda} \sum_j^{n_G} d_{\mu j}^{\lambda} \gamma_{\mu j}^{\mathbf{g}}(\alpha_{\mu j}^{\lambda}; \mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{A}}), \quad (3.9)$$

con n_G el número de funciones utilizadas en la contracción y N_{λ} la constante de normalización para la capa λ .

La forma general de estas GTF es [44]¹:

$$\gamma_{\mu j}^{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = c_{\mu j}^{\mathbf{n}_p} P_{\mathbf{n}_p}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{A}} - \mathbf{g}) e^{-\alpha_{\mu j}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{g})^2}, \quad (3.10)$$

donde P es un polinomio con un conjunto \mathbf{n}_p de números cuánticos asociados, y $c_{\mu j}^{\mathbf{n}_p}$ es la constante de normalización de la GTF, que en el contexto de la contracción también es conocida como gaussiana primitiva. Existen distintos tipos de GTF según el tipo de polinomio elegido. En este trabajo son utilizadas GTF Solidas Armónicas Reales (RSHGTF, p.s.s.i), donde $P_{\mathbf{n}_p}$ es un Armónico Esférico Real ($X_{\ell m}$)[45]. Otro tipo de GTF comúnmente utilizado son las GTF Cartesianas (CGTF, p.s.s.i), en donde $P_{\mathbf{n}_p} = x^i y^j z^k$.²

¹Respecto a la expresión en [44], se incluye la constante de normalización y se hace explícita la dependencia de un vector \mathbf{g} .

²Para CGTF, $\mathbf{n}_p = (i, j, k)$.

Cuando se sustituye en la ecuación 3.6 la combinación lineal de FB que forman los OC (ecuación 3.7), se obtienen las siguientes relaciones matriciales:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}(\mathbf{k})\mathbf{C}(\mathbf{k}) &= \mathbf{S}(\mathbf{k})\mathbf{C}(\mathbf{k})\mathbf{E}(\mathbf{k}), \\ \mathbf{C}(\mathbf{k})\mathbf{S}(\mathbf{k})\mathbf{C}^\dagger(\mathbf{k}) &= \mathbf{I}, \end{aligned} \quad (3.11)$$

con $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ la matriz de traslape y $\mathbf{C}(\mathbf{k})$ la matriz de vectores propios. Mediante estas relaciones es posible calcular los coeficientes $c_{\mu i}(\mathbf{k})$ de las FB, resolviendo para cada \mathbf{k} seleccionado de la Zona Irreducible de Brillouin, que contiene los puntos \mathbf{k} no reproducibles por simetría de la Primera Zona de Brillouin[6].

3.3 Integrales electrónicas

Los elementos de matriz de la relación 3.11 involucran la evaluación de integrales conocidas genéricamente como integrales electrónicas. Para poder resolver estas integrales con metodologías previamente desarrolladas para sistemas no periódicos escribimos las FB en términos de OA, las cuáles sólo dependen de coordenadas en el espacio real. Éstas son posteriormente utilizadas para obtener las integrales en términos de FB para un conjunto de puntos \mathbf{k} previamente seleccionado. Por ejemplo, para un elemento de la matriz de traslape en términos de FB, $S_{\mu\nu}(\mathbf{k})$, se puede utilizar la ecuación 3.8 para asociarlo con integrales con OA (en espacio real, Ecuación 3.9)[46, p. 8]:

$$\begin{aligned} S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) &= \langle \phi_\mu(\mathbf{k}) | \phi_\nu(\mathbf{k}) \rangle \\ &= \int_D d\mathbf{r} \phi_\mu^*(\mathbf{r}; \mathbf{k}) \phi_\nu(\mathbf{r}; \mathbf{k}) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{g}} \sum_{\mathbf{g}'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}'} \int_D d\mathbf{r} \chi_\mu^*(\mathbf{r} - \mathbf{g}) \chi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{g}'). \end{aligned} \quad (3.12)$$

Usando $\mathbf{r} - \mathbf{g} = \mathbf{r}'$ y $\mathbf{g} - \mathbf{g}' = -\mathbf{l}$:

$$\begin{aligned}
 S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{g}} \sum_{\mathbf{g}'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}'} \int_D d\mathbf{r}' \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}') \chi_{\nu}(\mathbf{r}' + \mathbf{g} - \mathbf{g}') \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{g}} \sum_{\mathbf{l}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{g}+\mathbf{l})} \int_D d\mathbf{r}' \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}') \chi_{\nu}(\mathbf{r}' - \mathbf{l}) \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{g}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{g}} \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} \int_D d\mathbf{r}' \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}') \chi_{\nu}(\mathbf{r}' - \mathbf{l}) \\
 &= \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} \langle \chi_{\mu}^0 | \chi_{\nu}^{\mathbf{l}} \rangle = \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} S_{\mu\nu}^{\mathbf{l}},
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

donde $S_{\mu\nu}^{\mathbf{l}}$ es un elemento de la matriz de traslape en el espacio real, D indica que la integral se realiza sobre todo el espacio real, y $\chi_m u^{\mathbf{0}} = \chi_m u(\mathbf{r} - \mathbf{0}) = \chi_m u(\mathbf{r} - \mathbf{0})$. Por lo tanto, si se calculan los elementos $S_{\mu\nu}^{\mathbf{l}}$ en el espacio real, pueden obtenerse los elementos $S_{\mu\nu}(\mathbf{k})$ en el espacio recíproco para distintos puntos \mathbf{k} con esta relación.

Una característica del sistema periódico es que la simetría traslacional que posee es transferible a las integrales electrónicas de OA. Por ejemplo, para la integral de traslape se tiene[6]:

$$\langle \chi_{\mu}^{\mathbf{l}} | \chi_{\nu}^{\mathbf{g}} \rangle = \langle \chi_{\mu}^{\mathbf{0}} | \chi_{\nu}^{\mathbf{g}-\mathbf{l}} \rangle = \langle \chi_{\mu}^{\mathbf{0}} | \chi_{\nu}^{\mathbf{g}'} \rangle, \tag{3.14}$$

donde \mathbf{l} , \mathbf{g} y $\mathbf{g}' = \mathbf{g} - \mathbf{l}$ son vectores de la malla en el espacio real. Dada esta propiedad siempre es posible situar una de las funciones en el origen $\mathbf{0}$. En adelante, si se omite el vector \mathbf{g} en un OA se asume que $\mathbf{g} = \mathbf{0}$.

Si se utiliza el método HF, el hamiltoniano efectivo a utilizar será el operador de Fock, \hat{F} , el cual puede descomponerse en cuatro contribuciones:

$$\hat{F} = \hat{T} + \hat{Z} + \hat{C} + \hat{X}, \tag{3.15}$$

con \hat{T} el operador de energía cinética, \hat{Z} el de interacción núcleo-electrón, \hat{C} el de

interacción coulombica electrón-electrón, y \hat{X} el de intercambio de HF. Los elementos de matriz asociados a este operador en el espacio real tienen la forma:

$$F_{\mu\nu}^{\mathbf{g}} = \langle \chi_{\mu}^0 | \hat{F} | \chi_{\nu}^{\mathbf{g}} \rangle. \quad (3.16)$$

Utilizando (3.15), cada elemento de la matriz de Fock puede descomponerse en diferentes contribuciones[46, p. 10]:

- La integral cinética $T_{\mu\nu}^{\mathbf{g}}$:

$$T_{\mu\nu}^{\mathbf{g}} = -\frac{1}{2} \langle \chi_{\mu}^0 | \nabla^2 | \chi_{\nu}^{\mathbf{g}} \rangle = -\frac{1}{2} \int_D d\mathbf{r} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \nabla^2 \chi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{g}), \quad (3.17)$$

- La integral de interacción núcleo-electrón $Z_{\mu\nu}^{\mathbf{g}}$:

$$\begin{aligned} Z_{\mu\nu}^{\mathbf{g}} &= - \sum_{\mathbf{h}} \sum_A^{N_A} Z_A \langle \chi_{\mu}^0 | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{h}|} | \chi_{\nu}^{\mathbf{g}} \rangle \\ &= - \sum_{\mathbf{h}} \sum_A^{N_A} Z_A \int_D d\mathbf{r} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{h}|} \chi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{g}), \end{aligned} \quad (3.18)$$

donde \mathbf{r} es la posición asociada al electrón, el índice A va sobre los núcleos y \mathbf{R}_A es la posición de éstos. El vector \mathbf{h} es un vector de la malla en el espacio real; la suma va sobre todos los puntos de la malla, siendo entonces una suma infinita.

- La integral coulombica electrón-electrón $C_{\mu\nu}^{\mathbf{g}}$:

$$\begin{aligned} C_{\mu\nu}^{\mathbf{g}} &= \sum_{\sigma, \omega} \sum_{\mathbf{g}'} P_{\sigma\omega}^{\mathbf{g}'} \sum_{\mathbf{h}} \langle \chi_{\mu}^0 \chi_{\nu}^{\mathbf{g}} | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \chi_{\sigma}^{\mathbf{h}} \chi_{\omega}^{\mathbf{h}+\mathbf{g}'} \rangle \\ &= \sum_{\sigma, \omega} \sum_{\mathbf{g}'} P_{\sigma\omega}^{\mathbf{g}'} \sum_{\mathbf{h}} \int \int_D d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{g}) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_{\sigma}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{h}) \chi_{\omega}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{h} - \mathbf{g}'), \end{aligned} \quad (3.19)$$

donde \mathbf{r}_i es la coordenada del electrón i . Las tres sumas sobre vectores de la

mallas $(\mathbf{g}, \mathbf{g}', \mathbf{h})$ son infinitas. La suma sobre σ, ω corre sobre todos los OA en una celda unitaria.

$P_{\sigma\omega}^{\mathbf{g}'}$ es un elemento de la matriz densidad en espacio real [46, p. 9]. La matriz densidad en el espacio recíproco, $\mathbf{P}(\mathbf{k})$, se define como:

$$P_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_n^{N_{occ.}} c_{\mu n}^*(\mathbf{k}) c_{\nu n}(\mathbf{k}), \quad (3.20)$$

donde n es el índice de los estados, y los $c_{jn}(\mathbf{k})$ son los coeficientes de la combinación lineal en la ecuación 3.7. $N_{occ.}$ es el número de estados ocupados, y depende de \mathbf{k} . Es posible obtener de esta expresión la matriz densidad en el espacio real ($P_{\mu\nu}^{\mathbf{g}}$):

$$P_{\mu\nu}^{\mathbf{g}} = \sum_n \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}} c_{\mu n}^*(\mathbf{k}) c_{\nu n}(\mathbf{k}) \theta(E_F - E_n(\mathbf{k})), \quad (3.21)$$

donde V_{BZ} es el volumen de la Primera Zona de Brillouin, E_F es la energía de Fermi, E_n la energía del n -ésimo estado, y $\theta(E_F - E_n(\mathbf{k}))$ es la función de Heaviside. La función de Heaviside es cero para estados virtuales, por lo que la suma sobre n puede ir sobre todos los estados. La integral se realiza sobre la Primera Zona de Brillouin

- La integral de intercambio HF $X_{\mu\nu}^{\mathbf{g}}$:

$$\begin{aligned} X_{\mu\nu}^{\mathbf{g}} &= -\frac{1}{2} \sum_{\sigma, \omega} \sum_{\mathbf{g}'} P_{\sigma\omega}^{\mathbf{g}'} \sum_{\mathbf{h}} \langle \chi_{\mu}^{\mathbf{0}} \chi_{\sigma}^{\mathbf{h}} | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \chi_{\nu}^{\mathbf{g}} \chi_{\omega}^{\mathbf{h}+\mathbf{g}'} \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\sigma, \omega} \sum_{\mathbf{g}'} P_{\sigma\omega}^{\mathbf{g}'} \sum_{\mathbf{h}} \int \int_D d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \chi_{\sigma}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{h}) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_{\nu}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{g}) \chi_{\omega}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{h} - \mathbf{g}'), \end{aligned} \quad (3.22)$$

con tres sumas sobre vectores de la malla también infinitas.

Algunos puntos importantes de las integrales mostradas son:

- Si se omiten las sumas sobre puntos de la malla se recuperan las expresiones utilizadas en sistemas no periódicos.
- Las integrales $S_{\mu\nu}^g$, (3.17) y (3.18) sólo dependen de las coordenadas de un electrón, por lo que se clasifican como integrales monoeléctricas.
- Las integrales (3.19) y (3.22) también dependen de la coordenada de un segundo electrón, siendo llamadas integrales bielectricas.
- En cálculos de sistemas no periódicos suele reconocerse a la evaluación de las integrales bielectricas como el paso más costoso computacionalmente, dada la gran cantidad de éstas que deben evaluarse.[47]³
- Para sistemas periódicos la cantidad de integrales a evaluar aumenta por un factor de M^s , con M el número de puntos de la malla (o equivalentemente, de celdas unitarias) utilizado en la práctica dentro de las sumas infinitas, y s el número de orbitales en la integral afectados por esta suma. Dado esto, y utilizando (3.14), tendremos M veces más integrales de energía cinética y M^3 veces integrales bielectricas, en ambos casos con respecto al número de integrales en una celda unitaria aislada.

3.3.1 Truncamiento de sumas mediante Gaussianas Adjuntas

En las integrales mencionadas se encuentran sumas infinitas que requieren ser truncadas para poder ser evaluadas en la práctica. Para ello se hace uso del concepto de Gaussiana Adjunta (GA),

$$GA_A(\alpha_{min}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_{min}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)^2}, \quad (3.23)$$

³Formalmente del orden de N^4 , con N el número de OA, pero mediante argumentos de simetría y otros tratamientos puede disminuir a ordenes menores

que consiste en una función gaussiana normalizada de tipo s^4 centrada en A cuyo exponente α_{min} es el menor en un conjunto dado de funciones primitivas, siendo este conjunto las funciones asignadas a un átomo o a una capa. La capa λ está conformada por OA que comparten números cuánticos del mismo valor; para RSHGTF, es posible agrupar OA con el mismo valor de n y ℓ (como la capa $2p$, que contiene los OA $2p^x$, $2p^y$ y $2p^z$), o sólo con el mismo número cuántico n (como una capa sp).

En las integrales que se desea resolver está presente en general el producto de un par de GTF. Una de las razones por las cuales se utilizan GTF en los códigos de EE es por la regla del producto entre gaussianas, que muestra que el producto de dos gaussianas da como resultado otra gaussiana. Esto en general simplifica las expresiones de las integrales a evaluar.

Para el caso del producto de dos gaussianas adjuntas, se tiene[48]:⁵

$$GA_A(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A)GA_B(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) = GA_P = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2} (\alpha\beta)^{3/4} K_{AB} e^{-\gamma|\mathbf{r}-\mathbf{R}_P|^2}, \quad (3.24)$$

donde

$$\gamma = \alpha + \beta, \quad K_{AB} = e^{-\frac{\alpha\beta}{\gamma}|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2}, \quad \mathbf{R}_P = \frac{\alpha\mathbf{R}_A + \beta\mathbf{R}_B}{\gamma}. \quad (3.25)$$

En una función gaussiana un exponente menor está asociado a una función más difusa o extendida. Por ello las GA contienen información del máximo alcance del conjunto de gaussianas al que está asociado. Podemos considerar que la integral de traslape entre dos GA, una del conjunto A y otra del conjunto B , es un indicador aproximado de la máxima contribución del producto de dos GTF de los conjuntos correspondientes en una integral dada[49]. La integral de traslape entre dos

⁴Como el polinomio para una GTF s es en general 1, tratamos con una gaussiana simple.

⁵Se omite en adelante el subíndice min por simplicidad (Ecuación 3.26). Para cualquier gaussiana normalizada simple (tipo $1s$) la ecuación de producto de gaussianas es valida.

gaussianas simples tiene la siguiente expresión:

$$S_{AB} = \int d\tau GA_A GA_B = \left(\frac{4\alpha\beta}{(\alpha + \beta)^2} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta} |\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b - \mathbf{g}|^2}, \quad (3.26)$$

con \mathbf{g} un vector de la malla, por lo que la gaussiana g_b podría encontrarse en otras celdas del cristal. $d\tau$ indica que la integración se realiza sobre todo el espacio.

El resultado mostrado contiene un término que depende sólo de los exponentes y otro que depende exponencialmente de la distancia entre los centros de ambas funciones. Dicho resultado lo compararemos con una cantidad 10^{-T_x} , con T_x denominada tolerancia x . El conjunto de puntos de la malla en las sumas correspondientes, así como el número de términos en las sumas sobre OA, estará limitado al conjunto para el cuál se cumple que el traslape de GA es mayor a 10^{-T_x} ; distintas tolerancias T_x afectan a diferentes sumas de las integrales ya mencionadas.

Debido a la dependencia exponencial del resultado de 3.26 y del termino de tolerancia resulta conveniente realizar la comparación en términos del logaritmo natural del traslape s_{ab} :

$$s_{ab} = \ln S_{ab} = \frac{3}{4} \ln \left(\frac{4\alpha\beta}{(\alpha + \beta)^2} \right) - \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} (|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b - \mathbf{g}|^2). \quad (3.27)$$

Bajo esta consideración, el criterio de selección toma la siguiente forma:

$$s_{ab} \geq \ln(10^{-T_x}) = -T_x \ln(10). \quad (3.28)$$

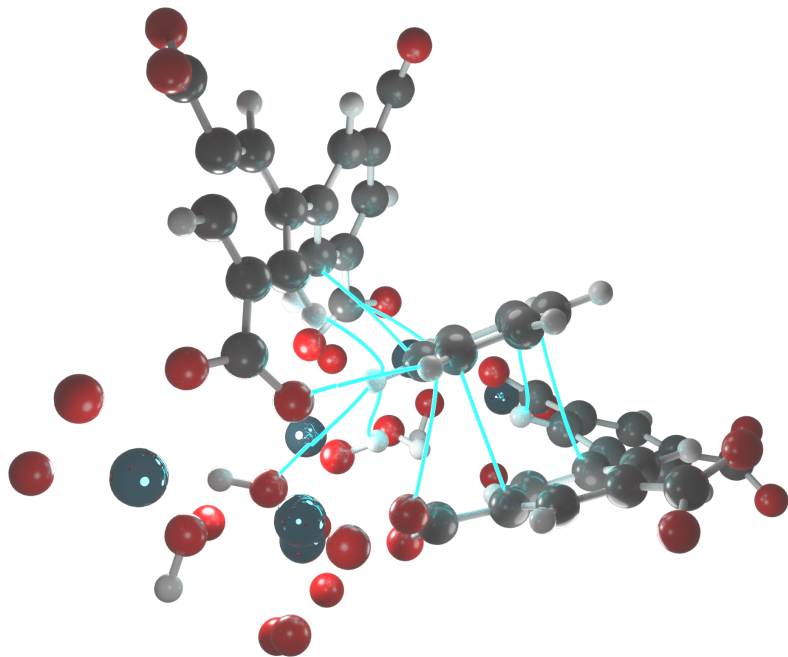
El código CRYSTAL

Los cálculos de estructura electrónica sobre MOF realizados en este trabajo fueron realizados con el código CRYSTAL[7, 50]. Además, ciertos aspectos metodológicos para la evaluación de las integrales electrónicas de sistemas periódicos en la biblioteca elaborada toman como referencia el procedimiento realizado por este

programa. Algunos detalles relevantes sobre el funcionamiento de este programa son:

- Emplea la metodología LCAO descrita previamente, usando específicamente RSHGTF.
- Pueden utilizarse pseudopotenciales, permitiendo incluir átomos más allá del cuarto periodo junto con efectos relativistas.
- Permite realizar cálculos con el método HF o KS. En el caso de KS, es posible utilizar Funcionales de Intercambio y Correlación tipo LDA, GGA, meta-GGA e híbridos. Este último tipo de Funcional de Intercambio y Correlación se ve favorecido en su costo computacional al utilizarse GTF frente al uso de ondas planas[9, 13].
- Utiliza el criterio de GA para el truncamiento de sumas sobre puntos de la malla y OA. Para ello se definen 5 tolerancias que afectan las sumas de distintos tipos de integrales.

Una descripción adicional de las tolerancias utilizadas en CRYSTAL se encuentra en el Apéndice A.



4

Adsorción de Gases en MOF

4.1 Materiales tipo MOF

Como fue mencionado en el Capítulo 2, una de las aplicaciones más prominentes de los MOF es el almacenamiento de gases[51-55], dada su alta porosidad y el área superficial extensa que implica, siendo capaces de almacenar una gran cantidad de moléculas en su interior. Dos requisitos deseables en los materiales para el almacenamiento de gases son: que sean estables bajo las condiciones a los que desean utilizarse y que sean reutilizables [4]. Podemos encontrarnos con un MOF que pueden capturar cierto gas pero como consecuencia presenta afectaciones en su estructura o bien resulta difícil la posterior liberación del gas, caso frecuente cuando la interacción ocurre con los sitios de metal abierto. Cuando la conexión huésped-anfitrión es moderada es viable la liberación de la sustancia contenida. Si un MOF contiene pocas o ninguna molécula en sus poros y está en condiciones de volver a capturarlas éste se considera *activado* [5].

Algunos gases cuya captura es de interés son el sulfuro de hidrógeno (H_2S), el

dióxido de azufre (SO₂), el monóxido de carbono (CO) y el benceno (Bz). Ambos compuestos de azufre son contaminantes corrosivos y tóxicos, por lo que su presencia suele ser perjudicial en procesos industriales y para la salud de las personas [56-59]. El CO también es un compuesto contaminante, contribuyendo en la formación de smog[60], y tóxico, al disminuir la capacidad de transporte de O₂ en sangre[61]. Finalmente, se sabe que la exposición a benceno aumenta las probabilidades de padecer cáncer[62].

En el caso específico de los compuestos con azufre su captura suele ser difícil, ya que pueden interactuar fuertemente con el material y afectar de forma irreversible su estructura o requerir de métodos costosos para la liberación del gas[63-65]. Es por ello que el diseño de materiales que interactúen de forma moderada con estos gases resulta de interés en la industria y en procesos de remediación.

Algunos MOF que pueden capturar estos compuestos de azufre son NOTT-401, MFM-300(Sc) y MFM-300(In) [66, 67]¹. Los metales que encontramos en estos sistemas son Sc en NOTT-401 y MFM-300(Sc) e In en MFM-300(In). El ligando orgánico de NOTT-401 es el 2,5-tiofendicarboxilato, mientras que para MFM-300(Sc) y MFM-300(In) el ligando es el bifenil-3,3',5,5'-tetracarboxilato. Una característica importante que los tres sistemas comparten es que sus centros metálicos están ligados a dos grupos OH, funcionando además cada uno de estos como ligandos puente; dada la notación para este tipo de ligandos estos son etiquetados como μ_2 -OH[68], con μ_2 indicando que el ligando sirve como puente entre dos metales. Hay evidencia en la literatura de que estos grupos μ_2 -OH son el sitio de adsorción preferente de ciertas moléculas[69].

Los MOF mencionados fueron previamente sintetizados y estudiados de forma experimental por el grupo del Dr. Ilich Argel Ibarra del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (IIM-UNAM).

¹MFM son singlas para Manchester Framework Material, mientras que NOTT hace alusión a la ciudad de Nottingham. En los tres casos, esto hace referencia al grupo que reportó originalmente su síntesis.

Los objetivos particulares del estudio aquí presentado fueron planteados con base en los resultados experimentales de este grupo, siendo algunos de éstos incluidos en las publicaciones derivadas. Un resumen de los resultados de los estudios experimentales, reportados en las publicaciones asociadas a este proyecto[70, 71], se muestra en la Tabla 4.1.

| MOF | Gases probados | Cantidad total admitida (mmol/g) | Observaciones |
|-------------|---------------------------|------------------------------------|---|
| NOTT-401 | CO, SO ₂ | CO: 6.6 SO: 2.24 | Con CO el espectro IR da indicios de formación de puente de hidrógeno. Para SO ₂ no fue posible obtener el IR. |
| MFM-300(Sc) | Benceno, H ₂ S | Bz: 4.8 H ₂ S: 16.55 | Formación de polisulfuros con 2 azufres. |
| MFM-300(In) | | Bz: 3.5 H ₂ S: 9.10 | Formación de polisulfuros con 6 a 8 azufres. |

Tabla 4.1: Resumen del estudio experimental. La cantidad total admitida es evaluada bajo una presión de 1 bar del gas en cuestión.

Además del interés en estos materiales por sus características y por el acceso a la información experimental, cabe destacar que los estudios que involucran los gases con azufre pueden resultar complicados, dado que sus características ya mencionadas de toxicidad y corrosividad impiden que ciertos análisis puedan realizarse sin riesgos para los aparatos utilizados y las personas que los manipulan. Es por ello que los estudios computacionales aquí expuestos fueron principalmente realizados para la interacción con CO y benceno, dado que para estos casos hay una mayor cantidad de resultados experimentales que pueden contrastarse con los cálculos teóricos.

4.2 Objetivos específicos

Este estudio busca brindar explicaciones sobre los resultados experimentales observados en la adsorción² de gases para los MOF mencionados. Mediante cálculos de estructura electrónica para sistemas periódicos buscamos describir las interacciones entre adsorbato y adsorbente³. Otros objetivos, específicos para cada MOF, son:

- Para NOTT-401:
 - Describir los cambios en el espectro IR en presencia de CO, verificando si éstos son causados por la interacción con μ_2 -OH.
 - Establecer similitudes entre las predicciones para los sitios preferentes de CO y los de SO₂.
- Para MFM-300(X), con X=Sc,In:
 - Buscar diferencias intrínsecas entre ambos MOF.
 - Buscar diferencias en las interacciones formadas en la adsorción de benceno en cada sistema.

²La adsorción es la retención en la superficie, en contraste con la absorción que implica ingreso al interior del material. En el caso de los MOF las paredes de los poros son consideradas parte de la superficie.

³El adsorbato es la sustancia que se adhiere a la superficie del adsorbente.

4.3 Metodología

El estudio realizado siguió en general el siguiente proceso:

OSP Optimización de geometría de los sistemas prístinos (MOF sin moléculas huésped), partiendo de la geometría experimental.

OCM Optimización de geometría de posibles complejos MOF-gas a partir de los sistemas prístinos optimizados.

CAI Cálculos derivados de la densidad electrónica para el análisis de interacciones de los sistemas prístinos y los complejos.

Adicionalmente, en el caso de NOTT-401 fue calculado el espectro IR teórico (IRT). En las siguientes secciones es detallado cada uno de estos procedimientos

Los cálculos de EE, requeridos en los procedimientos de optimización de geometría y para obtener la densidad electrónica teórica, fueron realizados con la formulación Teoría de Funcionales de la Densidad en el marco de Kohn-Sham (DFT-KS)[72] implementada en el código CRYSTAL14[7].

En todos los cálculos fue utilizado el funcional de intercambio y correlación híbrido B3LYP[73-76] en conjunto con la corrección por dispersión de Grimme[77], utilizando parámetros previamente ajustados para el estudio de sistemas periódicos[78]. Esta metodología, en conjunto designada como B3LYP-D*[78], ha sido seleccionada ya que resulta adecuada para el estudio de sistemas periódicos con interacciones de dispersión, entre las cuales pueden considerarse las interacciones no covalentes que esperamos observar entre las moléculas de gas y el MOF. Justificamos además la selección de un funcional híbrido dado que éstos suelen brindar una mejor descripción de sistemas con metales de transición[12], como es el caso de la mayoría de los MOF[79].

También en general fueron utilizadas funciones de base del tipo TZVP especialmente diseñadas para sistemas periódicos, designadas como POB-TZVP [80]. Para los átomos de In fue utilizado un Potencial Efectivo de Core (ECP), también llamado de forma genérica pseudopotencial, mediante el cuál los electrones internos o de core son representados mediante un potencial efectivo, mientras que los electrones de valencia siguen siendo tratados de forma explícita con funciones de base. El uso de ECP en átomos pesados como In resulta necesario por dos motivos principales: para disminuir el costo computacional derivado de la alta cantidad de electrones en el core y para incluir efectos relativistas que resultan importantes en este tipo de átomos. El ECP utilizado, al igual que las funciones de base empleadas, se identifica como POB-TZVP[81] y está ajustado para sistemas periódicos, además de incluir funciones de base para los electrones de valencia tipo TZVP.

Respecto a los parámetros ajustados para el procedimiento SCF, fueron utilizados valores de $n = 8$ (ambos MFM-300) y $n = 2$ (NOTT-401) para el muestreo de puntos k bajo el esquema de Monkhorst-Pack[82], el cuál utiliza una malla de $n \times n \times n$. Las tolerancias para la evaluación de integrales electrónicas fueron de 7 7 7 9 30 para NOTT-401 y 8 8 8 8 20 para los MFM-300. Para los tres MOF fue aumentado el número máximo de ciclos SCF a 500, y con el fin de acelerar la convergencia del proceso SCF fue aumentado el porcentaje de mezclado de la matriz de KS a 80% y utilizado el esquema modificado de Broyden conforme a la documentación de CRYSTAL14[7].

En los tres procesos OSP fueron relajados tanto los parámetros de celda como las coordenadas atómicas. La geometría inicial fue tomada de referencias experimentales de rayos X [66, 67]; las celdas unitarias usadas son mostradas en la Figura 4.1. Fueron utilizados en los cálculos los grupos espaciales experimentales ($I4_1/amd$ para NOTT-401 y $I4_122$ para los MFM-300), por lo que la geometría resultante conservó el grupo espacial. Para estos grupos espaciales es posible definir una celda primitiva de menor tamaño; por defecto esta celda es utilizada en CRYSTAL, refiriéndose a la celda de entrada como celda convencional. Una vez ter-

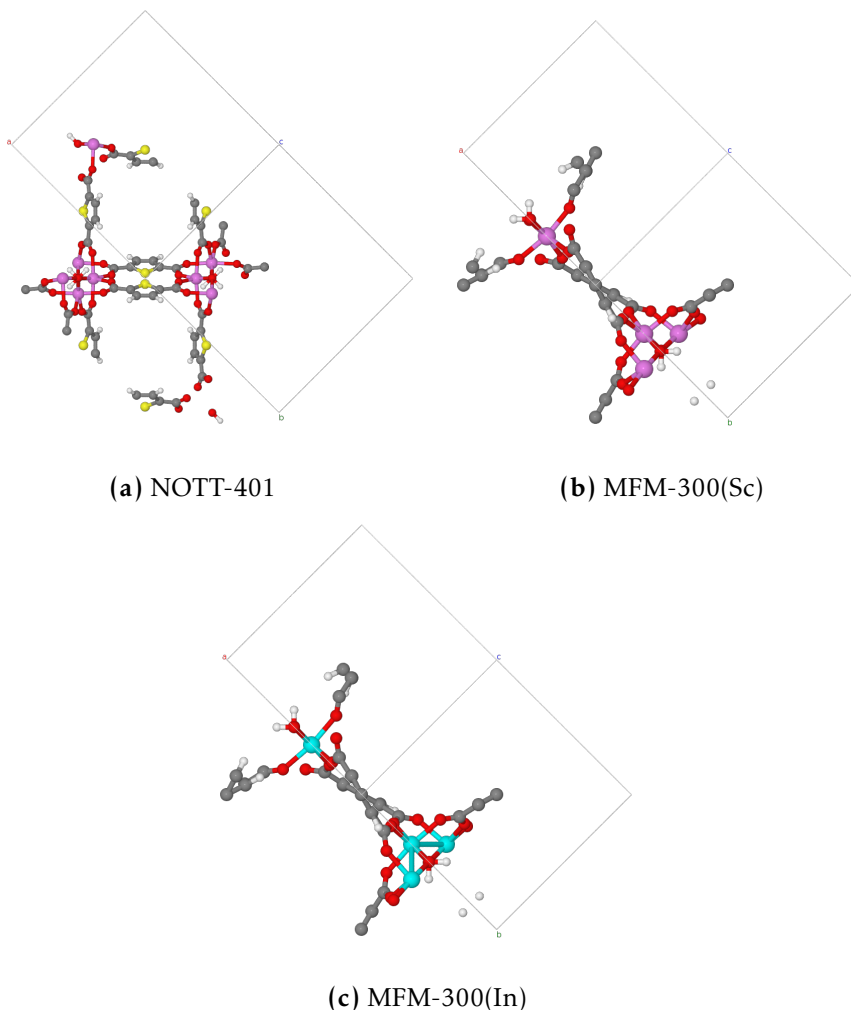


Figura 4.1: Celdas unitarias utilizadas para los MOF del estudio.

minado el OSP, fue calculada la densidad electrónica y el Potencial Electrostático (PES) de los sistemas resultantes en mallas de $200 \times 200 \times 200$ puntos, generando archivos de formato *cube*.

Tomando como referencia el sitio de adsorción sobre μ_2 -OH previamente reportado[69, 83], fueron propuestas geometrías para los distintos complejos MOF-gas. En el caso de NOTT-401 fueron propuestas otras geometrías distintas basadas en la información del PES. Estas estructuras fueron utilizadas como punto de partida para los procesos OCM. Los cálculos corresponden a una molécula de gas por celda primitiva. Dada la introducción de la molécula huésped el grupo espacial se redujo a *P1*. También fueron relajados tanto parámetros de celda como coordenadas

atómicas en estas optimizaciones.

Con las estructuras de los complejos optimizadas fue calculada la densidad electrónica en mallas de $200 \times 200 \times 200$ puntos, para su posterior uso en los procesos CAI. Para todos los compuestos se realizó un análisis de Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM)[84], que consiste en el análisis topológico de la densidad electrónica. En el caso de MFM-300 prístino y sus complejos también fue calculado el Índice de Interacciones No Covalentes (NCI)[85]. Una breve descripción de estas técnicas puede encontrarse en el Apéndice B. Para ambos análisis fue utilizado el módulo Cube3D, parte del programa GPUAM[86, 87].

Para NOTT-401 prístino y los complejos CO@NOTT-401 fue calculado además el espectro IR. Primero fue utilizando el método Coupled Perturbed KS implementado en CRYSTAL14, el cuál describe el efecto de un campo eléctrico estático aplicado a un cristal por medio de un término perturbativo en el hamiltoniano efectivo [88]. Con esta información, utilizada para el cálculo de intensidades, y realizando un cálculo de frecuencias vibracionales en el punto Γ usando la aproximación armónica, es posible calcular el espectro IR. Para el sistema prístino todos los átomos fueron considerados, dado que la simetría del grupo espacial disminuye considerablemente el costo computacional. En el caso de los complejos sólo fueron calculadas las frecuencias asociadas a los fragmentos involucrados en la interacción MOF-gas y a la región del espectro de interés: los CH de los tiofenos, los μ_2 -OH y la moléculas de CO.

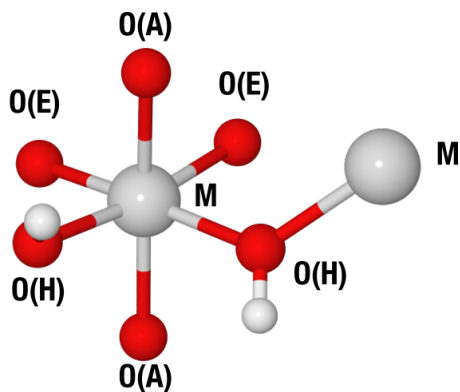


Figura 4.2: Fragmento común de los MOF estudiados. Las esferas grises representan al centro metálico, M. Pueden distinguirse tres tipos de oxígenos: axial (A), ecuatorial (E) y del hidroxilo (H).

4.4 Resultados

4.4.1 Optimización de geometría

En la Tabla 4.2 podemos observar los porcentajes de error, relativos a los valores experimentales, para algunos valores geométricos de cada MOF optimizado. Observamos para los sistemas MFM-300 porcentajes bajos de error, con el mayor error de 2.14% en el volumen y en general indicando una contracción. Los porcentajes de error resultaron mayores para NOTT-401, con un error de 3.81% en el volumen y de 2.45% en el parámetro de celda c .

Además de los parámetros de celda, fueron comparados las distancias y ángulos formados entre los centros metálicos y los átomos que los circundan. En la Figura 4.2 se muestran estos átomos, junto con las etiquetas usadas para distinguirlos. Para estos valores encontramos porcentajes de error de hasta 4.03% en MFM-300(Sc), 3.59 para MFM-300(In) y 6.20% para NOTT-401; en general, las mayores diferencias relativas se encuentran para ángulos formados entre un oxígeno axial, el centro metálico y un oxígeno ecuatorial o del grupo μ_2 -OH, y son menores a 10°.

| Sistema | Parámetro | Geometría optimizada | % error* |
|-------------|---------------------------|----------------------|-------------|
| MFM-300(Sc) | a=b (Å) | 15.42 | -0.47 |
| | c (Å) | 12.48 | -0.75 |
| | Volumen (Å ³) | 2966.46 | -1.70 |
| | d M..O(H) (Å) | 2.09 | 2.21 |
| | d M..O(E) (Å) | 2.11 | -0.48 |
| | d M..O(A) (Å) | 2.12 | 0.41 |
| | d M..M (Å) | 3.73 | 2.19 |
| | a M..O(H)..M | 125.7 | -0.08 |
| | a O(H)..M..O(H) | 96.4 | -1.83 |
| | a O(E)..M..O(E) | 87.7 | 4.03 |
| | a O(A)..M..O(A) | 167.9 | -3.23 |
| | a O(A)..M..O(H) | 88/83.9 | -1.68/-3.34 |
| | a O(A)..M..O(E) | 90.4/98.3 | 1.46/3.47 |
| | a O(E)..M..O(H) | 88.3 | -0.67 |
| | a O(E)..M..O(E)..O(H) | 52.6 | 0.00 |
| MFM-300(In) | a=b (Å) | 15.57 | -0.68 |
| | c (Å) | 12.43 | -0.77 |
| | Volumen (Å ³) | 3012.71 | -2.14 |
| | d M..O(H) (Å) | 2.12 | 0.97 |
| | d M..O(E) (Å) | 2.14 | 0.60 |
| | d M..O(A) (Å) | 2.19 | 1.55 |
| | d M..M (Å) | 3.73 | 1.64 |
| | a M..O(H)..M | 121.8 | 1.16 |
| | a O(H)..M..O(H) | 94.2 | -0.32 |

| | | | |
|----------|---------------------------|-----------|-------------|
| | a O(E)..M..O(E) | 85.3 | 1.19 |
| | a O(A)..M..O(A) | 171.3 | -1.78 |
| | a O(A)..M..O(H) | 89.5/84.5 | 0.00/-2.65 |
| | a O(A)..M..O(E) | 92.3/94.1 | 3.59/-0.95 |
| | a O(E)..M..O(H) | 90.3 | -0.88 |
| | a O(E)..M..O(E)..O(H) | 54.0 | 2.66 |
| NOTT-401 | a=b (Å) | 22.75 | 0.65 |
| | c (Å) | 12.78 | 2.45 |
| | Volumen (Å ³) | 6616.87 | 3.81 |
| | d M..O(H) (Å) | 2.09 | 2.45 |
| | d M..O(E) (Å) | 2.09 | -1.42 |
| | d M..O(A) (Å) | 2.15 | 0.94 |
| | d M..M (Å) | 3.7 | 2.49 |
| | a M..O(H)..M | 124.4 | 0.32 |
| | a O(H)..M..O(H) | 99.8 | 0.20 |
| | a O(E)..M..O(E) | 87.1 | 2.83 |
| | a O(A)..M..O(A) | 174.3 | -1.47 |
| | a O(A)..M..O(H) | 92.0/84.3 | -0.64/-5.70 |
| | a O(A)..M..O(E) | 86.6/97.6 | 0.93/6.20 |
| | a O(E)..M..O(H) | 87.3 | -0.79 |
| | a O(E)..M..O(E)..O(H) | 53.1 | -0.19 |

Tabla 4.2: Parámetros geométricos obtenidos para las estructuras optimizadas de los MOF estudiados. Son reportados los parámetros de celda de la celda convencional. *El porcentaje de error es respecto al valor experimental, obtenido del archivo CIF correspondiente.

De la Tabla 4.2 podemos rescatar además la similitud geométrica existente entre los MOF MFM-300, no presentando diferencias significativas que a primera

instancia expliquen las diferencias experimentales observadas.

4.4.2 Interacciones intra e intermoleculares

Fueron obtenidos para las combinaciones Gas-MOF exploradas distintos complejos $Ad@MOF$, donde Ad indica el adsorbato en cuestión. Podemos estimar a que concentración de gas (C_{gas}) corresponden nuestros cálculos usando la siguiente relación:

$$C_{gas} = \frac{n_{molec}}{\delta_{ads} V_{cel} N_A}, \quad (4.1)$$

con n_{molec} el número de moléculas de adsorbato en la celda (1 en todos nuestros modelos), δ_{ads} la densidad del MOF prístino, V_{cel} el volumen de la celda y N_A el número de Avogadro. En los experimentos de captura de gas son reportados valores de captura máxima en unidades de mmol g^{-1} , por lo que calculamos la concentración en esas unidades usando (4.1).

Para los cálculos $Ad@NOTT-401$ ($Ad=CO,SO_2$), nuestro modelo equivale a una concentración de 0.54 mmol g^{-1} , mientras que para $Ad@MFM-300(X)$ ($Ad=Bz$) tenemos concentraciones de 1.11 mmol g^{-1} y de 0.85 mmol g^{-1} para $X=Sc$ y $X=In$, respectivamente. El valor de captura máxima (v.c.m.) experimental (a 1 bar de presión del gas adsorbido) en $NOTT-401$ es de 2.24 mmol g^{-1} para CO y de 6.6 mmol g^{-1} para SO_2 , mientras que para los $MFM-300(X)$ son de 4.80 con $X=Sc$ y 3.50 mmol g^{-1} con $X=In$. Para $CO@NOTT-401$ esto corresponde con aproximadamente 4 moléculas por celda primitiva (8 en la celda convencional), mientras que para SO_2 tendríamos 12 moléculas (24 en la celda unitaria). En ambos MOF $MFM-300$ el v.c.m indica alrededor de 4 moléculas de benceno en la celda primitiva. Estos valores muestran que nuestros cálculos se encuentran dentro de los valores admisibles de captura de gas.

Para cada $Ad@MOF$ estudiamos un solo complejo Gas-MOF, con excepción de $CO@NOTT-401$ dada la posibilidad de que la interacción del grupo $\mu_2\text{-OH}$ pudiera

ocurrir con el C o el O del CO. Nos referiremos al complejo con orientación del CO a μ_2 -OH por el O como CO@NOTT-401, mientras que en el caso de la orientación por el C usaremos OC@NOTT-401. El CO posee un momento dipolar muy pequeño (0.122 D, según el dato experimental[89]), cuya orientación, dirigida hacia el C, incluso puede cambiar bajo ciertas condiciones[90]. Dada esta característica es posible que la interacción con OH ocurra con cualquiera de los extremos del CO. La reproducción correcta del momento dipolar de CO, tanto en su sentido como en su magnitud, suele requerir de métodos correlacionados y bases extensas[91, 92]. En este estudio, el cálculo de optimización de esta molécula usando el mismo nivel de teoría y base en CRYSTAL14 arroja un valor de 0.258 D con dirección al carbono.

Las energías de interacción Ad..MOF, calculadas como

$$E_{Ad..MOF} = E_{Ad@MOF} - (E_{MOF} + E_{Ad}) \quad (4.2)$$

, con $E_{Ad@MOF}$ la energía del complejo Gas-MOF, E_{MOF} la del MOF prístino y E_{Ad} la de una molécula de Gas,⁴ están recopiladas en la Tabla 4.3. Estos resultados muestran que la interacción de CO con el MOF es de menor energía respecto a la de los otros pares Ad@MOF, siendo además 3.3 kcal/mol más estable la interacción con el O de CO orientado al grupo μ_2 -OH. La diferencia entre la interacción con Bz para los MOF MFM-300 es de una magnitud similar, siendo 3.10 kcal/mol más estable con MFM-300(In).

| Sistema | CO@- NOTT-401 | OC@- NOTT-401 | SO ₂ @- NOTT-401 | Bz@MFM- 300(Sc) | Bz@MFM- 300(In) |
|---------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|
| $E_{Ad..MOF}$ | -9.95 | -6.61 | -25.04 | -20.13 | -23.23 |

Tabla 4.3: Energías de adsorción Gas-MOF, en kcal/mol

Para cada complejo realizamos un cálculo QTAIM, utilizando la densidad elec-

⁴Todas estas energías son para la geometría optimizada al mismo nivel de teoría. Para el gas se considera la molécula aislada.

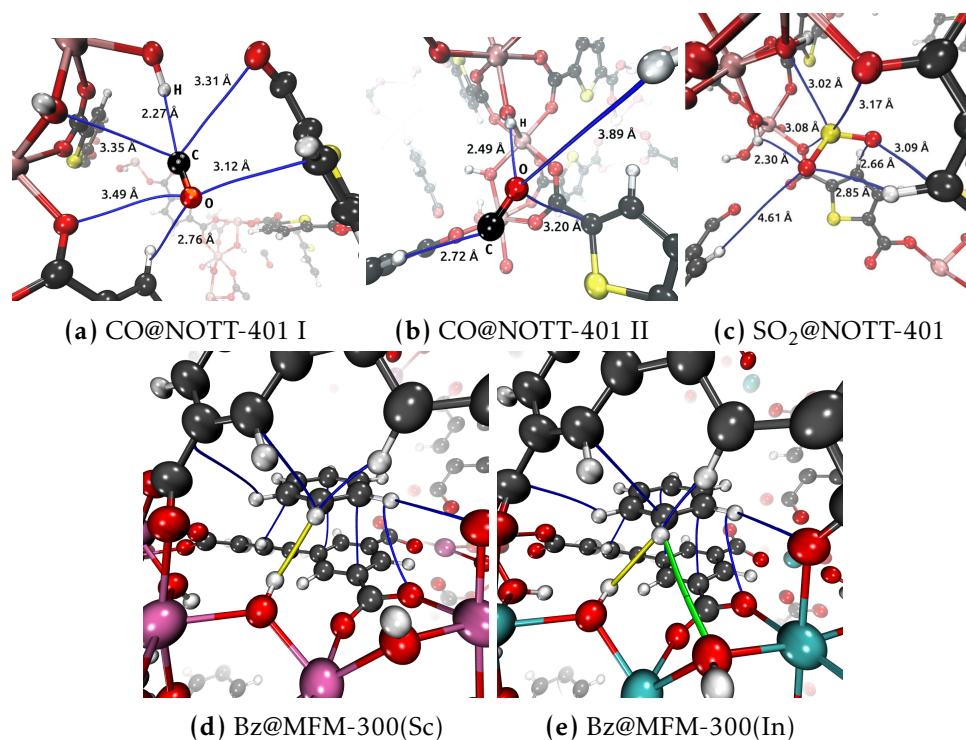


Figura 4.3: Rutas de enlace calculadas para los complejos Ad@MOF estudiados.

trónica obtenida con CRYSTAL14. En la Figura 4.3 se encuentran las rutas de enlace (ver Apéndice B) calculados para cada complejo. Podemos observar en todos los casos que el sitio de adsorción encontrado está alrededor de los grupos μ_2 -OH, respaldando la evidencia de que éste es el sitio principal de interacción. Observamos además que una interacción presente en estos sistemas es un puente de hidrógeno X..HO⁵. En el Apéndice B se reportan algunas cantidades calculadas para los puntos críticos de enlace asociados a las interacciones Ad..MOF, apuntando en general a que la interacción X..HO es una de las más importantes (mayor valor de ρ_{CP} , mayor energía de interacción).

Para CO@NOTT-401 y SO₂@NOTT-401 podemos observar que el sitio de adsorción del primero es similar al del segundo. Esto apoya un reporte previo indicando correlación entre los sitios de adsorción para CO y para SO₂ en este tipo de MOF[94]. Dada esta similitud, en casos donde la caracterización experimental de

⁵Para esta interacción en los MOF MFM-300 X=H de Bz; en la literatura esta interacción suele clasificarse como puente de dihidrógeno[93].

la adsorción de SO₂ no sea viable o pueda considerarse riesgosa, un procedimiento experimental equivalente con CO en conjunto con el estudio computacional con CO y con SO₂ puede considerarse como alternativa. El estudio computacional con SO₂ es importante en dicho caso, como un respaldo a la validez de la similitud planteada.

Para Bz@MFM-300(X) (con X=Sc,In) observamos como diferencia principal la aparición de una ruta de enlace adicional para el MOF con In, correspondiente a una interacción CH..OH formado entre el mismo hidrógeno de Bz de la interacción CH..HO. Este cambio en las interacciones puede asociarse a la modificación de la orientación de los grupos μ_2 -OH, discutida más adelante.

4.4.3 Espectro IR de NOTT-401

Como fue mencionado en la sección anterior, la diferencia de energía entre los complejos es de 3.3 kcal/mol. Esta diferencia está dentro del límite de precisión para este tipo de estudios[95], por lo que podemos considerar que ambos complejos pueden estar presentes durante la adsorción de CO.

Para ambos complejos fue calculado el espectro IRC; nos concentramos en el intervalo 3800 a 3400 cm⁻¹, asociado a la vibración por estiramiento del enlace O-H, para realizar la comparación con la observación experimental. En la Figura 4.4 podemos observar los espectros IRC para cada complejo y el MOF solo, junto con el espectro IR Experimental (IRE). Por separado, el IRC que más se asemeja al IRE es el que corresponde a CO@NOTT-401. Bajo la consideración de que ambos complejos pueden estar presentes, proponemos que la suma de ambos espectros debe formar una representación más cercana al espectro experimental; en la Figura 4.6 es mostrado el IRC resultante.

Del cálculo de frecuencias es posible establecer cuál es el origen de cada señal obtenida, lo cuál es mostrado en la Tabla 4.4. En la misma Tabla se propone ade-

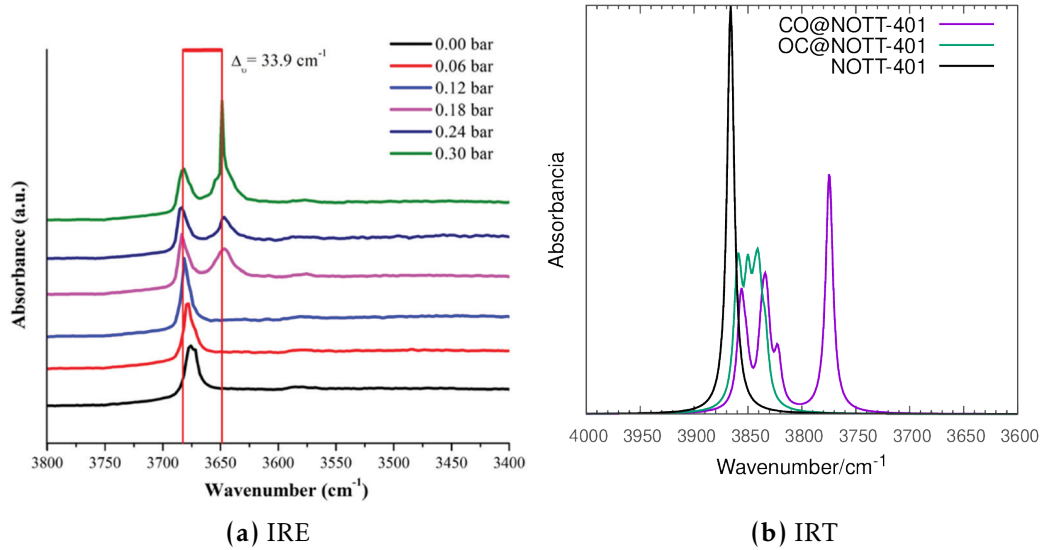


Figura 4.4: Espectros IR experimental (IRE) y calculado (IRC). Las curvas en (a) corresponden con distintas presiones, y consecuentemente concentraciones, de CO gaseoso.

más una conexión entre las señales calculadas y las observadas experimentalmente. Podemos apreciar como la interacción con CO está formando cuatro entornos distintos para los grupos μ_2 -OH de NOTT-401, lo que resulta en los cuatro picos observados en el IRC.

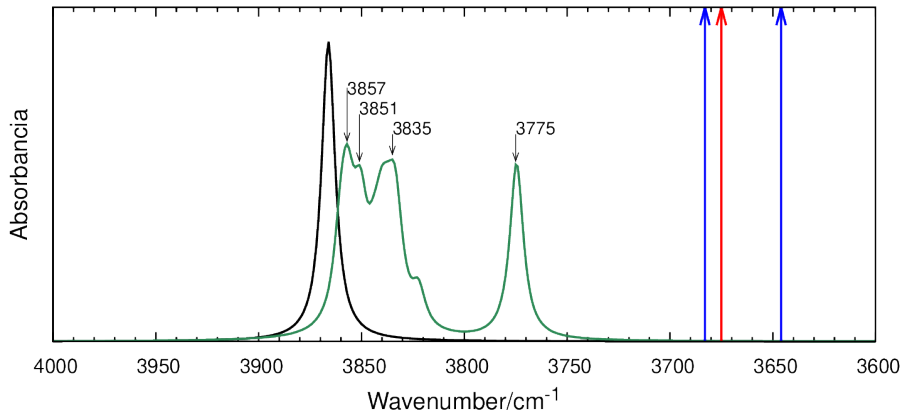


Figura 4.5: Espectro IR calculado para NOTT-401 (curva negra) y CO@NOTT-401 (curva verde). En rojo se indica la señal experimental para NOTT-401, y en rojo para CO@NOTT-401.

Adicionalmente fueron calculadas las señales asociadas a estas vibraciones bajo una aproximación anarmónica, utilizando el procedimiento ANHARM incluido

| Calc. (cm^{-1}) | Grupos involucrados | Exp. (cm^{-1}) |
|----------------------------|--|---------------------------|
| 3857 | OH distantes del CO. | 3675 |
| 3835 | OH cerca de CO sin interacción según AIM. | 3675 |
| 3851 | OH interactuando por puente de H con el O de CO. | 3683 |
| 3775 | OH interactuando por puente de H con el C de CO. | 3646 |

Tabla 4.4: Señales observadas en el espectro IR calculado (Calc.) en el intervalo asociado a la vibración de estiramiento del enlace O-H, junto con las señales experimentales (Exp.) que proponemos les corresponden.

en CRYSTAL14 para el estiramiento de grupos X-H, vibración que en general suele desviarse del comportamiento armónico. En la Figura 4.6 pueden observarse las señales obtenidas; observamos como este cálculo acerca las señales a los valores experimentales. Junto con la anarmonicidad de esta vibración, la restricción impuesta en el cálculo de frecuencias y el número de moléculas de CO en el cálculo pueden ser factores importantes a tomar en cuenta si se busca mejorar la reproducción del IRE por el IRC.

Estos resultados respaldan que los cambios en la señal IR en el intervalo de estiramiento O-H corresponden al efecto que tiene el CO sobre el grupo μ_2 -OH. Esto, a su vez, confirma que el μ_2 -OH es un sitio preferente de adsorción en este sistema.

4.4.4 Diferencias entre MFM-300(In) y MFM-300(Sc)

En la búsqueda de diferencias intrínsecas entre los MOF MFM-300 fueron calculadas distintas propiedades. Una de éstas es la diferencia de densidades electró-

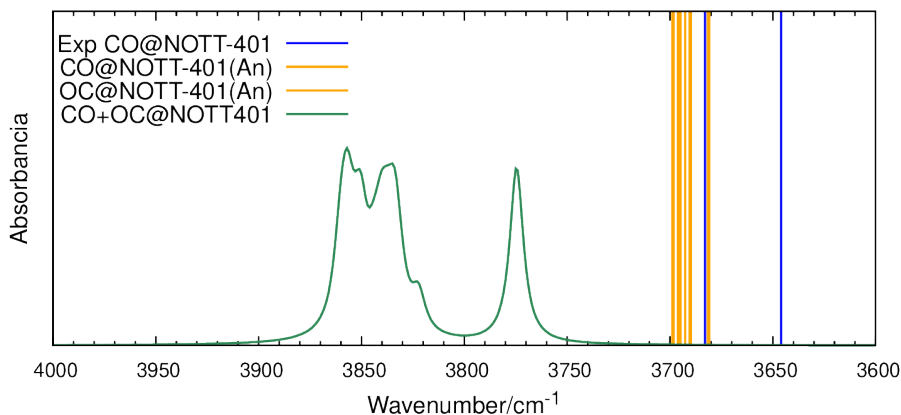


Figura 4.6: Espectro IR calculado para CO@NOTT-401, junto con las señales predichas bajo una aproximación anarmónica (An). En rojo se indica la señal experimental para NOTT-401, y en rojo para CO@NOTT-401.

nicas, $\Delta\rho$, entre el MOF completo y los átomos aislados correspondientes. Para este segundo caso, la densidad electrónica es reconstruida como una superposición de las densidades de los átomos aislados con carga neutra. Para obtener $\Delta\rho$ fue utilizado el módulo *properties* de CRYSTAL14; esta cantidad fue calculada en el plano Metal-O(μ_2 -OH)-Metal (MOM) y el plano O(μ_2 -OH)-Metal-O(μ_2 -OH). Las gráficas fueron obtenidas con la herramienta web CRYSPLOT[96].

En la Figura 4.7 puede observarse los gráficos obtenidos para $\Delta\rho$. Las regiones azules indican acumulación de densidad de carga y las rojas deficiencia de la misma. Para MFM-300(Sc), se observan regiones azules alrededor de los oxígenos cercanos a grupos μ_2 -OH y regiones rojas entre oxígenos. En MFM-300(In) también observamos las regiones azules alrededor de los oxígenos, pero las regiones rojas entre oxígenos prácticamente desaparecen. Esto puede indicar que hay una mayor densidad de carga en los oxígenos coordinados con In que en los coordinados con Sc. Lo anterior puede asociarse a la energía de ionización de ambos iones metálicos, la cuál es menor para In(III) (5.80 eV) que para Sc(III) (6.59 eV) e indica que para In(III) es menor el costo energético de transferir electrones que para Sc(III).

También fue comparado el NCI para ambos sistemas (ver Apéndice B). En la Fi-

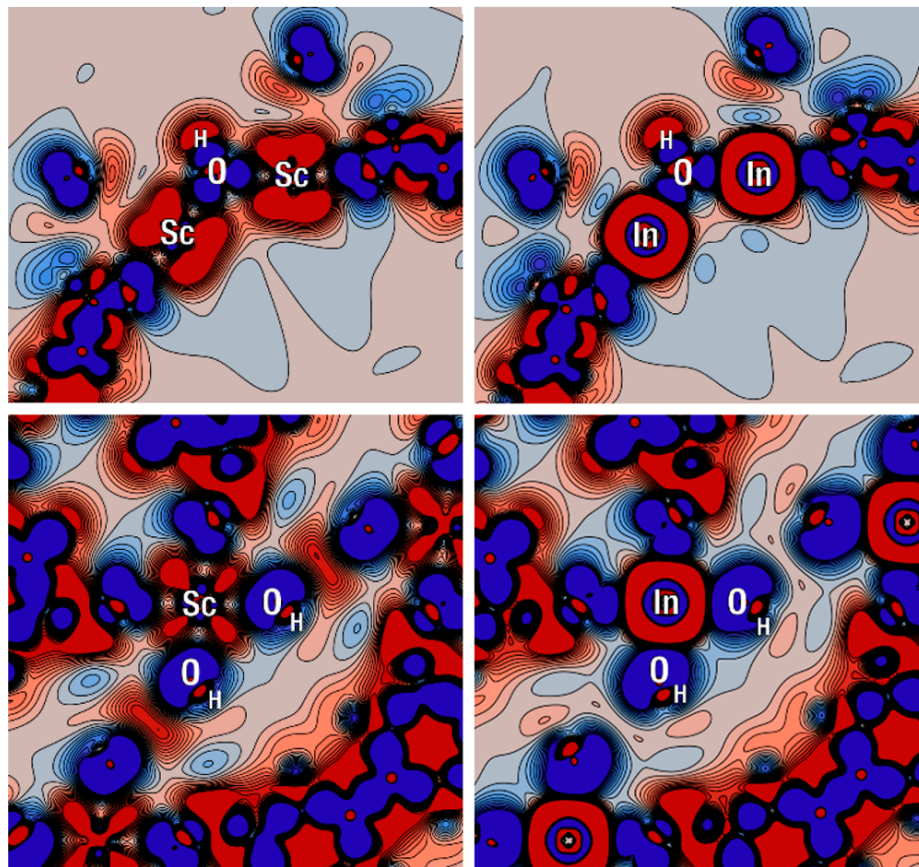


Figura 4.7: $\Delta\rho$ entre el bulto y la referencia atómica para MFM-300(Sc) (izquierda) y MFM-300(In) (derecha). La escala va de -0.01 (rojo) a 0.01 (azul). Arriba: plano definido por el ángulo MOM. Abajo: plano definido por el ángulo OMO.

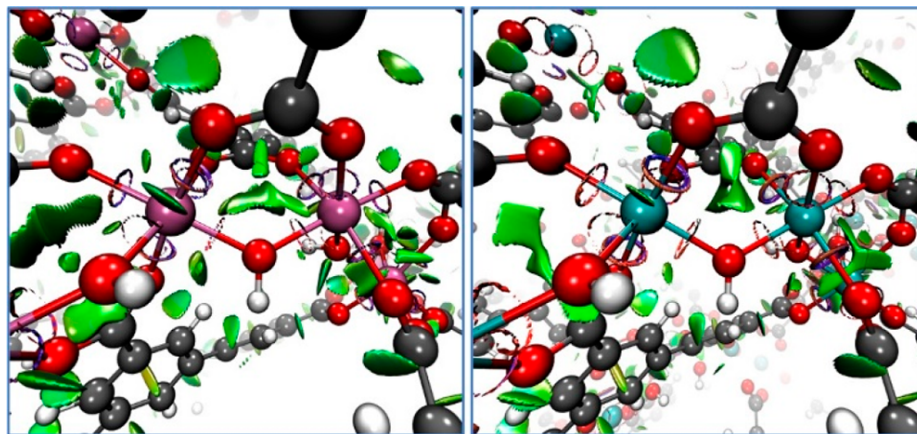


Figura 4.8: NCI evaluado en $s(r) = 0.5$ u.a. para MFM-300(Sc) (izquierda) y MFM-300(In) (derecha).

En la figura 4.8 podemos observar los resultados. La diferencia principal puede observarse en los anillos $M-O(\mu_2-OH)-M-O-C-O$, en donde el NCI muestra una mayor superficie de interacción de dispersión atractiva (superficie verde) para MFM-300(Sc) que para MFM-300(In). Esto sugiere que este anillo es más estable para el sistema con Sc que el de In. Proponemos que dicha estabilización conlleva una mayor rigidez que impacta en el proceso de cristalización de MFM-300(Sc), resultando en un material más ordenado (cristalino) con una mayor área superficial en comparación con MFM-300(In), según el estudio experimental.

Otra propiedad analizada fue el volumen vacío, dada la importancia de éste en la capacidad de almacenamiento del MOF. Dicho volumen fue estimado dado un corte de 0.0003 u.a. en la densidad electrónica; cualquier región con un menor valor de densidad electrónica se considera vacío[97]. En la Tabla 4.5 son reportados los valores calculados de volumen vacío. Estos resultados predicen en acuerdo con la información experimental un mayor volumen vacío en MFM-300(Sc) que en MFM-300(In).

La geometría del espacio vacío, y por tanto accesible, es importante para evaluar la posibilidad de añadir más moléculas dentro del sistema. En la Figura 4.9 son mostradas distintas vistas del espacio vacío en el poro para ambos sistemas $Bz@MFM-300(X)$, además de la orientación de sus grupos μ_2-OH . Observamos

| Sistema | % vacío | Densidad (g/cm ³) | Volumen vacío (cm ³ /g) | Volumen de poro (cm ³ /g) |
|----------------|---------|-------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| MFM-300(Sc) | 40.09 | 1.01 | 0.3981 | 0.56 |
| MFM-300(In) | 40.22 | 1.30 | 0.3094 | 0.37 |
| Bz@MFM-300(Sc) | 33.10 | 1.10 | 0.3022 | - |
| Bz@MFM-300(In) | 33.64 | 1.39 | 0.2427 | - |

Tabla 4.5: Propiedades asociadas al vacío de los sistemas MFM-300(X). % vacío indica el porcentaje de la celda unitaria que corresponde a volumen vacío. Volumen de poro indica el valor experimental.

que la región en donde sería más probable encontrar una segunda molécula de Bz en ambos MOF, dado que tiene un mayor espacio vacío, estaría diametralmente opuesta al sitio de adsorción del primer Bz, probablemente interactuando con el grupo μ_2 -OH LR o el grupo LL.

En las vistas de la Figura 4.9 puede observarse, para X=Sc, que los grupos OH mantienen su orientación tras la adsorción de benceno, apuntando todos ellos al centro del poro. En el caso cuando X=In esto no ocurre, dado que la orientación de los H de estos grupos es modificada tras la adsorción de benceno.

En la Tabla 4.6 mostramos algunos parámetros geométricos que respaldan esta observación. *O alin* se refiere a la hilera de oxígenos de la Figura 4.9 y *O para* a oxígenos en hileras paralelas a ésta. \angle poro se calculó como el ángulo HO-O*, con O* el oxígeno de OH más cercano en la hilera paralela. \angle poro puede usarse para medir la desviación del H respecto al centro del poro: mientras más cercano a 45°, más cercana al centro será su orientación. El ángulo diedro HO-OH entre grupos OH consecutivos en la alineación de la Figura 4.9 también nos da una idea de la desviación de la orientación original. \angle O alineados y paralelos son mostrados para validar la interpretación del ángulo diedro HO-OH y \angle poro.

| Sistema | \angle poro | die HO-OH | \angle O alin | \angle O para |
|----------------|---|---|-----------------|-----------------|
| MFM-300(Sc) | 44.5 | 90 | 177.7 | 179.1 |
| MFM-300(In) | 45.2 | 90 | 179.2 | 179.4 |
| Bz@MFM-300(Sc) | 39(LR), 30.2(UR), 41.3(UL), 40.3(LL) | 78.5(LR-UR), 102.5(UR-UL), 89.8(UL-LL), 88.9 (LL-LR) | 177.2-178.3 | 179.9 |
| Bz@MFM-300(In) | 21.7(LR), 32.1(UR), 26.7(UL), 17.2(LL) | 50.2(LR-UR), 129.4,(UR-UL), 95.1(UL-LL), 90.6(LL-LR) | 173.1-176.5 | 178.7 |

Tabla 4.6: Parámetros geométricos de los grupos μ_2 -OH. Los OH están etiquetados por su orientación en la visa perpendicular (ver Figura 4.9): superior derecha (en inglés *upper right*, UR), superior izquierda (UL), inferior derecha (lower right, LR) e inferior izquierda (LL).

Aunado a que la adsorción de Bz reduce el espacio vacío accesible por celda unitaria, al verse afectadas las orientaciones de los grupos OH la capacidad de adsorción del sistema puede verse modificada. Las orientaciones desfavorables de los grupos μ_2 -OH en MFM-300(In) también respaldan la observación experimental de una menor capacidad de adsorción respecto a la de MFM-300(Sc).

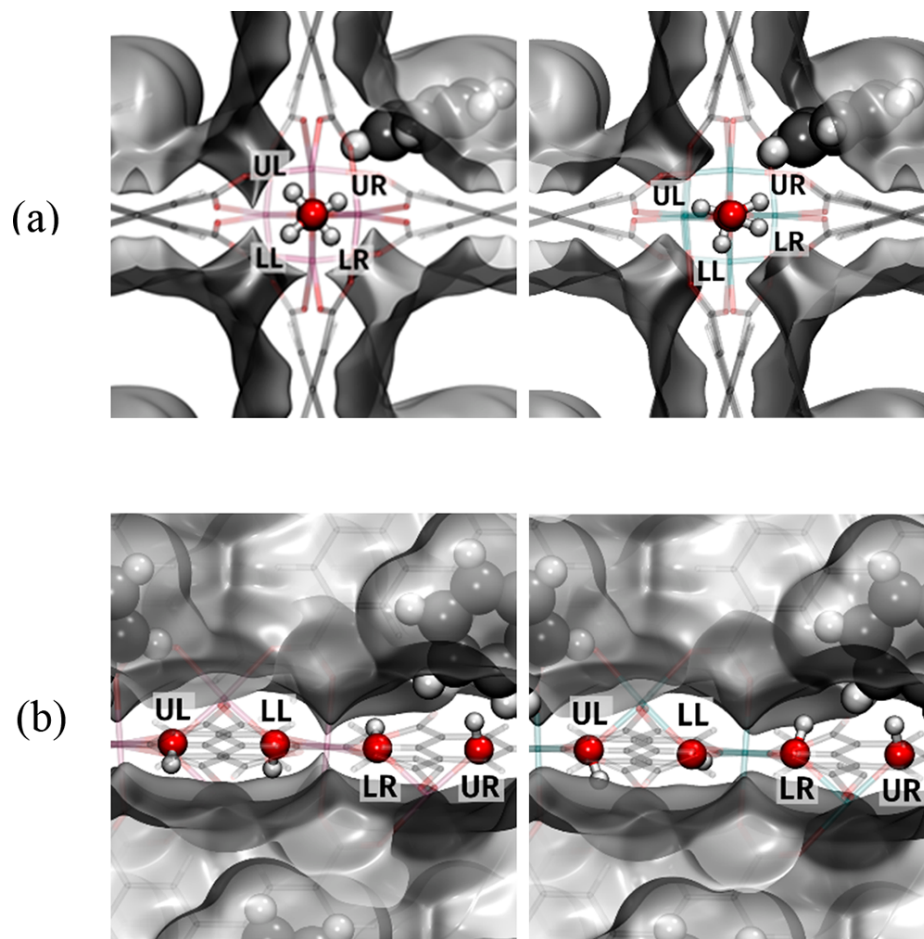
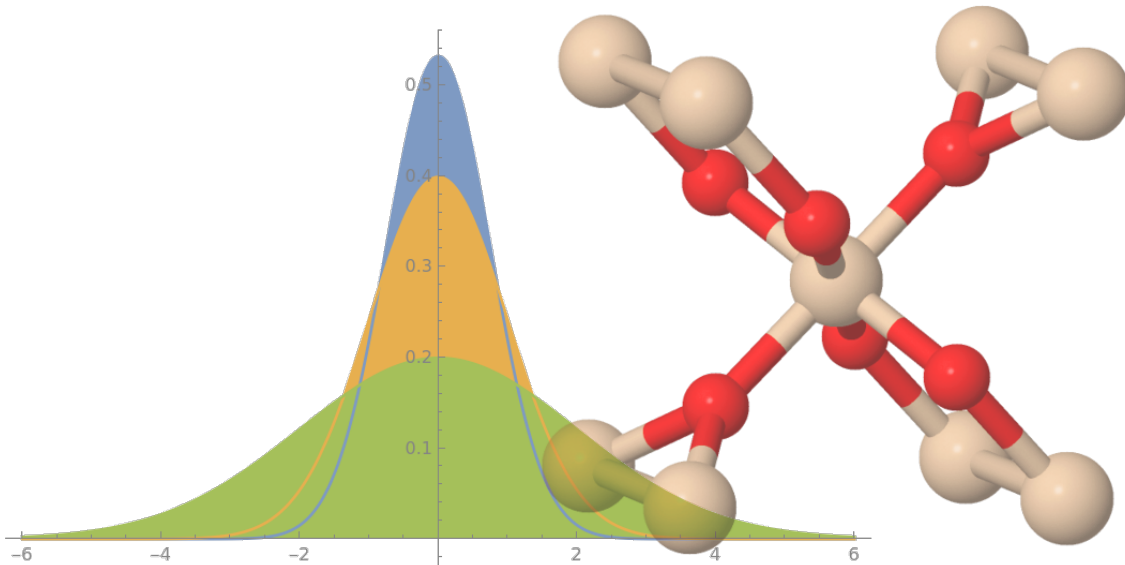


Figura 4.9: Vistas del vacío en el poro, delimitado por la isosuperficie de densidad electrónica a 0.0003 u.a. (superficie gris transparente), para Bz@MFM-300(Sc) (izquierda) y Bz@MFM-300(In) (derecha). Vista perpendicular (a) y lateral (b) del poro. Los OH están etiquetados por su orientación en la vista perpendicular: superior derecha (en inglés *upper right*, UR), superior izquierda (UL), inferior derecha (lower right, LR) e inferior izquierda (LL).



5

Evaluación de integrales electrónicas de sistemas periódicos

5.1 Antecedentes

La evaluación de las integrales electrónicas (EIE) es una pieza fundamental de los cálculos de EE, como puede constatarse en la Sección 3.3. Por ello puede encontrarse trabajos diversos alrededor de este tema, incluyendo aquellos sobre las metodologías de evaluación y las implementaciones para distintas plataformas [21-35]. Con respecto al aspecto de la implementación, pueden detectarse algunas cuestiones de interés en el desarrollo de una herramienta para esta evaluación:

- Las implementaciones en distintos códigos tradicionales de EE suelen estar explícita y exclusivamente desarrolladas para su uso en un código específico [98].
- La estructura de estas implementaciones puede involucrar dependencias en otras secciones de los códigos, lo que dificulta modificar la sección de EIE o utilizarla en otro código [98].

- Existen algunas iniciativas que invitan a aumentar la modularidad de los códigos de EE. Bajo esta premisa, podemos encontrar actualmente algunas bibliotecas para la EIE [99-101]. Dado el punto anterior, estas bibliotecas suelen encontrarse implementadas solamente en códigos de desarrollo relativamente reciente.
- En general no hay muchos trabajos sobre la evaluación de estas integrales en sistemas periódicos usando GTF, ya que los códigos de EE en estos casos suelen emplear ondas planas [36].
- Dada la diversidad de metodologías disponibles en combinación con la diversidad de tipos de funciones de base, algunos procedimientos para la EIE no se encuentran implementados en alguna biblioteca de acceso libre. Por ejemplo, no existe una implementación, además de la del código CRYSTAL, para la EIE utilizando RSHGTF y el método de McMurchie-Davidson-Saunders [13].
- El aprovechamiento de los GPU para el cálculo de integrales electrónicas en sistemas finitos ha mostrado ser gran utilidad, reduciendo en gran medida los tiempos de cómputo y permitiendo aprovechar en mayor medida los equipos computacionales modernos [33, 34]. Las bibliotecas que se encuentran actualmente solamente pueden ejecutarse en CPU [99-101].

Por lo anterior, uno de los objetivos del proyecto consiste en el desarrollo de una nueva biblioteca con diseño modular, para sistemas periódicos, que incluya procedimientos no tradicionales para la evaluación y aproveche más de un solo tipo de dispositivo de cómputo. En el presente capítulo se describen los procedimientos programados para esta herramienta, que forman una buena base para el desarrollo futuro de la misma.

Algunas de las posibles aplicaciones y casos de uso de la herramienta que plantea este proyecto son:

- Como punto de partida para el desarrollo de nuevos códigos de EE para sistemas periódicos.
- Para aumentar o probar las funcionalidades de códigos ya existentes. Puede ser de ayuda para incluir la capacidad de estudiar sistemas periódicos en programas diseñados para sistemas finitos.
- En códigos de EE que utilizan métodos correlacionados, en los cuáles el número de integrales es considerablemente mayor al requerido en los métodos HF/DFT-KS [27, 102-106].
- Para realizar análisis sobre las matrices de las distintas contribuciones energéticas.
- Algunas de estas matrices o sus valores propios podrían considerarse como potenciales descriptores del sistema en procedimientos de inteligencia artificial [107].

Como fue señalado previamente en este documento, se toman como referencia los procedimientos utilizados en el código CRYSTAL, el cuál hace uso de la aproximación LCAO usando GTF. Esta aproximación es cercana a los procedimientos tradicionalmente usados en programas de EE para moléculas, por lo que la extensión de métodos y técnicas utilizadas en ese tipo de estudios a sistemas periódicos puede resultar relativamente directa. Por ello una parte de la verificación de la biblioteca se realiza contrastando con datos arrojados por CRYSTAL, como se detallará más adelante.

5.1.1 Cómputo heterogéneo

Uno de los puntos de mayor interés en el planteamiento de este proyecto fue la ejecución sobre cómputo heterogéneo. Si bien la implementación de esta capacidad

en la biblioteca no ha concluido, dada su importancia se brinda a continuación una descripción de este paradigma.

La heterogeneidad en el cómputo, entendida como la presencia de más de un tipo de unidad de procesamiento (PU, p.s.s.i) en una computadora, es algo muy común. En el ámbito del cómputo científico de alto rendimiento se encuentra que una buena parte de las supercomputadoras en el ranking TOP500 hacen uso de más de un tipo de PU o utiliza unidades de diseño especializado[108].

El cómputo heterogéneo es un esquema en el cual los distintos dispositivos de cómputo utilizados para una tarea tienen distintas capacidades o formas de ejecución [109]. Una razón por la cuál resulta importante este paradigma es el llamado a desarrollar programas para una mayor variedad de dispositivos, permitiendo a un mayor público el uso del código y evitando la dependencia de un sólo tipo de equipo o proveedor. Otra razón es que abre la posibilidad de aprovechar los beneficios de cada dispositivo, con la posibilidad de acelerar cálculos y disminuir costos económicos y energéticos.

Algunos de los PU que pueden encontrarse actualmente son:

- Central PU (CPU): actualmente hay una gran diversidad de este tipo de PU, tanto por los diferentes proveedores en el mercado como por la inclusión de nuevas arquitecturas [110].
- Graphics PU (GPU): originalmente diseñados para el procesamiento de gráficos, el uso de este tipo de PU en otros ámbitos ha demostrado disminuciones importantes en tiempo de ejecución y consumo energético. Por ello en la lista Top500[108] varios supercomputadores incluyen GPU. En general resulta complejo correr un programa aprovechando eficientemente estos PU, y esto se complica si provienen de distintos proveedores[111].
- Otros dispositivos diseñados expresamente para inteligencia artificial y análisis de datos, como los AP y los chips neuromórficos[109].

Dada la popularidad y los beneficios que tiene el uso de GPU, este trabajo se concentra en la ejecución en CPU y GPU. Siguiendo los estándares actuales del cómputo heterogéneo, llamaremos *huésped* al CPU y *dispositivo* al GPU [37, 111, 112].

Arquitectura básica del GPU

La característica principal de una GPU son las miles de unidades de procesamiento que posee. Aunque individualmente estas unidades son más lentas que las de un CPU, el tiempo empleado para realizar miles de operaciones en paralelo en una GPU puede resultar menor que el empleado en la ejecución con CPU. Dado que el potencial de la GPU reside en la cantidad de operaciones que puede realizar al mismo tiempo, las tareas donde es apreciable la disminución en el tiempo de cómputo son aquellas que constan de cantidades enormes de operaciones equivalentes[37].

Un detalle de gran importancia a considerar para la ejecución en el dispositivo es que éste no tiene acceso directo a la memoria del huésped, por lo que es necesario transferir datos del huésped al dispositivo y viceversa. Esta transferencia de información resulta ser el paso limitante en los procedimientos que se realizan en el dispositivo, por lo cual debe utilizarse al mínimo.

Compiladores NVIDIA

Un problema básico en la implementación de cómputo heterogéneo es la ejecución eficiente en distintos dispositivos, ya que para cada dispositivo suele existir un compilador específico. Por dicha razón algunas empresas de software generan distintas versiones de un programa para distintas plataformas, pero el tiempo de desarrollo adicional que esto significa disuade a algunos equipos de desarrollo de realizar esta tarea.

En este contexto, los compiladores de la empresa NVIDIA (antes compiladores PGI) son una opción a considerar para la construcción de aplicaciones multiplataforma[113, 114]. Éstos permiten construir aplicaciones para su ejecución en procesadores de distintos proveedores utilizando un mismo código fuente, evitando así un gasto mayor en tiempo de desarrollo. Además, incluyen varias instrucciones que permiten acelerar la ejecución según el tipo de procesador que se utilice. Una de las características más notables es que permiten aprovechar esquemas de paralelismo populares, admitiendo OpenMP para el paralelismo por CPU, y CUDA y OpenACC para GPU.

OpenACC

OpenACC es un modelo de programación ideado para permitir la ejecución de un algoritmo en distintos aceleradores utilizando un solo código, donde el acelerador puede ser un procesador multicore, un GPU u otros PU. Esto es posible gracias al compilador, que interpreta directivas incluidas en el código para producir un programa ejecutable en la plataforma necesitada[37, 112]. Actualmente existen códigos de estructura electrónica que incorporan el uso de OpenACC para acelerar su ejecución[40, 115].

El enfoque de directivas de OpenACC disminuye los tiempos de desarrollo necesarios para poder ejecutar secciones de código en paralelo usando CPU o GPU, y de forma frecuente el estándar es actualizado para permitir su uso en más esquemas de programación y más dispositivos. Los compiladores de NVIDIA se mantienen en constante sincronía con los avances de OpenACC, siendo una de las mejores opciones si se piensa utilizar esta herramienta.

Actualmente en la biblioteca se busca la implementación de regiones de ejecución en paralelo utilizando OpenACC, por las razones mencionadas previamente.

5.2 Estructura de la biblioteca

La biblioteca fue escrita usando el lenguaje C++. Este lenguaje surge por la necesidad de integrar los conceptos de la Programación Orientada a Objetos (POO) al lenguaje C, por lo que comparte varias características de este último[116]. Dentro de la POO uno de los conceptos básicos es la abstracción, que implica el diseño de contenedores que almacenan tanto datos como funciones que operan sobre ellos, facilitando posteriormente el acceso a sus características[117]. Dado este aspecto básico puede considerarse que el enfoque de POO es adecuado para el diseño de una biblioteca modular, dado que los datos y funciones¹ están agrupadas en contenedores conocidos como *clases*, que en principio pueden ser utilizadas y adaptadas de forma independiente a otras clases.

Otras razones por las cuáles fue seleccionado el lenguaje C++ son:

- Al ser un lenguaje compilado suele tener un mejor desempeño (menor tiempo de ejecución y menor uso de memoria) que lenguajes interpretados.
- Sigue en constante actualización, siendo la versión más reciente de 2021.
- Las principales bibliotecas para cómputo en GPU o heterogéneo (CUDA[111], OpenACC[118], OpenMP[119], OpenCL[120]) liberan principalmente versiones para C/C++, incluyendo éstas una mayor cantidad de funcionalidades y soporte que las versiones para Fortran u otros lenguajes.

En este capítulo están descritas las distintas clases que conforman la biblioteca, así como sus principales elementos y los algoritmos empleados.

¹Tanto a los datos como a las funciones/métodos de una clase se les conoce como *miembros* de la clase.

5.2.1 Clases básicas

La biblioteca consta de tres clases básicas:

- Clase Crystal: contiene la información básica del sistema a evaluar, tales como datos geométricos y funciones de base.
- Clase Preclas: realiza varias operaciones de preprocesamiento necesarias previas a la evaluación de las integrales de interés.
- Clase ElectroMat: permite evaluar una matriz compuesta de integrales electrónicas de algún tipo en específico.

El flujo de ejecución básico de la biblioteca consiste en la creación de un objeto Crystal, seguido de la creación de un objeto Preclas derivado del objeto Crystal, y la generación de uno o más objetos ElectroMat generados a partir de un objeto Crystal y uno Preclas (Figura 5.1).

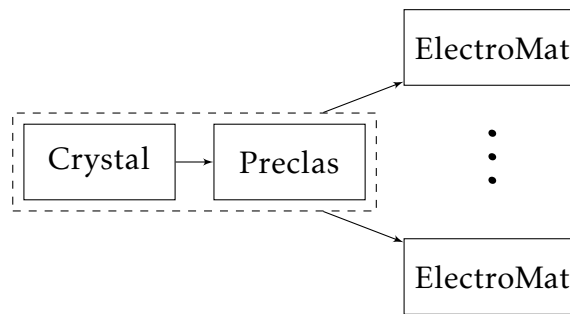


Figura 5.1: Dependencias entre objetos de la biblioteca.

Clase Crystal

La clase Crystal almacena datos básicos del sistema de interés: información geométrica de la celda unitaria y los átomos que contiene, funciones de base y parámetros iniciales del cálculo, como las tolerancias sobre integrales y puntos \mathbf{k} en la Zona Irreducible de Brillouin.

Al integrar la biblioteca en un código el primer paso sería conectar esta información básica, posiblemente capturada previamente o generada en dicho código, con las variables adecuadas de una instancia de la clase `Crystal`. Con el fin de realizar pruebas, esta clase cuenta con una función para leer el formato de archivo de entrada del código `CRYSTAL`². Para la lectura de puntos `k` se utiliza un script generado en Python que captura sus coordenadas a partir de un archivo de salida de `CRYSTAL` y los almacena en un archivo para su posterior lectura por otra función de `Crystal`.

En general, las funciones de `Crystal` generan datos derivados de los captados inicialmente. Otras funciones de la clase son utilizadas sólo para recuperar la información almacenada en la clase; siguiendo buenas prácticas de POO, los datos almacenados son en general miembros privados accesibles solo dentro de la definición de la clase, por lo que es necesario acceder a ellos mediante estas funciones públicas.

Hay algunas funciones miembro que, por sus peculiaridades, son descritas a continuación.

`setCartesianCellParams` Se utiliza para generar la matriz de componentes cartesianas de la celda a partir de los parámetros de ésta, calcula dicha matriz alineando el vector b con el eje y , el vector a con el plano xy y asegurando que el vector c tenga una componente z positiva. Esta convención es elegida para empatar con la que `CRYSTAL` sigue para celdas con grupo espacial `P1`; adicionalmente, es posible alinear el vector a con el eje x , el vector b en el plano xy y que el vector c tenga componente z positiva.

`nucleiAroundCenter` Traslada todos los átomos cuyas coordenadas relativas estén fuera del rango $(-0.5, 0.5]$ para asegurar que se encuentren en dicho intervalo. La traslación consiste en aplicar, para la coordenada q que salga del rango, la

²Notar que se utiliza `CRYSTAL` (mayúsculas) para referencias al código de dicho nombre, y `Crystal` para la clase de la biblioteca.

siguiente redefinición:

$$q = ((-1)\text{sgn}(q))(1 - \text{sgn}(q)q), \quad (5.1)$$

donde $\text{sgn}(q)$ es la función signo. Además de que esto puede conllevar simplificaciones en algunos procedimientos, de esta forma las coordenadas empatan con las de CRYSTAL.

calcNormConstants Las funciones *calcNormConstants* y *calcCartNormConstants* calculan las constantes de normalización para las primitivas y las capas de las funciones de base de cada átomo, la primera en el caso de RSHGTF y la segunda para CGTF.

En las ecuaciones (3.10) y (3.9) encontramos a la constante de normalización por capa N_λ y a la constante de normalización de la primitiva $c_{\mu j}^{\text{np}}$. Para las RSHGTF, las constantes de normalización N_λ y $c_{\mu j}^{\ell, m}$ siguen las expresiones[7]:

$$N_\lambda = \left(\sum_{i,j} d_i^\lambda d_j^\lambda \left(\frac{2\sqrt{\alpha_i^\lambda \alpha_j^\lambda}}{\alpha_i^\lambda + \alpha_j^\lambda} \right)^{\ell+3/2} \right)^{-1/2}, \quad (5.2)$$

$$c_{\mu k}^{\ell, m} = \left(\frac{\pi^{3/4} (2\ell - 1)!! (\ell + |m|)!}{2^{2\ell+3/2} (2 - \delta_{m0}) \alpha_k^{\ell+3/2} (\ell - |m|)!} \right)^{-1/2}. \quad (5.3)$$

La expresión de la constante de normalización por primitiva está asociada a la normalización de las RSH. En la biblioteca los RSH utilizan la convención de fase de Schiff, siguiendo la implementación en CRYSTAL. Dicha convención omite el término $(-1)^m$ de la comúnmente usada convención de fase de Condon-Shortley, lo cual debe tomarse en cuenta al realizar comparaciones con otras implementaciones.

La constante de normalización de la capa N_λ es la misma para los OA que conforman una capa, con la excepción de las capas tipo *sp*, para las cuales por la

dependencia en ℓ la constante para el orbital s es distinta a la de los orbitales p . En el código esta constante es evaluada usando la expresión (5.2).

Las constantes primitivas $c_{\mu k}^{\ell, m}$ deben calcularse para cada primitiva y cada combinación ℓ, m de la capa a la que corresponde: para una capa d con 3 primitivas, 15 constantes $c_{\mu k}^{2, m}$ deberían calcularse. Para un valor de ℓ dado, algunas expresiones para ciertos valores de m son iguales, como es el caso para los tres orbitales de una capa p . Con el fin de reducir el costo de evaluar directamente (5.3), en el código son evaluadas las expresiones explícitas para distintos valores de ℓ, m . Para las capas p , esta constante sólo se calcula y almacena una vez. Por simplicidad en el posterior acceso a las constantes, para capas con $\ell > 1$ se evalúan y almacenan las constantes para todos los m posibles, resultando en ciertas duplicidades que podrían evitarse en un futuro.

readArraySizes Lee el archivo de entrada en formato de CRYSTAL para analizar la cantidad de memoria que deberá reservarse para almacenar la información de geometría y funciones de base. Esta función fue añadida en las últimas etapas, como parte de los requisitos que fueron encontrados para la ejecución en cómputo heterogéneo con OpenACC. Originalmente varios de los arreglos que almacenan los datos en cuestión eran de tipo `std::vector`, un objeto *template* comúnmente usado en C++ por las facilidades que tiene para modificar su tamaño y agregar nuevos elementos. Lamentablemente hasta la fecha no existe una forma directa de usar este tipo de objeto en el dispositivo usando OpenACC, por lo que es necesario manejar la información en arreglos tipo C o definir desde cero un *template* equivalente a `std::vector`[112].

accData

Con el fin de seguir aprovechando los beneficios del esquema POO en la ejecución en cómputo heterogéneo, en el código pueden encontrarse una serie de clases agrupadas bajo el nombre *accData*. Estas clases siguen una serie de instrucciones para el manejo de datos dentro de clases de C++. Entre éstas, *accData::accVector*

es la más utilizada dentro del código en situaciones donde *std::vector* sería la opción adecuada, pero que al ser necesarios dichos datos dentro del dispositivo esto representa un reto.

Clase Preclas

La evaluación de integrales electrónicas depende en gran medida de la organización y clasificación de la información a procesar. En el caso de sistemas periódicos, esta clasificación es esencial para poder obtener resultados precisos a un costo razonable dada la extensión en principio infinita del sistema. La clase *Preclas* está diseñada para procesar la información básica de un objeto *Crystal* y generar información derivada para la correcta evaluación de las integrales.

Para varias de estas tareas se hará uso criterio de traslape entre GA (CTGA) (ver Subsección 3.3.1). La función *setAdjointData*, ejecutada durante la creación de un objeto *Preclas*, recopila los exponentes de las GA asociadas a cada capa, átomo y de la celda central.

En la siguientes secciones son descritas las cantidades almacenadas en esta clase y los procedimientos que las generan.

Filtrado de capas y átomos en la celda unitaria

Antes de considerar la malla infinita de puntos del sistema periódico resulta conveniente realizar un filtro de los pares atómicos y de capas dentro de la celda unitaria central ($\mathbf{g} = \mathbf{0}$). Bajo el CTGA elegimos la tolerancia T_x más grande, y por ende menos estricta, de las almacenadas en el objeto *Crystal*, T_x^{max} .

En este primer filtro buscamos los pares de átomos y capas en la celda central para los cuales el traslape entre GA es mayor a la tolerancia $10^{-T_x^{max}}$. Si el traslape es menor descartamos el par en cuestión por el resto del programa, ya que si éste es despreciable en la celda central lo será también al evaluar contra átomos o capas

de celdas circundantes.

El primer filtro se realiza entre pares de átomos. Si bien vamos a evaluar el traslape entre pares de átomos A y B en la celda central tal como éstos sean brindados a la biblioteca, por periodicidad es posible que la distancia entre éstos, que llamaremos distancia directa, sea mayor a la distancia entre A y un átomo B' en otra celda. Por ejemplo, en la Figura 5.2 la distancia entre el átomo etiquetado por A y el átomo etiquetado por B es mayor a la distancia entre A y B' , que es equivalente a B pero se encuentra en una celda con $\mathbf{g} = \mathbf{a} + \mathbf{b}$. Para que el filtrado considere esta situación podemos usar la Convención de Mínima Imagen (CMI), donde la distancia $R^{AB} = R_A - R_B$ será la menor posible dadas las condiciones periódicas a la frontera[121].

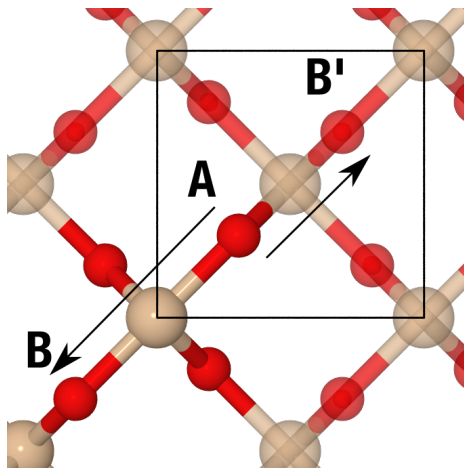


Figura 5.2: Vista desde el vector de celda \mathbf{c} del SiO_2 tetragonal. Las esferas en color sólido pertenecen a la celda mostrada, mientras que las transparentes pertenecen a celdas vecinas.

Considerando el caso más general usaremos la CMI bajo la premisa de una celda triclinica (con parámetros de celda $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$). Respecto de la CMI para celdas ortogonales, donde resulta sencillo establecer un algoritmo que calcule la distancia mínima, el caso triclinico implica un procedimiento más complicado o costoso.

En la biblioteca el algoritmo para filtrar los pares atómicos (función *baseAtomFiltering*) es el siguiente:

- Evaluar la distancia en la celda unitaria central y en las celdas circundantes, conservando la menor de todas. Este procedimiento está contenido en la función *basicMinimumImageConvention*.
- Una vez encontrada la distancia mínima evaluamos si el traslape S_{AB} cumple con la tolerancia asignada, en cuyo caso la información del par atómico (ubicación de sus datos en el objeto *Crystal* y distancia R_{AB}) es almacenada en un arreglo.
- Los traslapes entre pares BA no son evaluados dada su equivalencia con los pares AB y los pares AA se aceptan por defecto.

Una vez obtenida esta lista de pares de átomos, procede el filtrado de las capas de dichos pares. Se designa a λ_n como la capa n -ésima. Dado que las distancias entre capas están almacenadas en la lista de pares atómicos no es necesario utilizar de nuevo la CMI.

El procedimiento para filtrar los pares de capas (función *baseShellFiltering*) es el siguiente:

- Para capas en un mismo átomo (pares atómicos AA) sólo son evaluados los traslapes entre capas λ_m y λ_n , dado que el caso inverso es equivalente y los traslapes $\lambda_m \lambda_m$ son iguales a 1.
- Si la comparación es entre capas de átomos AB entonces ambos traslapes $\lambda_m \lambda_n$ y $\lambda_n \lambda_m$ deben ser evaluados.

El resultado final es una lista de pares de capas que contiene la información del par atómico al que está asociado y de las gaussianas primitivas que les corresponden. Esta lista es la que será utilizada en la evaluación selectiva de integrales.

Generación de puntos de la malla

Las integrales que se espera evaluar (ver Sección 3.3) dependen en general de sumas sobre vectores de la malla \mathbf{g} , que cumplen la ecuación (3.1) y cuya cantidad es en esencia infinita. En la práctica es necesario delimitar cuáles de estos puntos serán considerados en los cálculos. Haciendo uso de la simetría traslacional (ecuación 3.14) podemos siempre mantener uno de nuestros OA en la celda central, por lo que para cierta selección de los vectores del resto de OA en la integral la distancia al origen (y entre OA fuera del origen) será tal que la integral tendrá una contribución despreciable.

En la biblioteca (función *makeSubLattice* se construye un subconjunto de la malla G con vectores \mathbf{g} que cumplen un CTGA. Los puntos en G deben estar alrededor del origen de la celda central y ser tales que al evaluar el traslape entre una GA con $\mathbf{g} = \mathbf{0}$ y otra en los puntos de frontera de G tengamos certeza de que para cualquier \mathbf{g} fuera de G el traslape no cumplirá cierto criterio de tolerancia.

El procedimiento usado para construir G en la biblioteca consiste en la inclusión de los puntos de la malla dentro de un cubo circunscrito por una esfera. Estos puntos, al estar contenidos en dicho cubo, se encontrarán al menos dentro del radio r_{cut} de la esfera. Para definir r_{cut} utilizamos un CTGA, usando como exponente de ambas GA el menor del conjunto completo de funciones de base, centrando una de las GA en el origen del sistema ($R_A = 0$) y la segunda en la distancia r_{cut} ($|\mathbf{R}_b - \mathbf{g}| = r_{cut}$). El valor T_x utilizado es T_x^{max} (ver sección anterior). Dadas estas condiciones y las expresiones (3.273.28), obtenemos una expresión para calcular r_{cut} :

$$r_{cut} = \sqrt{\frac{2}{\alpha_{min}} T_x^{max} \ln(10)}. \quad (5.4)$$

El procedimiento utilizado depende de la forma en que son alineados los vectores de la celda respecto a los ejes cartesianos. Para la descripción de éste se usará a continuación la convención de alinear el vector \mathbf{a} con el eje x , que el vector \mathbf{b} se

encuentre en el plano xy , y que c tenga componente z positiva. Un método equivalente se sigue para la alineación de CRYSTAL con celdas de grupo espacial $P1$.

El algoritmo para generar G puede descomponerse en los siguientes pasos:

- Calcular los valores de los índices n_a, n_b y n_c (ecuación 3.1) necesarios para superar r_{cut} sobre el eje x, y y z , respectivamente, aumentando sólo un índice a la vez. Por ejemplo, al calcular el valor para el índice n_a necesario para superar la componente x de r_{cut} , n_b y n_c se consideran 0. A estos valores los llamamos n_a^{lim}, n_b^{lim} y n_c^{lim} .
- Obtener la razón entre las componentes b_x, c_x y la componente a_x , así como la razón c_y/b_y . A estas cantidades las llamamos n_b^{xf}, n_c^{xf} y n_c^{yf} .
- Se inicia el **Ciclo 1** sobre n_c que va del suelo de $-n_c^{lim}$ (el valor entero menor y más cercano a $-n_c^{lim}$) al techo de n_c^{lim} (el valor entero mayor y más cercano a n_c^{lim}) mediante incrementos unitarios.
 - Dado que sólo c tiene componente sobre el eje z , con este ciclo basta para determinar los posibles valores de n_c para cualquier punto.
 - Dentro del ciclo calculamos una corrección sobre n_b determinada por la fracción n_c^{yf} y el valor actual de n_c , a la que llamaremos n_b^{corr} .
 - El **Ciclo 2**, ubicado dentro del Ciclo 1 y que va sobre n_b , comienza en el suelo de $-n_b^{lim} - n_b^{corr}$ y termina en el techo de $n_b^{lim} - n_b^{corr}$, con incrementos unitarios.
 - Al considerarse n_b^{corr} según el valor de n_c , para la coordenada en z nos aseguramos de incluir los puntos dentro del cubo en la dirección y .
 - Se calcula una corrección n_a^{corr} obtenida usando n_b^{xf}, n_c^{xf} , y el valor actual de n_b y n_c .
 - Dentro del Ciclo 2 se encuentra el **Ciclo 3** sobre n_a que comienza en el suelo de $-n_a^{lim} - n_a^{corr}$ y termina en el techo de $n_a^{lim} - n_a^{corr}$

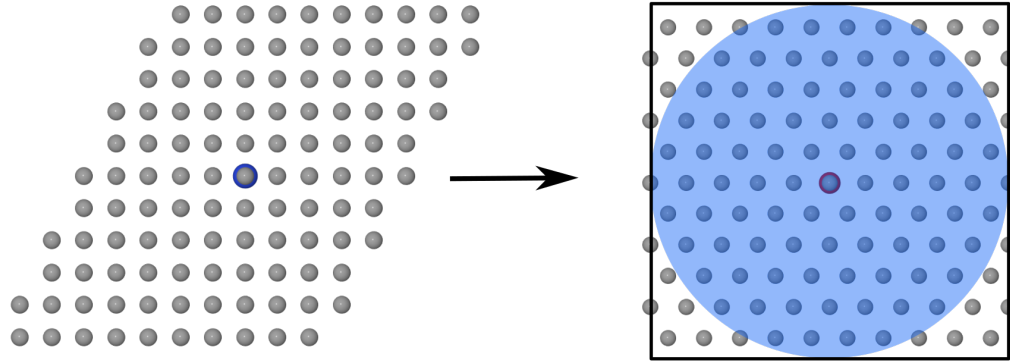


Figura 5.3: A la izquierda, puntos generados de la malla para cuarzo- α en coordenadas relativas. A la derecha, estos puntos en espacio real. El recuadro indica el cubo que contiene dichos puntos, circunscrito a la esfera de radio r_{cut} , mostrada en azul. Ambas imágenes fueron generadas usando un archivo *xyz* generado por la biblioteca.

- ◇ Dentro del Ciclo 3 se ejecuta una función (*appendPoint*) que añade el punto (n_a, n_b, n_c) al arreglo que representa a G (*gridPoints*).

Como tomamos el suelo y el techo de los valores límite estimados para cada índice de los vectores \mathbf{g} , se incluye una hilera de puntos de la malla en cada coordenada cartesiana que caen fuera del radio r_{cut} . Si bien cada hilera adicional conlleva un aumento importante de puntos, éstas sirven como una medida cautelara para asegurar que todos los átomos asociados a cada punto cae dentro de r_{cut} .

Después de que los puntos G son generados, dentro de *makeSubLattice* la función *printGridXYZ* puede ser llamada para generar un archivo de formato *xyz* con los puntos generados en coordenadas relativas y cartesianas, con el fin de verificar visualmente que los puntos fueron correctamente generados (Figura 5.3).

Funciones comunes

De forma separada a las funcionalidades de las clases, fueron escritas una serie de funciones para su uso independiente de la clase. En la Tabla 5.1 se muestran las funciones más relevantes y cuál es el objetivo de su uso.

| Nombre | Uso |
|-----------------------------|---|
| <i>lnSOrbOverlap</i> | Evalúa la expresión (3.27). |
| <i>moduleRelativeToCart</i> | Calcula el módulo de un vector dadas sus coordenadas relativas. |
| <i>moduleDifferenceCart</i> | Calcula el módulo del vector resultante de la resta de otros dos vectores en coordenadas cartesianas. |
| <i>arrayAngsToBohr</i> | Convierte un vector en Angstroms a Bohrs. |
| <i>lxTriadValuesArray</i> | Devuelve el vector de índices asociado a una CGTF para un valor de ℓ dado. |

Tabla 5.1: Funciones comunes de la biblioteca.

Clase ElectroMat

La clase ElectroMat, al momento de escribir esta tesis, se encuentra en fase de desarrollo. En el diseño planeado de la biblioteca cada objeto ElectroMat, ligado a un objeto Preclas, se encargará de calcular y almacenar la información de una matriz de integrales electrónicas. En el estado actual del código las funciones y datos destinados al cálculo de la matriz de traslape en espacio real y recíproco se encuentran dentro de la clase Preclas. La descripción de estas funciones se encuentra en la siguiente sección.

5.2.2 Evaluación de integrales

Método de evaluación

Para evaluar las integrales electrónicas en la biblioteca se utiliza el método de McMurchie-Davidson-Saunders. El método de McMurchie-Davidson (MD) aprovecha las propiedades de las GTF tipo Hermite (HGTF) para resolver integrales

electrónicas[23]. Las HGTFs tienen la forma

$$\Lambda(\alpha, \mathbf{r}_A; i, j, k) = \left(\frac{\partial}{\partial A_x}\right)^i \left(\frac{\partial}{\partial A_y}\right)^j \left(\frac{\partial}{\partial A_z}\right)^k e^{-\alpha(\mathbf{r}_A)^2}, \quad (5.5)$$

con $\mathbf{r}_A = (x_A, y_A, z_A) = \mathbf{r} - \mathbf{A} = (x - A_x, y - A_y, z - A_z)$, y cumplen lo siguiente:

- Son separables en sus componentes cartesianas ($\Lambda = \Lambda_x \Lambda_y \Lambda_z$, $\Lambda_x = \lambda_x e^{-\alpha x_A^2}$).
- Están conectadas con los polinomios de Hermite, H_i ,

$$\lambda_x(\alpha, R_A; i) = \alpha^{i/2} H_i(\alpha^{1/2} x_A) \quad (5.6)$$

y de dicha relación se derivan algunas relaciones de recurrencia.

- De estas relaciones de recurrencia, y tomando como origen $C = (C_x, C_y, C_z)$, de tal forma que $x_A = x_C - (A_x - C_x)$, podemos obtener

$$\begin{aligned} x_C^2 \lambda_x(R_A; i) &= \frac{1}{(2\alpha)^2} \lambda_x(R_A; i+2) + \frac{(A_x - C_x)}{\alpha} \lambda_x(R_A; i+1) \\ &+ \left(\frac{2i+1}{2\alpha} + (A_x - C_x)^2 \right) \lambda_x(R_A; i) \\ &+ 2i(A_x - C_x) \lambda_x(R_A; i-1) + i(i-1) \lambda_x(R_A; i-1). \end{aligned} \quad (5.7)$$

- Por la conexión con los polinomios de Hermite tenemos que las componentes cartesianas son ortogonales para diferentes valores de (i,j,k). En particular, dando que $\Lambda(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{A}; 0, 0, 0) = e^{-\alpha(\mathbf{r}_A)^2}$, tenemos la siguiente relación

$$\int dr \Lambda(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{A}; i, j, k) = \delta_{i0} \delta_{j0} \delta_{k0} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2} \quad (5.8)$$

El método de MD parte de escribir el producto de CGTF como una combinación lineal de HGTF; distintas integrales pueden simplificarse usando estas GTF al estar definidas en términos de derivadas. Saunders planteó un método equivalente (aquí llamado MD-S), usando RSHGTF en lugar de las CGTF[45, 49]. El producto de dos

RSHGTF normalizadas tiene la siguiente expresión:

$$\chi_\mu(\mathbf{r}_A)\chi_\nu(\mathbf{r}_B) = N_{\lambda_\mu}N_{\lambda_\nu} \sum_i \sum_j d_i^{\lambda_\mu} d_j^{\lambda_\nu} c_i^{\ell,m} c_j^{\ell',m'} X_\ell^m(\mathbf{A};\mathbf{r})X_{\ell'}^{m'}(\mathbf{B};\mathbf{r})e^{-\alpha_i r_A^2} e^{-\beta_j r_B^2}. \quad (5.9)$$

Podemos notar que este producto depende de una serie de constantes, del producto de gaussianas simples y el producto de sólidos armónicos reales. Usando (3.25) expresamos ambas gaussianas como una tercer gaussiana con un nuevo origen P .

Los X_ℓ^m son polinomios de grado ℓ en x, y y z , por lo que pueden escribirse como

$$X_\ell^m(C;\mathbf{r}) = \sum_{tuv}^{t+u+v=\ell} D_\ell^m(t,u,v) x_C^t y_C^u z_C^v, \quad (5.10)$$

donde $D_\ell^m(t,u,v)$ son coeficientes del desarrollo.

Dada la propiedad anterior, y la expresión equivalente que existe entre el polinomio de las CGTF y las HGTF, podemos escribir el producto de $X_\ell^m(A;\mathbf{r})$ y $X_{\ell'}^{m'}(B;\mathbf{r})$ como una combinación lineal de polinomios de Hermite de grado t, u, v , con $t, u, v \leq l + l'$:

$$X_\ell^m(\mathbf{A};\mathbf{r})X_{\ell'}^{m'}(\mathbf{B};\mathbf{r}) = \sum_{tuv} E[l,m;l',m';t,u,v] \lambda(\gamma, \mathbf{P}; t, u, v) \quad , \quad \lambda = \lambda_x \lambda_y \lambda_z. \quad (5.11)$$

Del producto de gaussianas simples sabemos que la gaussiana resultante se encuentra centrada en P . Podemos escribir el resultado del producto de GTF relativo al centro P utilizando la siguiente relación:

$$x_A = x - A_x = x - A_x - P_x + P_x = x_P + P_x - A_x = x_P + D_A, \quad D_A = P_x - A_x. \quad (5.12)$$

En la ecuación (5.11) desconocemos los coeficientes E . La obtención de los mismos en el marco del método MD-S está descrita en la siguiente sección.

Al final, podemos escribir la expresión (5.9) de la siguiente forma condensada:

$$\chi_\mu(\mathbf{r}_A)\chi_\nu(\mathbf{r}_B) = \sum_i \sum_j \sum_{tuv} F_{ij}^{tuv} \Lambda(\gamma, \mathbf{P}; t, u, v), \quad (5.13)$$

con las constantes agrupadas en el término

$$F_{ij}^{tuv} = N_{\lambda_\mu} N_{\lambda_\nu} d_i^{\lambda_\mu} d_j^{\lambda_\nu} c_i^{\ell, m} c_j^{\ell', m'} K_{AB} E[\ell, m; \ell', m'; t, u, v]. \quad (5.14)$$

De esta expresión condensada tenemos que las integrales que involucran el producto de AO pueden escribirse en términos de sumas de HGTF. Además de evaluar estas integrales es necesario calcular las constantes F_{ij}^{tuv} ; en la biblioteca los coeficientes de contracción d y las constantes de normalización N y c son almacenados en un objeto Crystal. La constante K_{AB} debe calcularse para cada par i, j usando la expresión (3.25).

Cálculo de los coeficientes de desarrollo E

Los coeficientes de desarrollo E tienen ciertas propiedades que deben contemplarse en el proceso de calcularlos:

- Ya que $X_0^0 = 0$, $E[0, 0; 0, 0; 0, 0, 0] = 1$
- Dado que el polinomio es homogéneo y los polinomios de Hermite están definidos para valores positivos de t, u y v , dichos índices deben ser mayores o iguales a 0. Por ello consideramos que $E = 0$ si $t, u, v < 0$.
- Como los índices de las RSHGTF están definidos como $\ell \geq 0$ y $m \in [-\ell, \ell]$, se considera $E = 0$ si $|m| > \ell$.

Para calcular los coeficientes pueden utilizarse relaciones de recurrencia. Éstas se obtienen al considerar las relaciones de recurrencia que existen para los sóli-

dos armónicos reales, las recurrencias de los polinomios de Hermite, y utilizar la relación 5.12.

La recurrencia en ℓ se presenta a continuación. Son omitidos los índices m y ℓ', m' , dado que no son afectados. La recurrencia sobre ℓ' es equivalente a la mostrada.³

$$\begin{aligned}
E[\ell + 1; t, u, v] = & \left(\frac{E[\ell; t, u, v - 1]}{2p} + D_z E[\ell; t, u, v] + (v + 1)E[\ell; t, u, v + 1] \right) \left[\frac{2\ell + 1}{\ell - |m| + 1} \right] \\
& - \left[\frac{\ell + |m|}{\ell - |m| + 1} \right] \left(\frac{E[\ell - 1; t - 2, u, v] + E[\ell - 1; t, u - 2, v] + E[\ell - 1; t, u, v - 2]}{(2p)^2} \right. \\
& + \frac{D_x E[\ell - 1; t - 1, u, v] + D_y E[\ell - 1; t, u - 1, v] + D_z E[\ell - 1; t, u, v - 1]}{p} \\
& + (D^2 + \frac{2t + 2u + 2v + 3}{2p})E[\ell - 1; t, u, v] + 2D_x(t + 1)E[\ell - 1; t + 1, u, v] \\
& + 2D_y(u + 1)E[\ell - 1; t, u + 1, v] + 2D_z(v + 1)E[\ell - 1; t, u, v + 1] \\
& + (t + 2)(t + 1)E[\ell - 1; t + 2, u, v] + (u + 2)(u + 1)E[\ell - 1; t, u + 2, v] \\
& \left. + (v + 2)(v + 1)E[\ell - 1; t, u, v + 2] \right). \tag{5.15}
\end{aligned}$$

Por otro lado, para ℓ y $|m| = \ell$ tenemos un par de relaciones de recurrencia que afectan simultáneamente ambos índices, una para el caso $m = \ell$ y otra para $m = -\ell$. Dado que no son afectados, omitimos los índices ℓ', m' ; para afectar dichos índices las relaciones son análogas a las mostradas.

$$\begin{aligned}
E[\ell + 1, \ell + 1; t, u, v] = & (2\ell + 1) \left(\frac{E[\ell, \ell; t - 1, u, v]}{2p} - \frac{E[\ell, -\ell; t, u - 1, v]}{2p} + D_x E[\ell, \ell; t, u, v] \right. \\
& \left. - D_y E[\ell, -\ell; t, u, v] + (t + 1)E[\ell, \ell; t + 1, u, v] - (u + 1)E[\ell, -\ell; t, u + 1, v] \right), \tag{5.16}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E[\ell + 1, -\ell - 1; t, u, v] = & (2\ell + 1) \left(\frac{E[\ell, -\ell; t - 1, u, v]}{2p} + \frac{E[\ell, \ell; t, u - 1, v]}{2p} + D_x E[\ell, -\ell; t, u, v] \right. \\
& \left. + D_y E[\ell, \ell; t, u, v] + (t + 1)E[\ell, -\ell; t + 1, u, v] + (u + 1)E[\ell, \ell; t, u + 1, v] \right). \tag{5.17}
\end{aligned}$$

En la biblioteca no son utilizadas de forma directa las recurrencias mostradas,

³D = P - A

sino que se utilizan las expresiones explícitas derivadas de estas relaciones para cada combinación posible de los índices. Para esto se utiliza una herramienta desarrollada para la generación del código correspondiente, la cuál se describe más adelante.

Integrales de traslape

Las integrales de traslape pueden ser evaluadas en la biblioteca en espacio real y recíproco. Su evaluación en la biblioteca responde a distintas necesidades:

- Con el cálculo de los coeficientes E ya implementado, el cálculo de estas integrales resulta sencillo respecto a otras integrales.
- Es posible verificar la validez de los elementos de matriz en espacio real, dado que CRYSTAL permite obtenerlos.
- También es posible comparar los valores propios y los elementos de la matriz en espacio recíproco, también obtenibles de CRYSTAL. Además, dado que la construcción en espacio recíproco requiere de los vectores de malla generados, esta comparación permite verificar la validez del conjunto de puntos generados.

La integral de traslape $S_{\mu\nu}^0$ (ver ecuación 3.13), desarrollada en términos de los OA toma la forma [49]:

$$S_{\mu\nu} = \int dr \chi_\mu \chi_\nu = \int dr \sum_i \sum_j \sum_{tuv} F_{ij}^{tuv} \Lambda(\gamma, \mathbf{P}; t, u, v), \quad (5.18)$$

con F^{tuv} definido en la ecuación 5.14. La segunda igualdad en (5.18) viene de usar las relaciones (3.24) y (5.11).

De la relación (5.8), tenemos para la suma sobre t, u y v que sólo cuando $t, u, v =$

0 la integral es distinta de cero, por lo que (5.18) se reduce a

$$S_{\mu\nu} = \sum_i \sum_j F^{000} \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{3/2}. \quad (5.19)$$

La matriz \mathbf{S} en espacio real es infinita en un cristal. Es posible aprovechar la simetría traslacional (Ecuación 3.14), resultado necesario sólo el cálculo de los elementos $\langle \chi_\mu | \chi_\nu^{\mathbf{g}} \rangle$.

Por otro lado, en espacio recíproco los elementos de la matriz de traslape toman la forma mostrada en la ecuación 3.13, y son evaluados para los puntos k dentro de la Zona Irreducible de Brillouin previamente seleccionados, los cuáles en la biblioteca se encuentran almacenados en un objeto Crystal.

En la biblioteca, dentro del objeto Preclas, se cuenta con una función para el cálculo de la matriz \mathbf{S} en espacio real (para un vector \mathbf{g} dado) y otra función para dicha matriz en espacio recíproco (para un punto \mathbf{k} dado). En ambos casos el procedimiento consiste en una serie de ciclos anidados que iteran sobre los índices que necesitan ser especificados (Algoritmo 1). Dentro de los ciclos correspondientes, de indican los valores necesarios para la evaluación de la integral (coordenadas, exponentes, coeficiente de contracción, constantes de normalización, coeficiente E^{000}).

Algoritmo 1 Cálculo de matriz de traslape. Se tiene una separación para CGTF y RSHGTF dado que los arreglos de las distintas constantes difieren en su organización.

```

function SMATRIX(Crystal crystal)
  if SoC then                                     ▷ Si se usan RSHGTF o CGTF (SoC==True, RSHGTF).
    for  $\lambda_\mu, \lambda_\nu$  do                             ▷ Pares de capas filtrados.
      for  $m_\mu$  do
        for  $m_\nu$  do
          overlapIntegralSpher                       ▷ Función que calcula  $S_{\mu\nu}$  para RSHGTF.
        else...                                       ▷ Uso de CGTF. Análogo a RSHGTF.

```

En el caso específico de \mathbf{S} en espacio recíproco, dentro del ciclo más interno se

itera además sobre los puntos de la malla para realizar la suma señalada en (3.13).

Dentro del archivo *cryTest.cpp*, el cuál ha sido usado para realizar pruebas y sirve como ejemplo del uso de la biblioteca, se tiene un ciclo sobre los puntos k dentro del cuál se almacena la matriz \mathbf{S} en espacio recíproco como un arreglo de matrices asignadas a cada punto \mathbf{k} . Posteriormente se incluye un procedimiento para el cálculo de los valores y vectores propios de la matriz, para lo cuál se hace uso de la biblioteca de álgebra lineal Eigen3 [122].

Cabe destacar que la estructura del Algoritmo 1 es esencialmente la misma que se requiere para la evaluación de otras integrales monoeléctricas, y que es la base para la evaluación de integrales bielectricas. Se espera que en un futuro esta función sea generalizada, admitiendo tanto diferentes tipos de integrales como distintas metodologías de evaluación. Previo a esta generalización se busca que este procedimiento pueda ser ejecutado usando cómputo heterogéneo, paralelizando los ciclos mostrados en el Algoritmo 1.

Otras integrales

Las siguientes integrales aún no están implementadas en la biblioteca, pero se describe brevemente qué información requieren y cuál es el procedimiento para calcularlas.

Integrales de energía cinética

La integral de energía cinética $T_{\mu\nu}$ se define como

$$T_{\mu\nu} = \int dr \chi_{\mu} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \chi_{\nu}. \quad (5.20)$$

Podemos usar la relación

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 X_\ell^m(\mathbf{A};\mathbf{r})e^{-\alpha_i r_A^2} = (\alpha(2\ell+3) - 2\alpha^2 r_A^2)X_\ell^m(\mathbf{A};\mathbf{r})e^{-\alpha_i r_A^2}, \quad (5.21)$$

para escribir entonces (5.20) como

$$T_{\mu\nu} = \int dr \sum_i \sum_j \sum_{tuv} F^{tuv} (\alpha(2\ell+3) - 2\alpha^2 r_A^2) \Lambda(\gamma, \mathbf{P}; t, u, v), \quad (5.22)$$

Utilizando la ecuación (5.7) para sustituir los términos $r_A^2 \Lambda(\gamma, \mathbf{P}; t, u, v)$ podemos escribir (5.22) en términos de integrales de traslape [45]. La construcción posterior de la matriz \mathbf{K} sigue entonces un procedimiento análogo al de la matriz \mathbf{S} .

Integrales bielectrónicas

La integral de repulsión bielectrónica, usando el desarrollo en HGFT⁴, toma la siguiente forma:

$$\begin{aligned} I_{\mu\nu, \sigma\omega} &= \int \int dr_1 dr_2 \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) (|r_{12}|)^{-1} \chi_\sigma(\mathbf{r}_2) \chi_\omega(\mathbf{r}_2) \\ &= \sum_{tuv} F^{tuv} \sum_{t'u'v'} F^{t'u'v'} [tuv|r_{12}^{-1}|t'u'v'], \end{aligned} \quad (5.23)$$

donde

$$\begin{aligned} [tuv|r_{12}^{-1}|t'u'v'] &= \int \int dr_1 dr_2 \Lambda(\gamma, \mathbf{P}; t, u, v) (|r_{12}|^{-1}) \Lambda(\delta, \mathbf{Q}; t', u', v') \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial P_x}\right)^t \left(\frac{\partial}{\partial P_y}\right)^u \left(\frac{\partial}{\partial P_z}\right)^v \left(\frac{\partial}{\partial Q_x}\right)^{t'} \left(\frac{\partial}{\partial Q_y}\right)^{u'} \left(\frac{\partial}{\partial Q_z}\right)^{v'} [000|r_{12}^{-1}|000], \end{aligned} \quad (5.24)$$

con δ y \mathbf{Q} el exponente y las coordenadas resultantes del producto $\chi_\sigma \chi_\omega$ (ecuación 3.25).

⁴Se omiten las sumas sobre i, j del par $\mu\nu$ (electrón 1), y las correspondientes sumas sobre k, o del par $\sigma\omega$ (electrón 2). También se omite aquí las sumas sobre los vectores de la malla.

La integral 5.25 es invariante ante una traslación simultanea de \mathbf{P} y \mathbf{Q} . Aprovechando esta invarianza es posible demostrar la siguiente igualdad:

$$[tuv|r_{12}^{-1}|t'u'v'] = (-1)^{t+u'+v'} [t+t', u+u', v+v'|r_{12}^{-1}|000], \quad (5.25)$$

lo cuál nos muestra que el uso de HGTF reduce de forma considerable el número de integrales que deben evaluarse.

La integral $[000|r_{12}^{-1}|000]$ está asociada a la función de Boys, $F_j(w)$ [48]:

$$[000|r_{12}^{-1}|000] = \frac{2\pi^{5/2}}{pq\sqrt{p+q}} F_0(W) \quad , \quad W = \theta|\mathbf{P} - \mathbf{Q}|^2 \quad , \quad \theta = \frac{pq}{p+q} \quad (5.26)$$

$$F_j(w) = \int_0^1 ds e^{-ws^2} s^{2j} \quad (5.27)$$

Para la integral $[tuv|r_{12}^{-1}|000]$ tenemos:

$$\begin{aligned} [tuv|r_{12}^{-1}|000] &= \frac{2\pi^{5/2}}{pq\sqrt{p+q}} \left(\frac{\partial}{\partial P_x}\right)^t \left(\frac{\partial}{\partial P_y}\right)^u \left(\frac{\partial}{\partial P_z}\right)^v F_0(W) \\ &= \frac{2\pi^{5/2}}{pq\sqrt{p+q}} R_0[\theta, \mathbf{P} - \mathbf{Q}; t, u, v], \end{aligned} \quad (5.28)$$

en donde

$$R_0[\gamma, \mathbf{P} - \mathbf{C}; t, u, v] = \frac{p}{2\pi} \int d\mathbf{r} \Lambda[\gamma, \mathbf{P}; t, u, v] r_C^{-1}. \quad (5.29)$$

Tenemos entonces la siguiente expresión para (5.23):

$$I_{\mu\nu,\sigma\omega} = \frac{2\pi^{5/2}}{pq\sqrt{p+q}} \sum_{tuv} F^{tuv} \sum_{t'u'v'} F^{t'u'v'} (-1)^{t'+u'+v'} R_0[\theta, \mathbf{P} - \mathbf{Q}; t+t', u+u', v+v']. \quad (5.30)$$

Las cantidades R_0 , asociadas a la función de Boys, pueden calcularse haciendo uso de relaciones de recurrencia[45, 49]. Por lo tanto, para el cálculo de estas integrales es necesario implementar tanto el esquema de generación de R_0 como la evaluación de la función de Boys. Se espera posteriormente poder integrar o adaptar una previa implementación de estos procedimientos, desarrollada en el grupo de trabajo para moléculas usando CGTF[35].

5.2.3 Herramientas de soporte

Junto con la biblioteca también fueron creadas algunas aplicaciones que sirven de apoyo en el desarrollo de la misma y pueden emplearse en un futuro junto con la biblioteca o por separado.

Herramientas para la visualización y lectura de matrices

Para analizar visualmente las matrices generadas por la biblioteca fueron escritas rutinas de Python. Las matrices pueden visualizarse mediante un código de colores que indica el valor de cada elemento. La matriz puede visualizarse en una escala lineal o logarítmica, según se considere adecuado. Esta aproximación permite visualizar las matrices de una forma compacta, encontrar patrones y realizar comparaciones visuales, como se aprecia en la Figura 5.4.

Con el fin de recuperar la información de algunas matrices utilizadas en CRYSTAL fueron generadas funciones en Python. Por medio de la herramienta *properties*

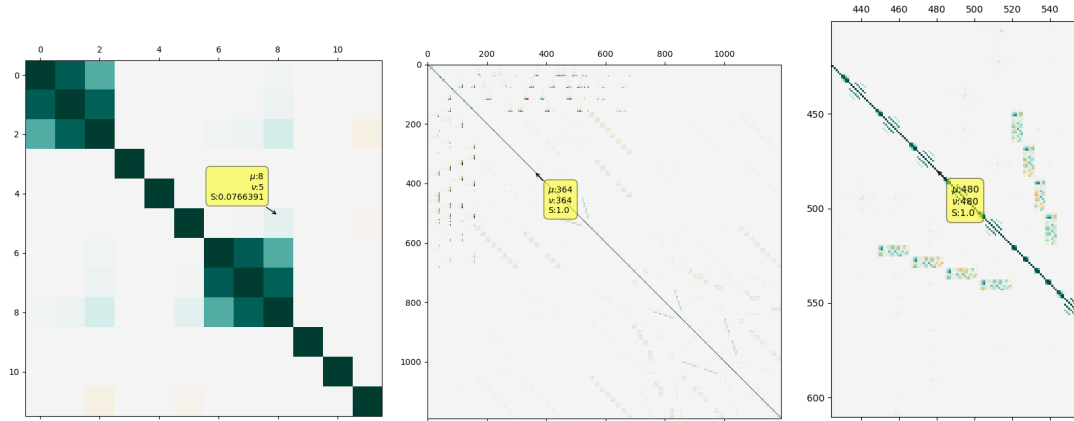


Figura 5.4: Muestras de visualización de matriz \mathbf{S} interactiva para un cristal de H_2 con base TZVP (izquierda) y para el MOF MFM-300(Sc) (centro y derecha). Al colocar el cursor sobre un elemento de matriz, se muestran sus coordenadas (fila y columna) y valor. También es posible visualizar una región con aumento, como se puede ver para MFM-300 (derecha).

es posible recuperar los elementos de ciertas matrices en espacio real y recíproco, tales como la matriz de traslape y la matriz densidad \mathbf{P} . Las funciones de Python generadas pueden leer la salida que contiene dicha información, almacenándola en un formato adecuado para su posterior uso o visualización. Se contempla que estas funciones pueden integrarse al paquete CRYSTALpytools, desarrollado para facilitar la integración del programa a distintos flujos de trabajo basados en Python [123].

Generador de código para los coeficientes E

Fue escrita una herramienta generadora del código para la evaluación de coeficientes $E_{tuv}^{\ell m, \ell' m'}$ de desarrollo, encontrados en las expresiones de McMurchie-Davidson-Saunders. Mediante las relaciones de recurrencia previamente expuestas es posible obtener los coeficientes necesarios, pero el uso adecuado de las mismas no es trivial dadas las dependencias que presentan. Trabajos previos dan indicaciones de qué pasos deben seguirse en la generación, además de señalar que el cálculo de éstos usando directamente las recurrencias resulta costoso.

El programa elaborado produce las ecuaciones exactas para cada coeficiente E posible dado un conjunto de índices $\ell m, \ell' m'$. El procedimiento propuesto, contenido en la función *ECoeff* y separado aquí en dos secciones, se muestra a continuación.

Algoritmo 2 Condiciones de generación

```

function Ecoeff( $\ell, m, \ell', m', t, u, v, \text{SYM}$ )
  if ( $t, u, v < 0 \parallel t + u + v > \ell + \ell' \parallel \ell, \ell' < |m|, |m'|$ ) then
    | return 0
  else if  $t, u, v, \ell, \ell' == 0$  then
    | return 1
  else if  $\ell \geq \ell'$  then
    | Algoritmo(3)
  else
    | Algoritmo(3')
```

En una primer sección se verifican las condiciones previamente establecidas para los coeficientes. Según el caso se regresa 0 o 1 bajo ciertas combinaciones de índices, o se pasa a la sección Algoritmo 3, señalando con comilla si los índices que deben modificarse corresponden al segundo sólido armónico. En dicho caso se sigue el mismo procedimiento indicado en Algoritmo 3 pero afectando a los índices correspondientes. El argumento SYM hace referencia a los símbolos o variables de las relaciones de recurrencia.

Algoritmo 3 Selección de relaciones

```

if  $\ell == |m|$  then
  | if  $m > 0$  then
    | return Ecuación (5.16)*
  | else
    | return Ecuación (5.17)*
  else
    | return Ecuación (5.15)*
```

En Algoritmo 3 son evaluadas las relaciones de recurrencia correspondientes, lo que implica llamados recurrentes a la función *ECoeff*. Siguiendo otro procedimiento para la generación sucesiva de índices y su uso en la función *Ecoeff*, se

generan las expresiones correspondientes, las cuales pueden ser luego traducidas a código en C++ para su posterior compilación.

Algunas características importantes de la implementación son:

- Uso de memoización para facilitar la generación de los coeficientes. Ésta consiste en el almacenado de resultados previamente generados para su posterior uso, acelerando el cálculo de las recurrencias a índices altos que dependen de índices menores previamente calculados en el procedimiento.
- Cada expresión es simplificada de forma automatizada, lo que además de producir código más eficiente y accesible facilita gradualmente la generación de los coeficientes con índices altos.
- La validez de las expresiones generadas es verificada evaluando la expresión (5.11).
- Hasta el momento se ha probado la generación de los coeficientes hasta $\ell, \ell' = h$.

Un programa de este tipo requiere herramientas de cálculo simbólico, las cuales trabajan con expresiones matemáticas que dependen de variables o símbolos. Debido a esto fueron utilizados Mathematica[124] y Python con el paquete SymPy[125] (Figura 5.5).

La primera implementación fue realizada en Mathematica, dadas las facilidades que incluye para hacer uso de funciones matemáticas, como los polinomios asociados de Legendre y los de Hermite, para verificar algunos resultados y por los procedimientos que incluye para la simplificación de expresiones. Adicionalmente se utilizó este programa para verificar la validez de las constantes de normalización y algunos prototipos de funciones luego integradas en la biblioteca.

Con el fin de aumentar el acceso a esta herramienta, sin necesidad de programas con licencia de paga e integrable a flujos de trabajo más generales, fue produ-

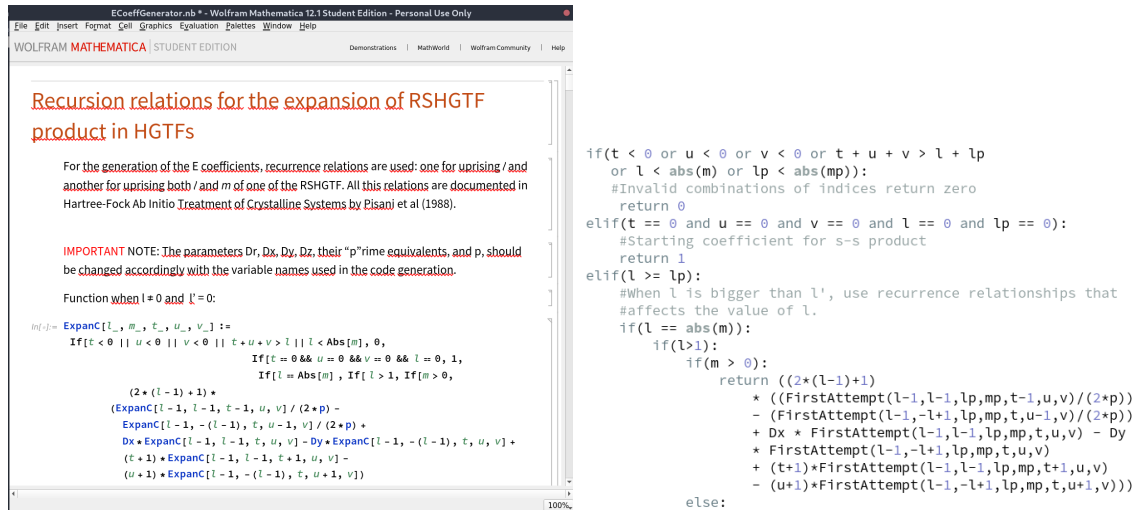


Figura 5.5: Fragmento de la libreta de Mathematica (izquierda) y del código en Python (derecha) para la generación de coeficientes E^{tuv} .

cida una versión en Python para la generación de los coeficientes. Para hacer uso de cálculo simbólico se utilizó el paquete SymPy.

Esta versión no cuenta con una herramienta para la verificación de las expresiones a diferencia de la versión en Mathematica. Esta verificación requiere de las expresiones para los polinomios de Hermite y los sólidos armónicos, de la conversión entre coordenadas esféricas y cartesianas, además de la correcta simplificación de las expresiones en ambos lados de la ecuación (5.11). Para comprobar los resultados de la versión en Python éstos pueden ser leídos en la de Mathematica y comparados con las expresiones ahí obtenidas. Esta verificación fue exitosamente realizada hasta $\ell, \ell' = 5$ (orbitales h).

Podemos estimar los coeficientes potencialmente diferentes de cero para un par de índices ℓ, ℓ' usando la siguiente relación[126]:

$$N^E = \frac{(\ell + \ell' + 1)(\ell + \ell' + 2)(\ell + \ell' + 3)}{6}, \quad (5.31)$$

que proviene de las condición $t + u + v > \ell + \ell'$. Si además consideramos el número de índices m asociados a los valores de ℓ , tenemos el siguiente número total de


```

#pragma acc routine seq
std::vector<double> ECoeff0And0(double expAlpha, double expBeta,
    std::array<double,3> muCoords, std::array<double,3> nuCoords)
{
    double expGamma{expAlpha + expBeta};
    double betaOverGamma{expBeta / expGamma};
    double xPtoA {betaOverGamma*(nuCoords[0] - muCoords[0])};
    double yPtoA {betaOverGamma*(nuCoords[1] - muCoords[1])};
    double zPtoA {betaOverGamma*(nuCoords[2] - muCoords[2])};
    double d2PtoA {xPtoA*xPtoA + yPtoA*yPtoA + zPtoA*zPtoA};
    double alphaOverGamma{-expAlpha / expGamma};
    double xPtoB {alphaOverGamma*(nuCoords[0] - muCoords[0])};
    double yPtoB {alphaOverGamma*(nuCoords[1] - muCoords[1])};
    double zPtoB {alphaOverGamma*(nuCoords[2] - muCoords[2])};
    double d2PtoB {xPtoB*xPtoB + yPtoB*yPtoB + zPtoB*zPtoB};
    int nCoeffs {1.0};
    std::vector<double> expCoeffs(nCoeffs,0);
    // m,mp=00 t,u,v=000
    expCoeffs[0] = 1;
    return expCoeffs;
}

```

Figura 5.6: Fragmento del código en C++ generado para los coeficientes E^{tuv} .

coeficientes para un par ℓ, ℓ' :

$$N_{tot}^E = (2\ell + 1)(2\ell' + 1)N^E, \quad (5.32)$$

En la Tabla 5.2 se muestra el número de coeficientes que fueron generados para algunas combinaciones de índices ℓ, ℓ' .

| Par ℓ, ℓ' | $s-s$ | $p-s$ | $p-p$ | $d-s$ | $d-p$ | $d-d$ | $f-f$ | $g-g$ | $h-h$ |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| N_{tot}^E | 1 | 12 | 90 | 50 | 300 | 875 | 4,116 | 13,365 | 34,606 |

Tabla 5.2: Número total de coeficientes E^{tuv} , potencialmente distintos de cero, asociados a un par de índices ℓ, ℓ' .

5.2.4 Validación de los resultados

Para verificar el funcionamiento de la biblioteca fue propuesto un conjunto de sistemas de prueba con diversas composiciones y geometrías de celda, recopilados en la Tabla 5.3. Para cada uno de estos sistemas fue enviado un cálculo de punto simple en CRYSTAL usando el método HF e introduciendo la información geométrica como si se trataran de celdas con grupo espacial $P1$. Los archivos de entrada utilizados fueron posteriormente leídos por la biblioteca. Además del cálculo mencionado se recuperó la información de la matriz de traslape en espacio recíproco y directo, usando el módulo *properties*.

| Sistema | Geometría | N. Átomos | OA | Volumen (\AA^3) |
|------------------|-----------------|-----------|------|----------------------------|
| H ₂ | cúbica | 2 | 12 | 125.00 |
| He | cúbica | 2 | 2 | 27.00 |
| SiO ₂ | hexagonal | 9 | 57 | 113.13 |
| SiO ₂ | tetragonal | 6 | 132 | 46.82 |
| FeN ₄ | triclínica | 3 | 55 | 26.72 |
| MFM-300(Sc) | TBC (primitiva) | 72 | 1192 | 1458.13 |

Tabla 5.3: Sistemas de prueba utilizados para validar el funcionamiento de la biblioteca. La celda primitiva asociada a una celda tetragonal centrada en el cuerpo (TBC) tiene parámetros de celda $a = b = c, \alpha = \beta \neq \gamma$

La validación de los resultados fue realizada a lo largo del proceso de desarrollo, por lo que fue conveniente generar herramientas para auxiliar la comprobación. Éstas, escritas en Python, leen los archivos de salida correspondientes de CRYSTAL y de la biblioteca para después realizar la comparación de ambos resultados. Bajo una tolerancia dada por la forma en que CRYSTAL imprime los resultados, con 5 cifras significativas, se calcula la diferencia entre cada elemento de matriz y si la diferencia es mayor a la tolerancia se considera que los elementos comparados son distintos. Si al menos un elemento es distinto el programa indica

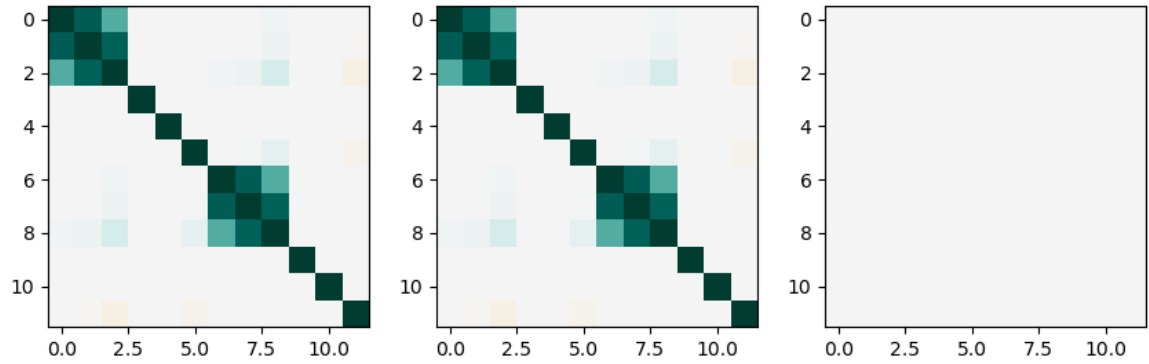


Figura 5.7: Comparación visual de matrices calculadas por la biblioteca (izquierda), CRYSTAL (centro), así como la diferencia entre ambas (derecha) para H_2 .

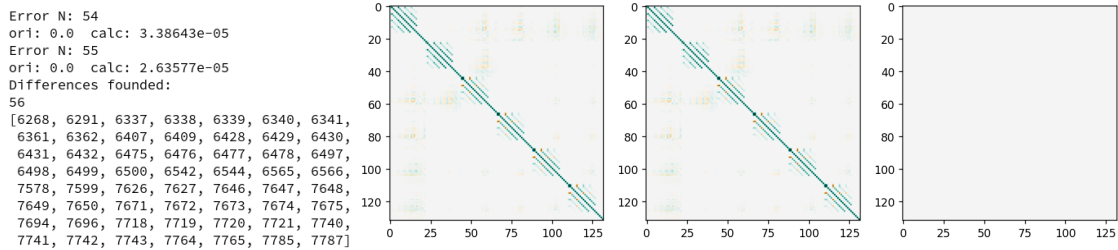


Figura 5.8: Resultados de la comparación de matrices S para SiO_2 tetragonal.

cuál fue la diferencia y cuáles son los valores comparados. En caso de que todos los elementos se consideren iguales se imprime un mensaje haciendo mención del caso. Adicionalmente se generan imágenes representativas de ambas matrices como se menciona en Subsubsección 5.2.3, además de una tercer imagen para la matriz de diferencias. Esta herramienta resulta de gran apoyo en el desarrollo de la biblioteca, dado que muestra visualmente las regiones de la matriz de traslape con resultados distintos. Gracias a esto durante el desarrollo fue posible encontrar errores en ciertas funciones y comprender mejor como CRYSTAL maneja la orientación de vectores de celda respecto a los ejes cartesianos, además del orden de las funciones que conforman las capas ⁵.

Una primera función de verificación fue diseñada específicamente para la matriz de traslape en la celda unitaria central ($\mathbf{g} = \mathbf{0}$), con el fin de verificar las cantidades generadas para el caso finito previo al manejo de los puntos de malla. Los

⁵ $m = 1, -1, 0 = p_x, p_y, p_z$ para $\ell = 1$, pero en el resto de los casos $m = 0, 1, -1, \dots, \ell, -\ell$

| Sistema | N. diferencias | Adicional | % Dif. |
|-----------------------------|----------------|-----------|--------|
| H ₂ | 0 | - | 0 |
| He | 0 | - | 0 |
| SiO ₂ hexagonal | 0 | - | 0 |
| SiO ₂ tetragonal | 56 | Si | 1.7 |
| FeN ₄ | 0 | 0 | 0 |
| MFM-300(Sc) | 130,154 | No | 9.16 |

Tabla 5.4: Resultados de la verificación de matrices **S**. La columna *Adicional* indica si las diferencias encontradas sólo se atribuyen a elementos adicionales respecto a la referencia. % *Dif.* da el porcentaje de elementos en la matriz que son distintos.

resultados de este análisis pueden observarse en la Tabla 5.4. En el caso de SiO₂ tetragonal, las diferencias encontradas fueron casos en los que el elemento de matriz era cero para CRYSTAL y una cantidad distinta para la biblioteca. Esto nos indica que hay elementos de matriz calculados por la biblioteca que son descartados por CRYSTAL, siendo probable que en el segundo se esté empleando un criterio de descarte no considerado en la biblioteca. Este caso, junto con el resto, muestran que las matrices calculadas están en acuerdo general con las usadas como referencia.

Por otro lado, en el caso de MFM-300(Sc) la cantidad de diferencias resulta importante, indicando la necesidad de verificar en el código el manejo de las particularidades de este sistema, como puede ser la inclusión de funciones f . En la Figura 5.9, podemos observar que la región donde hay mayores diferencias se encuentra al inicio de la matriz, asociada a las funciones de Sc.

Para comprobar si los puntos de malla generados daban una descripción compatible con la de nuestra referencia fue escrita también una función para comparar la matriz de traslape en espacio recíproco en un punto \mathbf{k} dado, además de sus valores propios asociados. La rutina lee esta información del archivo correspondiente de CRYSTAL y de la salida de la biblioteca, comparando las matrices de

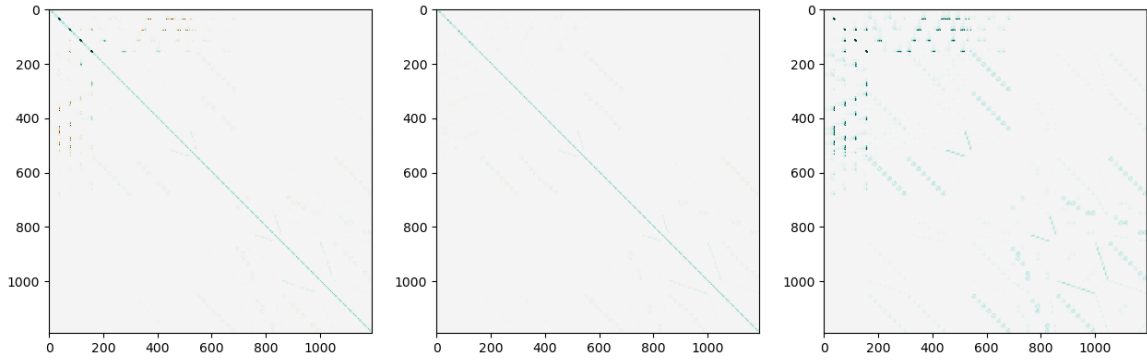
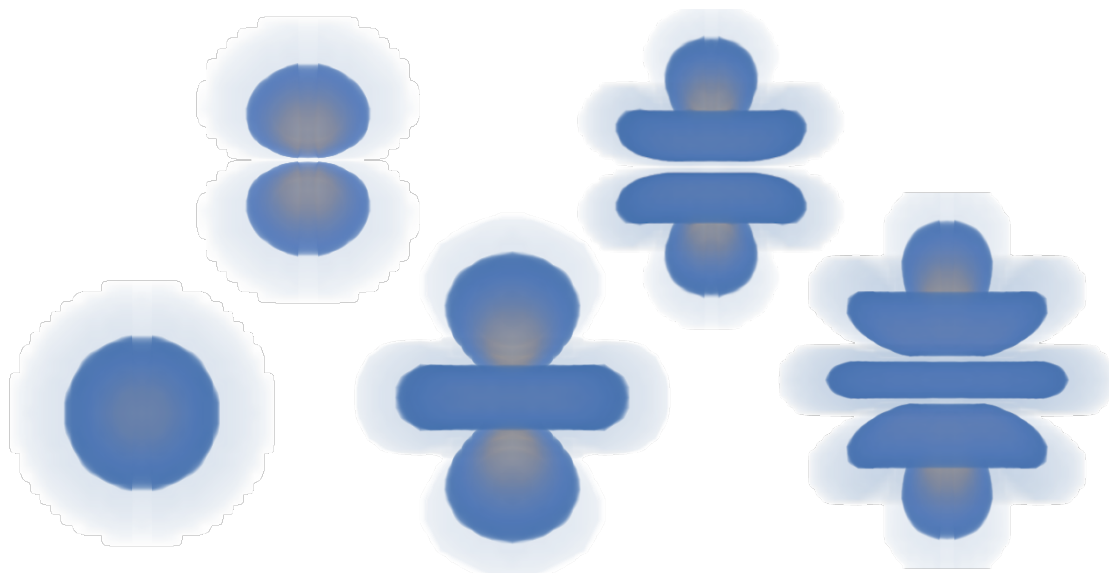


Figura 5.9: Comparación visual de matrices calculadas por la biblioteca (izquierda), CRYSTAL (centro), así como la diferencia entre ambas (derecha), para MFM-300(Sc).

traslape y los vectores de valores propios. En esta comparación, se observa que para los sistemas H_2 , He y ambos SiO_2 los valores propios obtenidos son correctos. Para FeN_4 se obtuvieron resultados diferentes; para este caso, dado que la matriz central fue reproducida, es posible que la generación de la malla tenga presente alguna anomalía, asociado a que la celda es de tipo triclinico. Para MFM-300(Sc) esta comparación no fue realizada.



6

Conclusiones

Los resultados obtenidos por el estudio computacional de la adsorción de gases en MOF respaldan que el sitio preferencial de adsorción en estos tres MOF es alrededor de los grupos μ_2 -OH. La descripción de las interacciones utilizando AIM confirma la formación de puente de hidrógeno entre los adsorbatos y los μ_2 -OH, además de aportar información sobre el resto de interacciones que pueden involucrar otros componentes del MOF. Esta observación puede ser considerada, junto con las evidencias reportadas previamente, en el diseño de este tipo de materiales para la adsorción de los gases estudiados.

Respecto a los estudios de NOTT-401, se indican ciertas similitudes entre la adsorción de CO y la de SO₂, respaldando reportes previos. Los estudios de sistemas similares en los que desea analizarse la adsorción de SO₂ podrían ser complementados, cuando no sea posible obtener evidencia experimental del sitio preferente de adsorción, con un estudio de adsorción de CO y un estudio computacional similar al aquí descrito.

Finalmente, obtuvimos evidencia sobre cómo la rigidez interna de los MOF MFM-300(X) puede afectar en la capacidad de adsorción de éstos. Los resultados

indican que esta rigidez es provocada por el efecto que tiene el metal elegido sobre los ligandos a su alrededor, principalmente sobre los grupos μ_2 -OH. El hecho de que estos OH vean afectada su orientación en presencia de benceno en MFM-300(In), en contraste con MFM-300(Sc), puede ser un indicio de las diferencias observadas experimentalmente en sus naturalezas químicas. Recientemente fue publicada una propuesta de mecanismo de reacción para la formación de polisulfuros dentro de estos sistemas, en la cual resulta evidente la importancia de que estos grupos sean accesibles; [127] los resultados podrían indicar que debido a esto en MFM-300(In) son formados polisulfuros más grandes que en MFM-300(Sc).

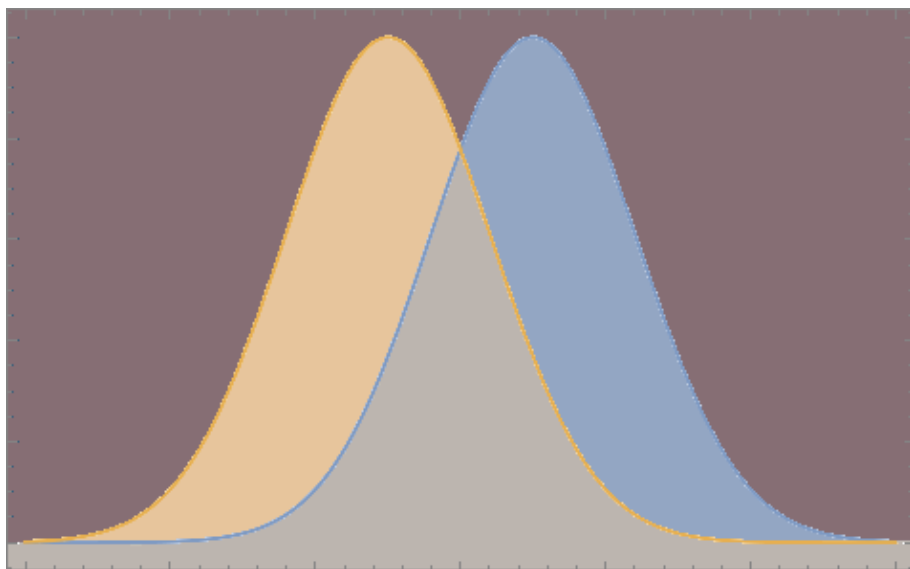
Por otro lado, tenemos que la biblioteca generada para el cálculo de integrales electrónicas en sistemas periódicos permite en su estado actual generar la información básica requerida para el cálculo de dichas cantidades, tales como puntos de malla y pares admitidos de capas y átomos. El código incluye una metodología basada en el uso de RSHGTF bajo el método de McMurchie-Davidson-Saunders, la cuál puede ser explorada y comparada con otras metodologías aprovechando esta implementación. Para el caso de la matriz de traslape en espacio real y recíproco, así como sus valores propios, se tienen pruebas de que los valores generados son compatibles con los del código de referencia. Adicionalmente fueron generadas herramientas externas para la visualización y comparación de las matrices generadas y para la generación de código para el cálculo de coeficientes de desarrollo E^{tuv} , que pueden ser utilizadas o adaptadas para el futuro desarrollo de la biblioteca e incluso en códigos ajenos al generado.

Este desarrollo brinda una buena base para nuevos códigos o para la integración en aquellos con diseño modular. También puede funcionar como una buena herramienta para contrastar otras implementaciones o para obtener matrices que pueden ser utilizadas como información representativa de un sistema en específico. La continuación de este proyecto resulta de gran interés, dado que las bibliotecas actualmente disponibles están diseñadas para sistemas finitos y una implementación en sistemas periódicos puede facilitar el desarrollo de nuevas me-

todologías, como podrían ser métodos correlacionados o semejantes [104-106].

Algunas perspectivas que podrían procurarse para el desarrollo a futuro de la biblioteca son:

- Implementación de otras integrales monoelectrónicas (cinética, núcleo-electrón, multipolar).
- Ejecución del código en cómputo heterogéneo.
- Integrales bielectrónicas (coulómbica y de intercambio).
- Adaptaciones para la ejecución de partes de la biblioteca en código Python.



A

Tolerancias sobre integrales electrónicas en CRYSTAL

La Tabla A.1 describe sobre qué sumas y términos influye cada una de las 5 tolerancias que utiliza el código CRYSTAL[46]. Si el traslape entre las gaussianas adjuntas es menor a 10^{-T_i} , se truncan o aproximan las sumas infinitas encontradas en las distintas integrales electrónicas, así como en el cálculo de las contribuciones energéticas correspondientes.

| T_i | Sumas | Traslape |
|------------|--|--|
| T_1 | $\sum_{\mathbf{g}}$ o $\sum_{\mathbf{g}'}$ en T, Z y C | GA de $\langle \mu^0 \nu^{\mathbf{g}} \rangle$ o $\langle \sigma^{\mathbf{h}} \omega^{\mathbf{h}+\mathbf{g}'} \rangle$ |
| T_2 | $\sum_{\mathbf{h}}$ en C | entre $\mu\nu$ y la GA de la capa de $\sigma^{\mathbf{h}}$ |
| T_3 | $\sum_{\mathbf{h}}$ en X | GA de $\langle \mu^0 \sigma^{\mathbf{h}} \rangle$ o $\langle \nu^{\mathbf{g}} \omega^{\mathbf{h}+\mathbf{g}'} \rangle$ |
| T_4, T_5 | $\sum_{\mathbf{g}}, \sum_{\mathbf{g}'}$ en X | GA de $\langle \mu^0 \nu^{\mathbf{g}} \rangle, \langle \sigma^{\mathbf{h}} \omega^{\mathbf{h}+\mathbf{g}'} \rangle$ |

Tabla A.1: Tolerancias de CRYSTAL e integrales asociadas.

Las contribuciones energéticas siguen las siguientes expresiones:

$$E_K = -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{\mathbf{g}} P_{\mu\nu}^{\mathbf{g}} \underbrace{\langle \chi_{\mu}^0 | \nabla^2 | \chi_{\nu}^{\mathbf{g}} \rangle}_{T_1}, \quad (\text{A.1})$$

$$E_Z = \sum_{\mu\nu} \sum_{\mathbf{g}} P_{\mu\nu}^{\mathbf{g}} \sum_{\mathbf{h}} \sum_A^{N_A} \underbrace{\langle \chi_{\mu}^0 | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A - \mathbf{h}|} | \chi_{\nu}^{\mathbf{g}} \rangle}_{T_1}, \quad (\text{A.2})$$

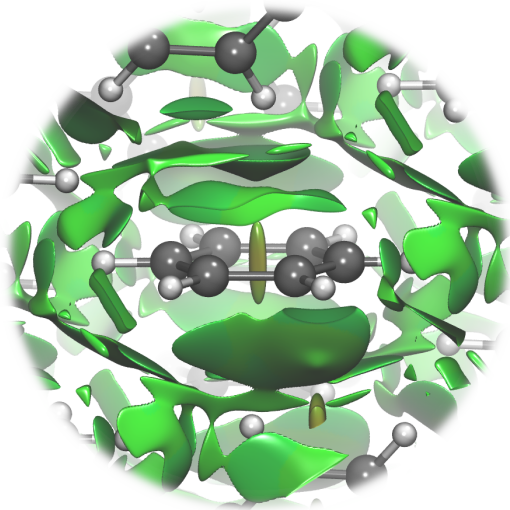
$$E_C = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{\mathbf{g}} P_{\mu\nu}^{\mathbf{g}} \sum_{\sigma\omega} \sum_{\mathbf{g}'} P_{\sigma\omega}^{\mathbf{g}'} \sum_{\mathbf{h}} \underbrace{\langle \chi_{\mu}^0 \chi_{\nu}^{\mathbf{g}} | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \chi_{\sigma}^{\mathbf{h}} \chi_{\omega}^{\mathbf{h}+\mathbf{g}'} \rangle}_{T_1}, \quad (\text{A.3})$$

$$E_X = -\frac{1}{4} \sum_{\mu\nu} \sum_{\mathbf{g}} \underbrace{P_{\mu\nu}^{\mathbf{g}}}_{T_4} \sum_{\sigma\omega} \sum_{\mathbf{g}'} \underbrace{P_{\sigma\omega}^{\mathbf{g}'}}_{T_5} \sum_{\mathbf{h}} \underbrace{\langle \chi_{\mu}^0 \chi_{\sigma}^{\mathbf{h}} | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \chi_{\nu}^{\mathbf{g}} \chi_{\omega}^{\mathbf{h}+\mathbf{g}'} \rangle}_{T_3}. \quad (\text{A.4})$$

Algunos detalles importantes a considerar en la aplicación de estas tolerancias:

- El traslape para T_2 se realiza entre la GA asociada al producto $\chi_{\mu}^0 \chi_{\nu}^{\mathbf{g}}$ y la GA de $\chi_{\sigma}^{\mathbf{h}}$
- La tolerancia T_2 no trunca la suma sobre \mathbf{h} , sino que marca el uso de dos aproximaciones distintas. Para el conjunto de puntos \mathbf{h} que cumple la tolerancia la integral se evalúa de forma convencional. Para el resto de puntos, cuya cantidad puede considerarse infinita, se realiza una aproximación multipolar y la serie infinita se resuelve analíticamente[128].
- Para T_4 y T_5 los traslapes evaluados, indicados en la tabla, son llamados pseudotraslapes ya que se asocian a productos de funciones con distintas r_i . El uso de dichos pseudotraslapes se justifica en el decaimiento exponencial de los términos $P_{\mu\nu}^{\mathbf{g}}$ y $P_{\sigma\omega}^{\mathbf{g}'}$ para \mathbf{g} y \mathbf{g}' de magnitud grande [46].
- Las primeras 4 tolerancias suelen ser fijadas al mismo valor. En el caso de la quinta se recomienda utilizar un valor mayor que en la cuarta ($T_5 \geq 2T_4$). La razón detrás de esto tiene que ver con los distintos roles de estas tolerancias

en el método SCF: T_5 afecta a los términos utilizados en la construcción de los elementos $X_{\mu\nu}^g$, mientras que T_4 afecta en el cálculo de E_X . Si no se utiliza una cantidad T_5 suficientemente grande se genera una alteración que produce un comportamiento catastrófico del SCF[7, 49]. Esto puede estar asociado a la naturaleza no local del potencial de intercambio, pues no depende de una función en un punto sino del comportamiento de dicha función en todo el espacio[47], implicando que es necesario abarcar una región mayor del espacio (de vectores \mathbf{g}') para obtener un resultado adecuado.



B

Métodos para el análisis de interacciones

B.1 Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas

La Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) brinda una definición del concepto de átomo en un sistema (finito o periódico) a partir del análisis topológico de su densidad electrónica [84, 129]. Dentro de esta metodología un punto importante es el estudio de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ para encontrar los puntos críticos (CP) de ρ ($\nabla\rho(\mathbf{r}_{\text{CP}}) = 0$), además de calcular la matriz Hessiana (Ecuación B.1) y sus valores propios λ_i (Ecuación B.2) en los CP para su clasificación [130]. El orden de los valores propios está dado por su magnitud: $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$.

$$\nabla\nabla^T\rho(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{bmatrix} \quad (\text{B.1})$$

| (R, ω) | Clasificación |
|---------------|--|
| (3,-3) | Atractor Nuclear (NA) o No Nuclear (NNA) |
| (3,-1) | Punto Crítico de Enlace (BCP) |
| (3,+1) | Punto Crítico de Anillo (RCP) |
| (3,+3) | Punto Crítico de Caja (CCP) |

Tabla B.1: Tipos de puntos críticos de ρ .

$$(\nabla\nabla^T \rho(\mathbf{r}))u_i = \lambda_i u_i \quad , \quad (i = 1, 2, 3) \quad (\text{B.2})$$

La Tabla B.1 muestra las distintas categorías de CP dada la caracterización de la matriz Hessiana, indicada por su rango R (número de valores propios distintos de cero) y su firma ω (suma de los signos de los valores propios).

Podemos establecer rutas de $\nabla\rho$ que unen un BCP con dos NA: a estos caminos se les designa como Rutas de Enlace (en inglés Bond Path, BP). Estas rutas las asociamos a interacciones entre los núcleos correspondientes a los NA. Es importante notar que estas interacciones son direccionales: van de un núcleo a otro por un camino definido. Al conjunto de BP se le conoce como grafo molecular, el cuál muestra la conectividad del sistema.

Existen distintos valores, asociados al comportamiento de ρ en el CP (ρ_{CP}) que nos ayudan a diferenciar la naturaleza de las interacciones predichas. Para empezar, el valor de ρ_{CP} puede considerarse proporcional a la fuerza de la interacción. El Laplaciano, $\nabla^2\rho_{CP}$, sirve como un indicador de la concentración de ρ en el BCP, y da pauta a una clasificación de tipos de interacción:

- $\nabla^2\rho_{CP} < 0$ se asocia a concentración de ρ , lo que puede interpretarse como una interacción covalente donde se comparten electrones.
- $\nabla^2\rho_{CP} \approx 0$ se asocia a interacciones de tipo polar.

- $\nabla^2\rho_{CP} > 0$, indicando una zona de disminución de ρ , se considera señal de una interacción iónica.

La elipticidad, $\epsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$, sirve como un indicador de la distribución de ρ en el plano perpendicular al BCP: $\epsilon \approx 0$ indica una distribución circular de ρ , asociable a enlaces sencillos o triples, mientras que $\epsilon > 0$, en distribuciones de ρ favorecidas en una dirección, se asigna a enlaces dobles.

El teorema del virial local nos permite conectar la densidad de energía cinética $G(\mathbf{r})$ (siempre positiva) y la densidad de energía potencial $V(\mathbf{r})$ (siempre positiva) con $\nabla^2\rho$:

$$2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r}), \quad (\text{B.3})$$

en donde $G(\mathbf{r})$ puede calcularse como [131]:

$$G(\mathbf{r}) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho(\mathbf{r})^{5/3} + \frac{1}{72}[\nabla\rho(\mathbf{r})]^2/\rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{6}\nabla^2\rho(\mathbf{r}). \quad (\text{B.4})$$

Con ambas cantidades es posible calcular además la densidad de energía total $E_{tot}(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})$. En enlaces covalentes domina $V(\mathbf{r})$ y por tanto E_{tot} es negativa.

Existen distintas expresiones para estimar la energía de interacción E_{int} en el marco de QTAIM. Para el caso de puentes de hidrógeno, una propuesta es la siguiente [132]:

$$E_{int} = \frac{1}{2}V(\mathbf{r}_{CP}) \quad (\text{B.5})$$

B.1.1 Puntos críticos de las interacciones Ad..MOF

Las siguientes tablas muestran información adicional de los BCP encontrados para las interacciones entre los distintos adsorbatos y MOF estudiados. Los símbolos mostrados siguen las definiciones de la sección anterior. La notación para las interacciones, Ad..MOF, indica el átomo del adsorbato (Ad) y el átomo del MOF. Cuando es necesario, se indica a que átomo están conectados, respetando que aquellos interactuando se encuentran junto a los dos puntos.

Tabla B.2: Puntos críticos de interacción CO@NOTT-401. (tio) indica que el átomo pertenece al anillo de tiofeno.

| Especies | ρ_{CP} | $\nabla^2\rho_{CP}$ | G | V | E_{Tot} | ϵ | E_{Int} $\left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right)$ |
|------------|-------------|---------------------|----------|----------|------------------------|------------|--|
| O..C(thio) | 0.0065 | 0.0228 | 0.0045 | -0.0032 | 0.0013 | 1.38 | -1.07 |
| C..HC | 0.0066 | 0.0162 | 0.0034 | -0.0027 | 0.0007 | 0.10 | -0.91 |
| O..HO | 0.0056 | 0.0217 | 0.0041 | -0.0028 | 0.0013 | 0.02 | -0.90 |
| O..HC | 0.0003 | 0.0013 | 0.0002 | -0.0001 | 0.0001 | 0.01 | -0.04 |

Tabla B.3: Puntos críticos de interacción OC@NOTT-401. (tio) indica que el átomo pertenece al anillo de tiofeno.

| Especies | ρ_{CP} | $\nabla^2\rho_{CP}$ | G | V | E_{Tot} | ϵ | E_{Int} $\left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right)$ |
|-----------|-------------|---------------------|----------|----------|------------------------|------------|--|
| C..HO | 0.0147 | 0.0442 | 0.0099 | -0.0087 | 0.0012 | 0.02 | -2.77 |
| C..OC | 0.0049 | 0.0167 | 0.0032 | -0.0022 | 0.0010 | 0.50 | -0.70 |
| C..OH | 0.0047 | 0.0146 | 0.0028 | -0.0020 | 0.0008 | 0.34 | -0.63 |
| O..C(tio) | 0.0068 | 0.0242 | 0.0047 | -0.0034 | 0.0013 | 0.29 | -1.08 |
| O..H(tio) | 0.0062 | 0.0250 | 0.0048 | -0.0033 | 0.0015 | 0.78 | -1.03 |
| O..OC | 0.0031 | 0.0113 | 0.0021 | -0.0013 | 0.0008 | 0.51 | -0.42 |

Tabla B.4: Puntos críticos de interacción SO₂@NOTT-401. (tio) indica que el átomo pertenece al anillo de tiofeno. Las etiquetas d(derecha),i(izquierda) y a(arriba) indican la posición del tiofeno respecto a la Figura 4.3c.

| Especies | ρ_{CP} | $\nabla^2\rho_{CP}$ | G | V | E _{Tot} | ϵ | E _{Int} ($\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$) |
|---------------|-------------|---------------------|----------|---------|------------------|------------|---|
| SO1..HO | 0.0126 | 0.0502 | 0.0103 | -0.0081 | 0.0022 | 0.14 | -2.55 |
| SO1..H(tio,d) | 0.0000 | 0.0003 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.16 | -0.01 |
| SO1..H(tio,a) | 0.0043 | 0.0157 | 0.0029 0 | -0.0020 | 0.0010 | 0.30 | -0.62 |
| S..OC(r) | 0.0102 | 0.0416 | 0.0083 | -0.0062 | 0.0021 | 0.09 | -1.96 |
| S..OH(u) | 0.0135 | 0.0487 | 0.0103 | -0.0084 | 0.0019 | 0.05 | -2.64 |
| S..OC(l) | 0.0076 | 0.0334 | 0.0064 | -0.0045 | 0.0019 | 0.26 | -1.41 |
| SO2..H(tio,d) | 0.0083 | 0.0300 | 0.0060 | -0.0045 | 0.0015 | 0.56 | -1.40 |
| SO2..C(tio,i) | 0.0077 | 0.0290 | 0.0057 | -0.0041 | 0.0016 | 0.99 | -1.30 |

Tabla B.5: Puntos críticos de interacción Bz@MFM-300(Sc). Las etiquetas d(abajo) y u(arriba) indican la posición del grupo del MOF respecto a la Figura 4.3d.

| Especies | ρ_{CP} | $\nabla^2\rho_{CP}$ | G | V | E _{Tot} | ϵ | E _{Int} ($\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$) |
|------------|-------------|---------------------|--------|---------|------------------|------------|---|
| CH1..HO(d) | 0.0090 | 0.0315 | 0.0064 | -0.0049 | 0.0015 | 0.35 | -1.53 |
| CH1..CH(u) | 0.0074 | 0.0219 | 0.0045 | -0.0034 | 0.0010 | 1.37 | -1.08 |
| CH1..CH(u) | 0.0070 | 0.0233 | 0.0046 | -0.0034 | 0.0012 | 0.56 | -1.07 |
| CH2..OC(u) | 0.0051 | 0.0170 | 0.0033 | -0.0023 | 0.0010 | 0.16 | -0.71 |
| CH2..OC(d) | 0.0050 | 0.0176 | 0.0034 | -0.0023 | 0.0010 | 1.31 | -0.73 |
| HC2..CC(d) | 0.0077 | 0.0219 | 0.0045 | -0.0035 | 0.0010 | 2.07 | -1.11 |
| HC4..CC(d) | 0.0056 | 0.0160 | 0.0032 | -0.0023 | 0.0008 | 5.56 | -0.74 |
| HC6..HC(d) | 0.0075 | 0.0215 | 0.0044 | -0.0034 | 0.0010 | 1.93 | -1.07 |
| CH6..CC(u) | 0.0066 | 0.0208 | 0.0041 | -0.0031 | 0.0011 | 8.04 | -0.96 |

Tabla B.6: Puntos críticos de interacción Bz@MFM-300(In). Las etiquetas d(abajo) y u(arriba) indican la posición del grupo del MOF respecto a la Figura 4.3e.

| Especies | ρ_{CP} | $\nabla^2\rho_{CP}$ | G | V | E_{Tot} | ϵ | $E_{Int} \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right)$ |
|-----------------|-------------|---------------------|----------|----------|-----------|------------|---|
| CH1..HO(d) | 0.0098 | 0.0356 | 0.0072 | -0.0055 | 0.0017 | 0.75 | -1.74 |
| HC1..CH(u) | 0.0059 | 0.0178 | 0.0035 | -0.0026 | 0.0009 | 85.33 | -0.81 |
| CH1..HC(u) | 0.0090 | 0.0304 | 0.0062 | -0.0048 | 0.0014 | 0.53 | -1.49 |
| CH1..OH(d) | 0.0030 | 0.0098 | 0.0018 | -0.0012 | 0.0006 | 0.70 | -0.37 |
| CH2..OC(u) | 0.0059 | 0.0206 | 0.0040 | -0.0028 | 0.0012 | 0.10 | -0.88 |
| CH2..OC(d) | 0.0068 | 0.0239 | 0.0047 | -0.0034 | 0.0013 | 0.78 | -1.07 |
| HC2..CC(d) | 0.0077 | 0.0221 | 0.0045 | -0.0035 | 0.0010 | 2.58 | -1.11 |
| HC4..CC(d) | 0.0053 | 0.0156 | 0.0031 | -0.0022 | 0.0008 | 3.53 | -0.70 |
| HC5..HC(d) | 0.0077 | 0.0235 | 0.0048 | -0.0037 | 0.0011 | 2.70 | -1.16 |
| CH6..CO(u) | 0.0078 | 0.0276 | 0.0055 | -0.0041 | 0.0014 | 1.43 | -1.27 |

B.2 Índice de Interacciones No Covalentes

El Índice de Interacciones No Covalentes (NCI) es otra propuesta para la detección y caracterización de interacciones en un sistema [85, 133]. En esta propuesta, la cantidad principal es el gradiente reducido de la densidad electrónica, $s(\mathbf{r})$:

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2(2\pi^2)^{1/3}\rho(\mathbf{r})^{4/3}}. \quad (\text{B.6})$$

Esta función da una estimación de la desviación de $\rho(\mathbf{r})$ con respecto a la densidad de un gas de electrones libres, que asume una distribución homogénea de ρ en el espacio. En moléculas y otros sistemas ρ no sigue tal comportamiento debido a la presencia de los núcleos, que alteran la distribución de dicha cantidad. Al dar entonces una medida de la inhomogeneidad de ρ debido a los núcleos, $s(\mathbf{r})$ contiene información de las interacciones presentes en el sistema.

Las interacciones no covalentes están caracterizadas por valores bajos de ρ y s , por lo que el análisis del índice NCI se centra en valores bajos de ambas cantidades. Para ello se grafican isosuperficies de $s(\mathbf{r})$ en valores pequeños, cercanos o iguales 0.5, señaladas por el valor de $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ correspondiente a dicha región. El signo de λ_2 se utiliza para diferenciar entre interacciones atractivas ($\lambda_2 < 0$) y repulsivas ($\lambda_2 > 0$). Las interacciones con $\lambda_2 \simeq 0$ son las que se asocian a interacciones no covalentes. La señalización de $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ suele realizarse coloreando la isosuperficie de s , usando típicamente un color azul para $\text{sign}(\lambda_2)\rho < 0$, verde para $\text{sign}(\lambda_2)\rho \simeq 0$ y rojo para $\text{sign}(\lambda_2)\rho > 0$.

Algo a destacar del análisis de interacciones usando NCI es que, a diferencia del método QTAIM, es posible mostrar interacciones no direccionales que se extienden a lo largo de una región. Esta característica es propia de las interacciones no covalentes, por lo que QTAIM suele presentar problemas para describir adecuadamente este tipo de fenómenos.

B.2.1 Gráficas NCI para MFM-300

Se presentan a continuación las gráficas $s(\mathbf{r})$ contra $\text{sign}(\lambda_2)\rho(\mathbf{r})$ de los sistemas MOF y adsorbato-MOF para MFM-300. En ellas podemos observar, considerando que la geometría entre ambos MFM-300 es muy similar, como cambian las interacciones al cambiar el metal o en la presencia de benceno.

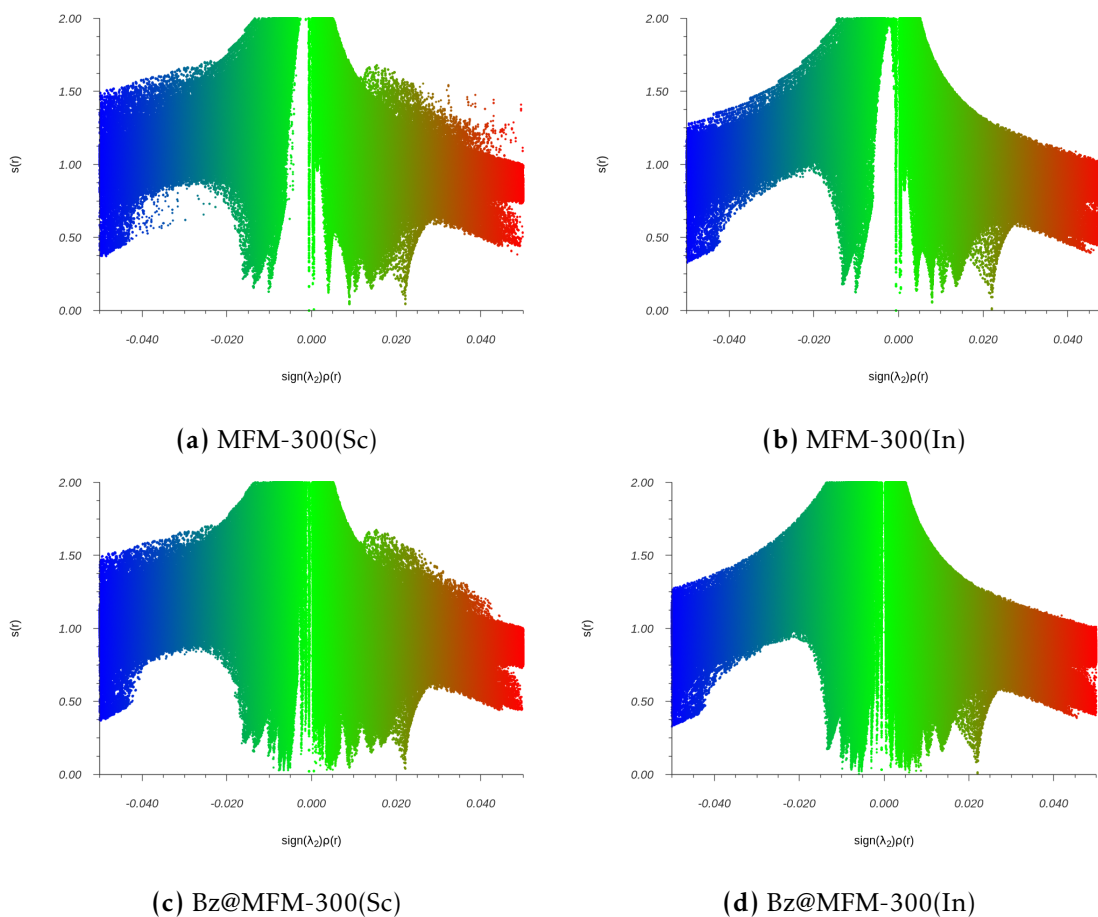


Figura B.1: Gráficas NCI para los sistemas MFM-300 estudiados.



Casa abierta al tiempo

C

Publicaciones



Fluorometric detection of iodine by MIL-53(Al)-TDC†

Cite this: DOI: 10.1039/d0dt00945h

Received 13th March 2020,
Accepted 14th April 2020

DOI: 10.1039/d0dt00945h

rsc.li/dalton

Mariana L. Díaz-Ramírez,^{‡a} Brenda Vargas,^{‡a} J. Raziel Álvarez,^{id a}
Bruno Landeros-Rivera,^b Marcos Rivera-Almazo,^{id b} Carlos Ramos,^c
J. Gabriel Flores,^a Eriseth Morales,^c Rubicelia Vargas,^{id b} Jorge Garza,^{id b}
Eduardo González-Zamora,^{id b} Ana Martínez,^{id *c} Diego Solís-Ibarra,^{id *a} and
Ilich A. Ibarra,^{id *a}

The fluorescent properties of MIL-53(Al)-TDC are drastically changed due to the presence of iodine, even in small quantities, as a result of an energy transfer process from the host material (MIL-53(Al)-TDC) to the guest molecule (I₂). While MIL-53(Al)-TDC's emission spectrum shows a weak and broad band, after I₂ adsorption, it exhibits well-resolved and long-lasting emission lines, which could be exploited for iodine detection. Density Functional Theory periodical calculations demonstrated that in the most stable MIL-53(Al)-TDC...I₂ configuration, the I₂ molecule is bonded mainly by an O–H...I hydrogen bond. The QTAIM showed that other non-covalent interactions also provided stability to MIL-53(Al)-TDC...I₂. The electrostatic potential analysis indicated that the I₂ molecule adsorption occurs by a combination of specific interactions with a strong electrostatic contribution and weak interactions. These results postulate fluorescent MIL-53(Al)-TDC as an efficient I₂ detector (potentially for radioactive I₂), using a simple fluorimetric test.

Introduction

Detection of toxic and hazardous chemical species emitted by anthropogenic sources has become increasingly important for the protection of both human health and environment. In particular, the detection of radionuclides is of high relevance, as

nuclear power has been progressively drawing attention as a reliable and low-carbon alternative source of energy.¹ However, there are major concerns related to both the safe and responsible management of wastes from nuclear plants, as well as spills or leaks due to possible accidents, as radioactive iodine (high volatility and easy diffusion) is one of the most abundant and long-lasting fission products.² From the 37 known iodine isotopes, ¹²⁹I and ¹³¹I are present in nuclear waste. ¹²⁹I has a very long half-life ($t_{1/2} = 1.6 \times 10^7$ years) and has a high mobility in geological environments.^{3,4} ¹³¹I is highly active ($t_{1/2} = 8.6$ d) and, although it does not pose a long-term disposal risk, it could be incorporated into the human metabolic process, causing a high carcinogenic risk.^{5–7} Thus, remarkable efforts are being made to improve the detection of radioactive iodine vapour for early warning and pollution evaluation. These are fundamental aspects to be taken into account for not only nuclear accidents but also during routine nuclear plant inspections in order to ensure the safety of the population.

Previous research on iodine vapour detection involved phthalocyanine-thin-film-based sensors.^{8–10} Such devices displayed high sensitivity towards I₂ vapour, showing the best response at 293 K; however, it decreased sharply at 303 K.^{9,10} Another remarkable example is reported by Armstrong and co-workers,¹¹ where a planar waveguide sensing device based on the detection of a charge transfer complex formed between iodine and phenyl groups was incorporated into a porous, methylated glass film.¹¹ In addition, silver-based devices have been explored for I₂ detection, either in the form of AgI as a solid electrolyte^{12,13} or in a Ag-loaded zeolite thin film on a Pt interdigitated electrode support¹⁴ where the change in impedance depended on whether the silver was reduced (before iodine exposure) or oxidised by iodine. However, relatively high working temperatures (between 343 and 443 K) are necessary in order to have an improved response from the sensors.

Metal–organic frameworks (MOFs) have emerged as a novel promising alternative for the detection of vapour iodine (I₂) due to their high specific surface areas and high tunability.¹⁵

^aLaboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Del. Coyoacán, 04510 Ciudad de México, Mexico. E-mail: argel@unam.mx, dgo.solis@gmail.com

^bDepartamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P. 09340 Ciudad de México, Mexico

^cInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, AM on sabbatical leave UAM-I, Circuito Exterior s/n, CU, Del. Coyoacán, 04510 Ciudad de México, Mexico. E-mail: martina@unam.mx

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental, I₂ kinetic adsorption experiments, I₂ detection, crystal structure and theoretical results of less stable configurations. See DOI: 10.1039/D0DT00945H

‡ These authors contributed equally to this work.

Interestingly, the vast majority of the I₂-related investigations have been focused on the capture of I₂ within MOFs.¹⁶ However, research on the development of MOF materials for the accurate detection of I₂ has barely been performed. Remarkable advances using MOFs as I₂ detectors were shown by Nenoff and co-workers. For example, after demonstrating a high I₂ capture for ZIF-8,¹⁷ an I₂ detector was constructed and real-time adsorption of I₂ was directly measured by impedance spectroscopy, resulting in a significant decrease in ZIF-8's resistance when 116% wt I₂ was adsorbed at 343 K. Even though somewhat condition dependent, all the variables studied indicate that the MOF-based sensor was highly selective and responsive to I₂ gas.^{17,18} Lately, a large reversible electrical response was demonstrated by Schröder *et al.*,¹⁹ as I₂ was controllably and repeatedly adsorbed and desorbed from MFM-300(X), (X = Al, Fe, In, or Sc).¹⁹ It was demonstrated that the magnitude and reversibility of the electrical response of the sensor materials strongly depend not only on the metal centres used to construct the MOF, but also on the extrinsic properties of the material such as particle morphology and surface area.¹⁹ In spite of all of these reports, the research on the development of MOF materials for the accurate detection of I₂ has been scarce.

There are some examples of fluorescent-MOFs that have been successfully used as gas^{20,21} or small molecule^{22,23} detectors. However, to the best of our knowledge, a fluorescent MOF has not been explored for the detection of I₂ vapour. Particularly, the functionality of MOFs (*e.g.*, μ₂-OH and -S) provides a unique opportunity to detect I₂ *via* the binding of these functional groups to I₂. Herein, we show that the incorporation of I₂ within the pores of MIL-53(Al)-TDC (a fluorescent MOF, *vide infra*) significantly changes the luminescence of this material and provides a highly structured fluorescence spectrum that allows for efficient I₂ vapour detection. In addition, in order to gain a deeper understanding into the fundamental intermolecular interactions between I₂ and MIL-53(Al)-TDC and its recognition mechanism, we carried out density functional theory (DFT) periodic calculations.

Experimental and theoretical details

MIL-53(Al)-TDC was synthesised according to a previously reported method.²⁴ Further details on characterisation can be found in the ESI†

Fluorescence measurements

Fully activated samples of MIL-53(Al)-TDC (180 °C for 2 h in a vacuum (1 × 10⁻⁴ bar)) were taken in a nitrogen-filled glovebox and approximately 5 mg of the material was loaded into a glass substrate using carbon tape to secure the material. The loaded substrates were then placed inside a glass vial containing approximately 40 mg of solid iodine (>99.9%) making sure to avoid direct contact between MIL-53(Al)-TDC and I₂, the vial was then closed, and the loaded samples were allowed to sit for 40 minutes. After these minutes, the MIL-53(Al)-TDC

samples were removed from the iodine-containing chamber and stored individually in nitrogen filled vials. The closed vials were then taken out of the glovebox, moved next to a fluorimeter or laser setup, and opened and placed in the stage seconds before the measurements (the time between vial opening and the end of the scan was no more than 60 seconds). The fluorescence spectra were taken in powder samples using a Horiba FluoroMax4 fluorimeter coupled with a 400 nm longpass filter, adequate bandpass filters depending on the excitation wavelength and the photomultiplier set at 900 V. The samples were also measured with a Kimmon Koha He-Cd laser setup (λ_{exc} = 325 nm) upgraded with a monochromator and SpectroPro 2500i (Princeton Instruments) detector. After the measurements were carried out, the iodine load was determined by thermogravimetric analysis.

Theoretical methods

DFT periodical calculations of the adsorption process of the iodine molecule in MIL-53(Al)-TDC were performed with a B3LYP-D*/POB-TVPZ²⁴⁻²⁶ level of theory employing the Crystal14 software.²⁷ Several configurations, representative of different possible interatomic contacts, were chosen as starting points for the geometrical optimisations. Only the coordinates of the iodine and hydrogen atoms were relaxed while the rest of the atomic positions and the cell parameters remained fixed. The four lowest energy configurations obtained from this procedure (**I**, **II**, **III** and **IV**) were employed for the analysis. The intermolecular interactions were analysed by means of the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM)^{28,29} and the molecular electrostatic potential (MEP). The QTAIM analysis was conducted with a program developed by our research group that is in a beta version of the graphic processing units for atoms and molecules (GPUAM) project.^{30,31}

Results and discussion

Iodine detection

Before performing any I₂ detection experiments, we explored the I₂ capture of MIL-53(Al)-TDC and the reversibility of the process. Thus, the performance on the I₂ capture for the activated MIL-53(Al)-TDC (180 °C for 2 h in a vacuum (1 × 10⁻⁴ bar)) was evaluated through a kinetic I₂ adsorption measurement (see the ESI†). Then, the I₂-saturated MIL-53(Al)-TDC sample adsorbed a total amount of 93.8 wt% (see Fig. S1, ESI†). The high I₂ capacity of MIL-53(Al)-TDC is indicative of its high affinity towards I₂, which could subsequently serve as a recognition mechanism for I₂. The retention of the crystal-line structure after the I₂ adsorption and subsequent desorption was confirmed by PXRD (see Fig. S2, ESI†).

After studying the I₂ adsorption performance of MIL-53(Al)-TDC, fluorescence measurements were carried out (*vide supra*). It is worth emphasising that for the first time we report the fluorescent properties of MIL-53(Al)-TDC. When irradiated by UV light (340–380 nm), the activated samples of MIL-53(Al)-TDC (see Fig. S3, ESI†) show a weak and broad fluorescence

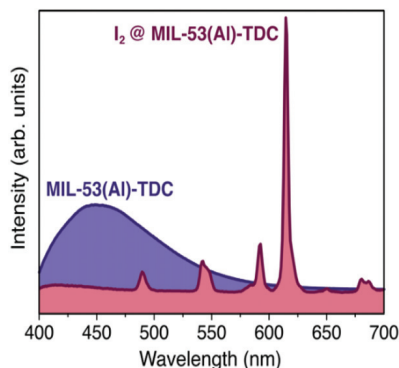


Fig. 1 Fluorescence spectra of MIL-53(Al)-TDC (purple) and I₂@MIL-53(Al)-TDC (pink).

centred at 450 nm, as shown in Fig. 1. To our surprise, when MIL-53(Al)-TDC adsorbs molecular I₂, the fluorescence changes drastically, quenching entirely the MIL-53(Al)-TDC emission and showing, instead, a highly structured emission, with narrow emission peaks with a full width at half maximum as low as 4 nm (see Fig. 1). Such change was observed even with very small I₂-loadings, so small that it was not possible to accurately quantify the iodine content by thermogravimetry experiments. As such, we were only able to determine an upper detection limit of 2 wt%, albeit our preliminary results suggest that to be much lower.

The signals observed in the emission spectrum are reminiscent of the vapour-phase fluorescence of I₂,³² of which the highly structured emission spectrum is due to the several vibronic transitions of I₂ from the various excited vibrational levels of the excited electronic state. While the emission of I₂@MIL-53(Al)-TDC does not overlap with that of I_{2(g)}, it is still likely that such sharp features are due to the vibronic fluorescence of I₂, which has been modified (shifted and broadened) due to the interactions between I₂ and the host material (*vide infra*). Importantly, and to the best of our knowledge, this is the first example of a vibronically resolved emission from I₂ in a solid sample.

The fact that it is possible to observe such transitions is remarkable by itself, as vibronic fluorescence is extremely rare in solids, and even in pure and dilute vapour samples of I₂; such emissions are easily quenched in the presence of many other chemicals,^{33,34} including water, oxygen, and I₂ itself (highly concentrated iodine gas or solid iodine does not appreciably fluoresce).³⁵ In contrast, the fluorescence of I₂ using MIL-53(Al)-TDC persisted even after 30 days of air exposure (~40% relative humidity, Fig. S4†), meaning that N₂, O₂, CO₂ and H₂O do not significantly interfere nor quench the fluorescence of I₂. The drastic change in emission spectra, the tolerance to other common gases, and the relatively low amount of iodine required suggest that MIL-53(Al)-TDC could indeed be useful for I₂ detection. Furthermore, the fact that some of the spectral lines in the emission spectra are resolved means that they could potentially be used to detect radioactive I₂ as has been previously demonstrated,³⁶ with the added

benefit of the ease of manipulating solids rather than vapour samples.

Interestingly, when trying to excite with wavelengths above 380 nm, we did not observe emission, which at first seemed unusual, given that I₂ vapour is traditionally excited with green light (510 nm).³⁷ This observation along with the quenching of the host material's fluorescence led us to hypothesise that an energy-transfer phenomenon from MIL-53(Al)-TDC (the donor) to I₂ (the acceptor) is responsible for the emission, in a mechanism akin to a Dexter Energy Transfer or a Förster Resonance Energy Transfer (FRET).^{38,39} This hypothesis was further supported by two additional observations. First, the absorption spectrum of MIL-53(Al)-TDC shows almost no absorption beyond 380 nm (see Fig. S5, ESI†) nor any fluorescence when exciting at lower energies. Secondly, when employing the control material MIL-53(Al), no emission from I₂ was observed. This could be rationalised due to the presence of rings involving sulphur atoms in MIL-53(Al)-TDC,^{40,41} and these are likely to be responsible for the charge transfer process. Finally, we analysed the effect of atmospheric moisture by activating a sample of MIL-53(Al)-TDC and left it in air for 5 hours. The fluorescence spectrum was not altered.

Electronic structure studies

In order to gain deep insights into the interactions between I₂ and MIL-53(Al)-TDC (see the crystal structure of MIL-53(Al)-TDC, Fig. S6, ESI†), DFT periodical calculations, combined with a topological analysis by means of the QTAIM, were carried out (*vide supra*). For the DFT calculations, four initial geometries of (MIL-53(Al)-TDC...I₂) were used, representing different possible interatomic contacts which were able to describe the relatively strong interactions of I₂ and MIL-53(Al)-TDC. A brief description of the MIL-53(Al)-TDC framework along with figures for a better visualization can be found in Fig. S6, ESI†.

In Fig. 2, the MEP of the MIL-53(Al)-TDC MOF is reported within a unit cell. Other atoms of the cell are included for prompt reference of the position of the atoms and to easily observe which atoms correspond to negative or positive regions. For example, sulphur atoms exhibit small positive values close to zero, whereas oxygen atoms present negative values of the MEP. This means that electron localisation is observed over the oxygen atoms with no participation of sulphur atoms. Positive regions of the MEP are associated with carbon and hydrogen atoms, especially the hydrogen atom involved in the OH group. Following the MEP, four possible MOF...I₂ configurations were considered in this report where I₂ is oriented on the regions of positive values of the MEP. Configuration I is depicted in Fig. 3 and configurations II–IV are presented in Fig. S7 of the ESI†.

Configuration I (Fig. 3) showed the lowest energy configuration for the MIL-53(Al)-TDC...I₂ system with respect to configurations II–IV, as can be seen in Table S1.† However, the energy difference between the structures is less than 4 kcal mol⁻¹ and therefore the stability of the systems is similar. As expected, the most favourable binding site of MIL-53(Al)-TDC

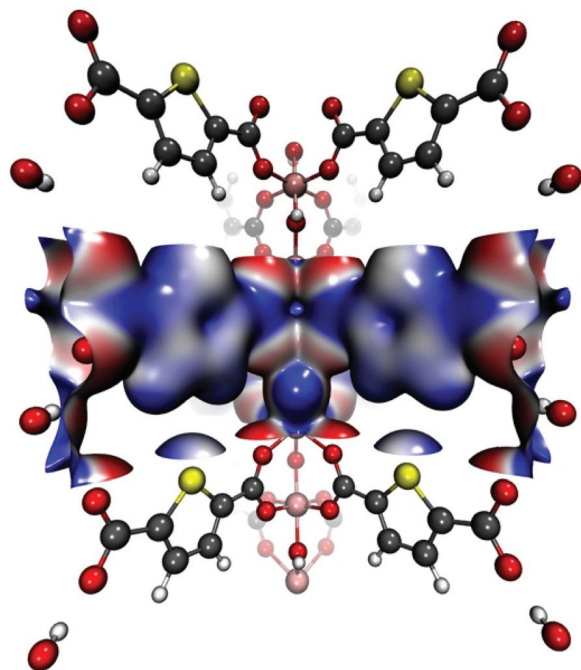


Fig. 2 MEP of the MIL-53(Al)-TDC MOF mapped over the electron density ($\rho = 0.01$ atomic units). The blue regions represent positive values and the red regions represent negative values. The red, yellow, grey and white spheres represent oxygen, sulphur, carbon and hydrogen atoms, respectively. Metal atoms are in pink.

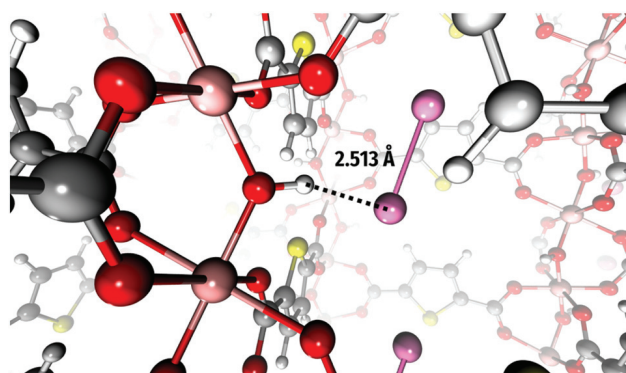


Fig. 3 Lowest energy configuration for the MIL-53(Al)-TDC...I₂ system (Configuration I). Iodine atoms are presented in magenta and the dotted line indicates the H...I interaction.

is at the μ_2 -OH functional group. In compound **I**, an O-H...I hydrogen bond is formed, with a H...I bond distance of 2.513 Å and a 162.4° bond angle, suggesting one hydrogen bond of moderate strength.⁴² In addition, the calculated binding energy for this structure is -23.5 kcal mol⁻¹, which indicates a strong affinity of I₂ for MIL-53(Al)-TDC. The same type of hydrogen bond was also found for configurations **II** and **III**, but the bond distances are larger, and the bond angles are not linear (see Fig. S7, ESI†), indicating slightly weaker interactions. Configuration **IV** does not present hydrogen bonds.

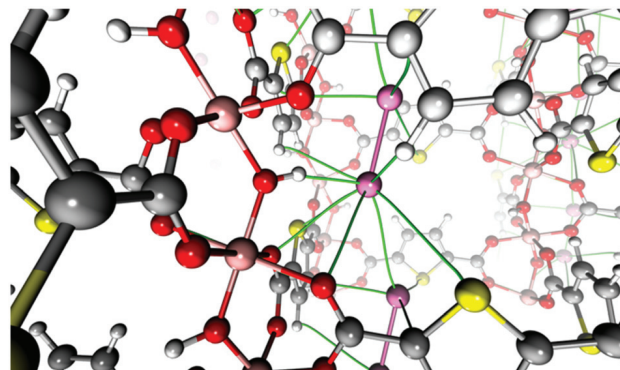


Fig. 4 Bond paths (in green) of the MIL-53(Al)-TDC...I₂ system for compound **I**, which is the most stable structure.

The QTAIM was used to reveal all possible interactions in these systems. The bond critical points (BCP) of the electron density, $\rho(\mathbf{r})$, over the whole system, were used to locate the corresponding bond paths (BP) using GPUAM software. For compound **I**, the BPs related to the iodine atoms within the MOF are represented in Fig. 4 (green lines). There are additional BPs in this system, but only those corresponding to the I atoms are reported. Similar results were found for the other configurations, as can be observed from Fig. S7, ESI.†

The relative strength of each interatomic contact can be quantified by the value of $\rho(\mathbf{r})$ at the BCP (ρ_{BCP}) and by the Espinosa-Molins-Lecomte⁴³ equation, which approaches the interaction energy (E_{int}) between each pair of connected atoms. Information on these quantities for the four configurations considered in this investigation is reported in Table S2, ESI.†

From Fig. 4 we observe: C-H...I-I hydrogen bonds, S...I-I and O...I-I halogen bonds and π ...I-I interactions. There are also I-I...I-I interactions between adjacent I₂ molecules. Analysing the data of configuration **I**, we can say that the O-H...I-I hydrogen bond (from the μ_2 -OH functional group) shows large values of ρ_{BCP} (0.0192 a.u.) and E_{int} (-3.7 kcal mol⁻¹) (see Table S2, ESI†). This confirms the dominant character and stability of this interaction. Interestingly, while the rest of the interactions (between I₂ and MIL-53(Al)-TDC) are relatively weak, their total contribution is considerably high since the sum of their E_{int} provides a total value of -7 kcal mol⁻¹. Therefore, the geometrical arrangement of **I** cannot be only explained by the O-H...I-I hydrogen bond formation; it is the result of the interplay between this and the remaining non-covalent interactions. It is worth mentioning that the I₂ molecule is almost parallel to the ring where a sulphur atom is involved, giving a π ...I-I interaction. Similar results are found for configurations **II**, **III** and **IV**, where the strongest interactions are π ...I-I (C...I), S...I-I and C-H...I-I, respectively. The value of the Laplacian at the BCP is small and positive in all cases, indicating the weak nature of these interactions (see Fig. S7 and Tables S2, ESI†).

From these results, it is clear that the electron density distribution is relevant to describe the interactions between the MOF and I₂, and it is also possible to determine the regions

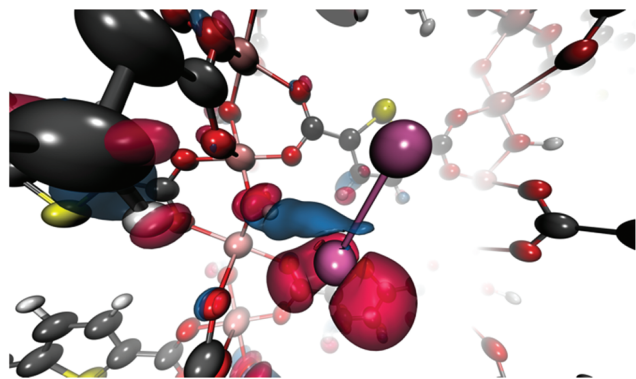


Fig. 5 $\Delta\rho = \rho_{\text{MOF-I}_2} - \rho_{\text{MOF}} - \rho_{\text{I}_2}$ for the MIL-53(Al)-TDC...I₂ system. The isosurface in blue represents positive values and that in red represents negative values.

where the charge will be redistributed when the adduct is formed ($\rho_{\text{MOF-I}_2}$). To test this idea, we have evaluated the density differences as $\Delta\rho = \rho_{\text{MOF-I}_2} - \rho_{\text{MOF}} - \rho_{\text{I}_2}$, where ρ_{MOF} and ρ_{I_2} indicate the electron density of the MOF and I₂, respectively. This electron density difference is presented in Fig. 5. It is important to mention that this difference was obtained over the position of the atoms within the whole system and they are not relaxed when each fragment is isolated. It is also essential to note that $\Delta\rho > 0$ indicates regions where the charge is accumulated (the blue region in Fig. 5). The values of $\Delta\rho$ in red indicates regions where the charge has been lost (the red region in Fig. 5). In this case, these red regions are over one iodine atom and also over the hydrogen atom involved in the O–H...I interaction.

From Fig. 5 we conclude that the formation of the O–H...I contact implies a charge accumulation between the hydrogen atom and the I₂ bond (with preference over one of the iodine atoms). From the same figure, we observe negative values of $\Delta\rho$ over the hydrogen atom involved in the O–H...I contact and on one I atom. Thus, they are responsible for the charge accumulation on the bond region. The most important result from Fig. 5 is that I₂ loses charge when it is confined within the MOF.

Conclusions

We report for the first time, to the best of our knowledge, the detection of I₂ by fluorescent MIL-53(Al)-TDC. Remarkably, even at low concentrations, I₂ induces severe changes in the luminescence of MIL-53(Al)-TDC. The resulting fluorescence spectrum is likely the product of an energy transfer process from the host material (MIL-53(Al)-TDC) to the guest molecule (I₂), which results in a highly structured emission from the vibronic levels of molecular iodine (persisted even after 30 days of air exposure). The drastic change in the fluorescence spectra suggested that MIL-53(Al)-TDC could be used for I₂ detection (potentially radioactive) and it is one of the rare

cases of a guest induced luminescence change within a solid-state material.

Furthermore, DFT periodical calculation analyses revealed that in the most stable MIL-53(Al)-TDC...I₂ configuration, the iodine molecule is adsorbed mainly by a O–H...I hydrogen bond. In addition, QTAIM analysis showed that other non-covalent interactions also provided stability to this system: weak C–H...I–I hydrogen bonds, S...I–I and O...I–I halogen bonds and π ...I–I interactions. The electrostatic potential analysis indicates that the I₂ adsorption is guided by a combination of specific interactions with a strong electrostatic contribution.

Finally, these promising results pave the way for efficient I₂ identification using a simple fluorimetric test. Current I₂ detection experiments are being performed in different fluorescent MOF materials.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors thank Dr A. Tejada-Cruz (X-ray; IIM-UNAM) and G. A. González-Martínez for the I₂ capture experiments, and PAPIIT UNAM Mexico (IN202820 and IA202418) and CONACyT (1789 and CB-A1-S-8729) for financial support. E. G.-Z. and J. G. thank CONACyT (236879 and FC-2016/2412), Mexico for financial support. Thanks to U. Winnberg (ITAM) for the scientific discussions and to G. Ibarra-Winnberg for conceptualising the design of this contribution. J. R. Á., B. V. and M. R. A. acknowledge the doctoral fellowships from CONACyT Mexico (Grants No. 276862, 270518, and 567379, respectively). We thank the Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo at the Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) Iztapalapa for providing access to its computer facilities. B. L.-R. thanks UAM for a postdoctoral fellowship. A. M. thanks Dirección General de Cómputo y Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC), Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). LANCAD-UNAM-DGTIC-141.

Notes and references

- 1 International Atomic Energy Agency, *Energy, Electricity, and Nuclear Power Estimates for the Period up to 2050*, IAEA, Vienna, 2019.
- 2 G. Steinhauser, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48**, 4649–4663.
- 3 B. Grambow, *J. Contam. Hydrol.*, 2008, **102**, 180–186.
- 4 W. von Lensa and D. Greneche, *RED-IMPACT: impact of partitioning, transmutation and waste reduction technologies on the final nuclear waste disposal; synthesis report*, Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2008.

- 5 J. R. Goldsmith, C. M. Grossman, W. E. Morton, R. H. Nussbaum, E. A. Kordysh, M. R. Quastel, R. B. Sobel and F. D. Nussbaum, *Environ. Health Perspect.*, 1999, **107**, 303–308.
- 6 C. M. Grossman, R. H. Nussbaum and F. D. Nussbaum, *Arch. Environ. Health*, 2002, **57**, 9–15.
- 7 C. M. Grossman, R. H. Nussbaum and F. D. Nussbaum, *Arch. Environ. Health*, 2003, **58**, 267–274.
- 8 A. W. Snow, W. R. Barger, M. Klusty, H. Wohltjen and N. L. Jarvis, *Langmuir*, 1986, **2**, 513–519.
- 9 H. Y. Wang, W. H. Ko, D. A. Batzel, M. E. Kenney and J. B. Lando, *Sens. Actuators, B*, 1990, **1**, 138–141.
- 10 H. Y. Wang and J. B. Lando, *Langmuir*, 1994, **10**, 790–796.
- 11 L. Yang, S. S. Saavedra and N. R. Armstrong, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 1834–1841.
- 12 M. E. Sola, H. G. Rotstein and J. C. Bazán, *J. Solid State Electrochem.*, 2002, **6**, 279–283.
- 13 P. C. Clinsha, K. I. Gnanasekar and V. Jayaraman, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 027504.
- 14 T. M. Nenoff, M. A. Rodriguez, N. R. Soelberg and K. W. Chapman, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, **200**, 297–303.
- 15 H. C. Zhou and S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5415–5418.
- 16 W. Xie, D. Cui, S. R. Zhang, Y. H. Xu and D. L. Jiang, *Mater. Horiz.*, 2019, **6**, 1571–1595.
- 17 D. F. Sava, M. A. Rodriguez, K. W. Chapman, P. J. Chupas, J. A. Greathouse, P. S. Crozier and T. M. Nenoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 12398–12401.
- 18 L. J. Small and T. M. Nenoff, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 44649–44655.
- 19 L. J. Small, R. C. Hill, J. L. Krumhansl, M. E. Schindelholz, Z. Chen, K. W. Chapman, X. Zhang, S. Yang, M. Schröder and T. M. Nenoff, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 27982–27988.
- 20 R. B. Lin, F. Li, S. Y. Liu, X. L. Qi, J. P. Zhang and X. M. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 13429–13433.
- 21 L. Guo, M. Wang and D. Cao, *Small*, 2018, **14**, 1–6.
- 22 J. Li and J. Li, *Inorg. Chem. Commun.*, 2018, **89**, 51–54.
- 23 L. Chen, J. W. Ye, H. P. Wang, M. Pan, S. Y. Yin, Z. W. Wei, L. Y. Zhang, K. Wu, Y. N. Fan and C. Y. Su, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 15985.
- 24 C. B. L. Tschense, N. Reimer, C. W. Hsu, H. Reinsch, R. Siegel, W. J. Chen, C. H. Lin, A. Cadiau, C. Serre, J. Senker and N. Stock, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, **643**, 1600–1608.
- 25 B. Civalleri, C. M. Zicovich-Wilson, L. Valenzano and P. Ugliengo, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 405–410.
- 26 M. F. Peintinger, D. V. Oliveira and T. Bredow, *J. Comput. Chem.*, 2013, **34**, 451–459.
- 27 R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noël, M. Causà, M. Rérat and B. Kirtman, *Int. J. Quantum Chem.*, 2014, **114**, 1287–1317.
- 28 R. F. W. Bader, *Atoms in molecules: a quantum theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- 29 R. F. W. Bader, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1994, **49**, 13348–13356.
- 30 R. Hernández-Esparza, S. M. Mejía-Chica, A. D. Zapata-Escobar, A. Guevara-García, A. Martínez-Melchor, J.-M. Hernández-Pérez, R. Vargas and J. Garza, *J. Comput. Chem.*, 2014, **35**, 2272–2278.
- 31 R. Hernández-Esparza, A. Vázquez-Mayagoitia, L. A. Soriano-Agueda, R. Vargas and J. Garza, *Int. J. Quantum Chem.*, 2019, **119**, e25671.
- 32 J. C. Williamson, *J. Chem. Educ.*, 2011, **88**, 816–818.
- 33 C. Arnot and C. A. McDowell, *Can. J. Chem.*, 1958, **36**, 1322–1324.
- 34 J. I. Steinfeld, *Acc. Chem. Res.*, 1970, **3**, 313–320.
- 35 A. P. Demchenko, *Introduction to Fluorescence Sensing*, Springer International Publishing, Cham, 2015.
- 36 S. V. Kireev, S. L. Shnyrev, I. G. Simanovsky, I. V. Sobolevsky, S. V. Suganeev and A. A. Kondrashov, *Laser Phys.*, 2013, **23**, 075701.
- 37 J. C. Williamson, *Appl. Spectrosc.*, 2010, **64**, 1419–1422.
- 38 W. P. Lustig, S. Mukherjee, N. D. Rudd, A. V. Desai, J. Li and S. K. Ghosh, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 3242–3285.
- 39 V. Stavila, A. A. Talin and M. D. Allendorf, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5994–6010.
- 40 C. X. Yang, H. B. Ren and X. P. Yan, *Anal. Chem.*, 2013, **85**, 7441–7446.
- 41 A. S. Munn, F. Millange, M. Frigoli, N. Guillou, C. Falaise, V. Stevenson, C. Volkringer, T. Loiseau, G. Cibin and R. I. Walton, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 8108–8114.
- 42 G. Desiraju and T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, 2010.
- 43 E. Espinosa, E. Molins and C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **285**, 170–173.



Identification of the preferential CO and SO₂ adsorption sites within NOTT-401†

Cite this: DOI: 10.1039/d0cp04668j

 Marcos Rivera-Almazo,^{‡a} Mariana L. Díaz-Ramírez,^{‡b} Raymundo Hernández-Esparza,^c Rubicelia Vargas,^d Ana Martínez,^d Vladimir Martis,^e Paola A. Sáenz-Cavazos,^f Daryl Williams,^f Enrique Lima,^{*b} Ilich A. Ibarra^{‡b} and Jorge Garza^{‡*a}

 Received 4th September 2020,
Accepted 11th December 2020

DOI: 10.1039/d0cp04668j

rsc.li/pccp

NOTT-401 was found to be a highly stable adsorbent for SO₂ and CO with excellent cyclability and a straightforward regeneration at room temperature. Moreover, the preferential CO binding sites within the MOF material have been identified by experimental *in situ* DRIFT spectroscopy coupled with DFT and QTAIM calculations. Such preferential CO adsorption sites were correlated to identify the most significant SO₂ interactions within NOTT-401. This study sheds light on the role of the thiophene and hydroxo functionality, for a MOF material, in the binding of SO₂ or CO.

Introduction

Reducing the environmental impact of cities is among the Sustainable Development Goals of the United Nations, and one of the main targets is to improve air quality by decreasing the release of toxic pollutants into the atmosphere. One of the problems of urban areas is the generation of photochemical smog. One significant contributor to it is sulphur dioxide (SO₂), which is a colourless and non-flammable toxic gas with a pungent odour. Although it is naturally produced by volcanic activity and wildfires, its main sources are anthropogenic activities such as burning of fossil fuels containing sulphur and metal extraction from ores.¹ The World Health Organization (WHO) classified SO₂ as one of the most dangerous air

pollutants as its incidence has been correlated with an increase in respiratory problems,^{2,3} to the extreme of being a cause of death.⁴ It is consequently compulsory to improve the quality of the air, particularly in urban areas, by significantly reducing the emissions of SO₂. Current techniques to capture and separate SO₂ from industrial combustion units, are scrubbers where an alkaline reagent (typically lime or limestone) is used to produce a solid compound (calcium sulphite).⁵ However, this technology yields large amounts of waste-water, low capture of SO₂, corrosion of pipelines, high costs of operation and recovery.⁶ Thus, the development of new (solid state) adsorbent materials for SO₂ capture is necessary.

Another contributor to the formation of photochemical smog (by accelerating its formation) is carbon monoxide (CO) which is considered a temporary pollutant in urban areas.^{7,8} The main source of CO as pollutant is anthropogenic, such as incomplete fossil fuel combustion.⁹ It is particularly toxic to humans since it decreases the O₂-carrying capacity of blood (formation of carboxy-haemoglobin due to a higher affinity of haemoglobin for CO over O₂), triggering tissue hypoxia.^{10–13} Nonetheless, CO is a valuable raw material widely used in the production of bulk chemicals such as methanol, phosgene, and high-purity nickel. Industrial CO is mainly obtained from steam reforming of natural gas.¹³ Moreover, it has been reported as a neurotransmitter¹⁴ and as a natural modulator of inflammatory response, thus, CO has been investigated in therapeutic uses.¹⁵ At adequate concentration, it has shown some beneficial roles in the modulation of physiological and pathological processes and it has proven to be effective in the treatment of cardiovascular disorder, acute liver and lung injury and cancer.¹⁶

In order to safely and efficiently store these gases for later use (e.g. industrial intermediates or more sophisticated applications such as therapeutic ones), materials that are highly selective towards each of them, with high storage capacity but that can

^a Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P. 09340 Ciudad de México, Mexico. E-mail: jgo@xanum.uam.mx

^b Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, Mexico. E-mail: argel@unam.mx, lima@iim.unam.mx

^c Department of Chemistry and Chemical Biology, McMaster University, Hamilton, Ontario L8S 4M1, Canada

^d Departamento de Materiales de Baja Dimensionalidad – Instituto de Investigaciones en Materiales, and Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Del. Coyoacán, 04510, Ciudad de México, Mexico

^e Surface Measurement Systems, Unit 5, Wharfedale, Rosemont Road, London HA0 4PE, UK

^f Surfaces and Particle Engineering Laboratory (SPEL), Department of Chemical Engineering, Imperial College London, South Kensington Campus, London SW7 2AZ, UK

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details, adsorption isotherms and isosteric heat of adsorption calculations. See DOI: 10.1039/d0cp04668j

‡ These authors contributed equally to this work.

release them under mild conditions are required. Thus, new technologies based on adsorbent materials such as porous carbons^{17–19} and zeolites^{20–23} have been recently investigated, however, especially for SO₂, this has demonstrated to be a difficult task due to the formation of strong irreversible interactions (chemisorption) or a highly expensive regeneration process of these materials (*e.g.*, heating above 450 °C),²⁴ which often leads to a loss in their porosity.

A new class of highly crystalline and porous materials known as metal–organic frameworks (MOFs) has received great attention for the capture of toxic gases.²⁵ MOF materials have demonstrated interesting properties for gas adsorption, such as: high capacity, fast kinetics, structure stability over adsorption–desorption cycles and good thermodynamics.^{26–28} The key to improve any gas capture in MOFs is to understand the adsorption mechanism which is controlled by the interactions between the walls of the MOF material (*e.g.*, functional groups) and the guest molecule. Consequently, different functionalities within a MOF can provide more preferential adsorption sites to immobilise more efficiently guest molecules. For instance, Meredith and co-workers,²⁹ showed the SO₂ capture properties of some MOF examples with access to open metal sites. Due to the strong interactions between metal centres and SO₂ molecules, these were capable of breaking metal–ligand bonds, triggering structural degradation or even collapse of the crystalline structures. Furthermore, it has been successfully shown that non-covalent bonding between SO₂ and linkers from MOF materials can considerably enhance the SO₂ capture. Previous remarkable studies have been performed exploring the hydrogen-bonding formation as the main interaction between SO₂ and MOFs, using linkers with urea groups³⁰ or through μ_2 -OH groups.^{31–36} MOFs for CO capture have also been explored, for example, in order to improve CO/CO₂ selectivity and CO uptake capacity. Cu(I) sites have been dispersed in MOFs such as MIL-100(Fe),^{37,38} MIL-101(Cr)^{39,40} and MOF-74.⁴¹ Remarkably, Huang *et al.*⁴² studied CO-guest interactions in 4,4'-sulfonyldibenzoate (SDB) based MOFs, finding that the use of SDB-based MOFs can result in a weaker CO binding interaction compared to MOF-74. This can be advantageous for practical applications providing a more energy efficient regeneration of the material, however the role of the sulphur atoms from the linker in the adsorption process was not discussed. Meanwhile MIL-88B(Fe) and MIL-88B(Fe)-NH₂ have been reported as possible biocompatible materials for CO adsorption and its release for therapeutic purposes.⁴³ In spite of all these studies, the interactions of different gases with sulphur-containing linkers have never been explored before in MOF materials.

NOTT-401, reported by Champness and Schröder⁴⁴ crystallises in the tetragonal space group $I4_1/amd$. This Sc(III) MOF material is based on a binuclear [Sc₂(μ_2 -OH)] building block and 2,5-thiophenedicarboxylate (Fig. 1a). The Sc(III) metal centre shows an octahedral coordination environment connected by two adjacent μ_2 -OH groups and four different 2,5-thiophenecarboxylate O-donors (Fig. 1b). Precisely, the functionality of NOTT-401 is provided by the hydroxo functional groups (μ_2 -OH) and the thiophene group (sulphur central atom from the carboxylate ligand). NOTT-401 shows window channels of approximately 6.3 Å (Fig. 1c). This MOF material has previously

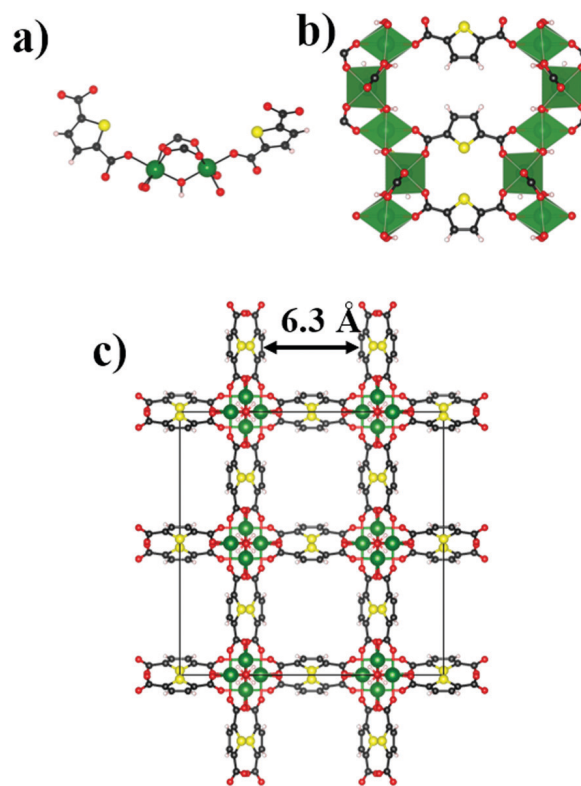


Fig. 1 Crystal structure of NOTT-401: (a) view of the coordination at Sc(III) in NOTT-401, showing [TDA]²⁻ and the μ_2 -OH group; (b) Sc nodes linked by thiophene linkers, view from a-axis and (c) c-axis view of the unit cell, indicating the pore diameter. Colour code: green: Sc, black: C, red: O, yellow: S, white: H. Images produced with VESTA⁴⁸ using data from ref. 44.

been investigated for the capture of CH₄,⁴⁵ CO₂,⁴⁵ and H₂O.^{46,47} Although interesting results were found for the capture of these molecules within NOTT-401, a detailed study on the interactions between the functional groups of this MOF material and the guest molecules was not investigated.

In this investigation we study the fundamental noncovalent interactions between the functional groups of NOTT-401 and SO₂ or CO, in order to envisage the role of the sulphur atom (from the carboxylate ligand) in combination with the μ_2 -OH functional group, and to understand the adsorption mechanism of these gases. Density Functional Theory (DFT) periodic calculations coupled to *in situ* DRIFTS carbon monoxide adsorption experiments were used to achieve this theoretical-experimental study. Additional Density Functional Theory (DFT) periodic calculations were used to describe different interactions between SO₂ and NOTT-401 in order to determine the most favoured adsorption sites. To the best of our knowledge, this investigation represents the first case where a CO adsorption mechanism is revealed and adsorption sites of SO₂ within a thiophene-based MOF material is determined.

Results and discussion

Experimental section

NOTT-401 was synthesized and activated according to a previously reported procedure (ESI[†]).⁴⁴ Powder X-ray diffraction (PXRD,

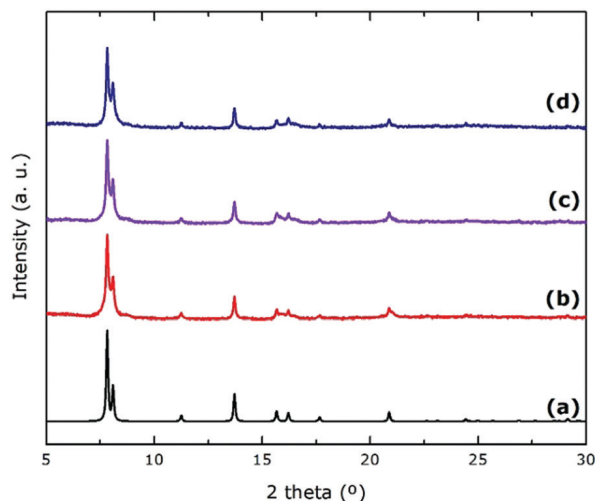


Fig. 2 PXRD patterns of NOTT-401 samples: (a) simulated, (b) as-synthesized (c) after SO_2 adsorption-desorption experiment and (d) after 50 SO_2 sorption cycles.

shown in Fig. 2) and thermogravimetric analysis (TGA) confirmed the phase purity of NOTT-401 (Fig. S1, ESI[†]). Acetone-exchanged samples of NOTT-401 were fully activated (see ESI[†], Experimental details), and a N_2 isotherm at 77 K demonstrated a BET surface area of $1502 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ with a pore volume of $0.66 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Fig. S2, ESI[†]).

SO_2 adsorption

SO_2 adsorption isotherms using a Dynamic Gravimetric Gas/Vapour Sorption Analyser, DVS vacuum (Surface Measurement Systems Ltd), were performed from 0 to 1 bar at 298 K on an activated sample (see ESI[†]) of NOTT-401. Fig. 3 exhibits the subsequent isotherm that was observed, which shows a rapid linear SO_2 uptake from 0.00 to 0.08 bar with a total uptake of approximately 4.0 mmol g^{-1} (see the inset of Fig. 3). From 0.08 to 0.3 bar the SO_2 adsorption isotherm confirmed a slower

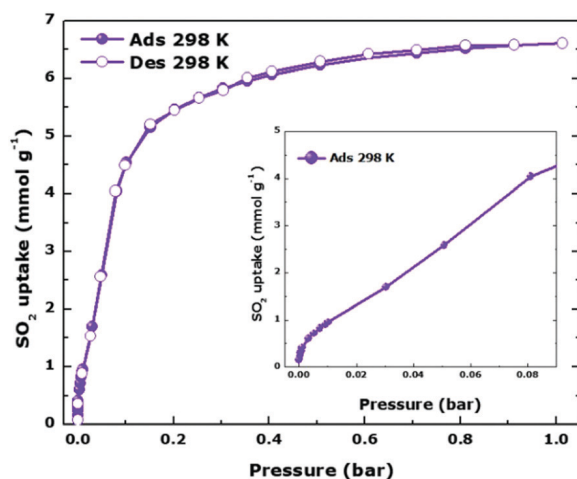


Fig. 3 Experimental SO_2 adsorption-desorption isotherm at 298 K for fully activated NOTT-401. Filled violet circles = adsorption, open violet circles = desorption.

uptake with a total amount of 5.8 mmol g^{-1} . Finally, from 0.3 to 1.0 bar (end of the experiment) a SO_2 total uptake of 6.6 mmol g^{-1} was achieved. This SO_2 uptake is comparable to the one previously reported for MFM-300(Al) (7.1 mmol g^{-1}) at 298 K and 1 bar.³² MFM-300(Al), formerly known as NOTT-300, is a chemically stable Al(m)-based MOF material which is also constructed with hydroxo ($\mu_2\text{-OH}$) functional groups. Yang and Schröder³² elegantly demonstrated (by *in situ* synchrotron single-crystal X-ray diffraction) the binding domains for adsorbed SO_2 , within MFM-300(Al), at the $\mu_2\text{-OH}$ functional groups. We can hypothesize in the case of NOTT-401, that a similar behaviour, influenced by the presence of thiophene moieties, should govern the SO_2 adsorption process. To corroborate our hypothesis and to determine preferential SO_2 adsorption sites within NOTT-401, experimental studies using DRIFT spectroscopy upon the adsorption of SO_2 are necessary. However, due to the high toxicity of SO_2 and very harsh conditions for the DRIFT equipment (SO_2 is highly corrosive), these experiments are extremely challenging, and it was not possible to carry them out.

The structure stability of NOTT-401 after the SO_2 adsorption experiment was confirmed by PXRD (*vide supra* Fig. 2). Additionally, a N_2 adsorption at 77 K showed that the porosity was not altered (BET area $1487 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, see, ESI[†] Fig. S3). To quantify the host-guest interactions between SO_2 and NOTT-401, the isosteric heat of adsorption (ΔH) was calculated for SO_2 at low coverage for fully activated NOTT-401 (estimated by averaging the heats of adsorption of three different combinations of two isotherms at 298, 303 and 308 K to a Clausius-Clapeyron equation, see, ESI[†] Fig. S5). Thus, the resulting $\Delta H = -44.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, for SO_2 , is associated with relatively weak interactions,⁴⁹ allowing the reactivation of the material under simple conditions (*i.e.*, under working vacuum for 30 min at 298 K) for cycling experiments. Furthermore, even though the heat of adsorption demonstrated highly comparable to the hydroxo functionalized MFM-300(Sc) material ($-36.2 \text{ kJ mol}^{-1}$),⁵⁰ it cannot differentiate by itself from specific interactions between SO_2 and the framework.

Cycling SO_2 experiments at 298 K and 1 bar were performed in order to evaluate the stability of the SO_2 adsorption and the regeneration-capacity of NOTT-401 (see ESI[†] Fig. S6). Outstandingly, the SO_2 capture capacity remained constant during 50 adsorption-desorption cycles ($6.61 \pm 0.15 \text{ mmol g}^{-1}$). PXRD analyses of NOTT-401 after 50 adsorption/desorption cycles corroborated the retention of the crystal structure (*vide supra* Fig. 2), while a N_2 adsorption at 77 K verified that the porosity was not changed (BET area $1506 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (see ESI[†] Fig. S4).

CO adsorption

Then, we investigated the CO capture properties of NOTT-401 by performing a kinetic and isothermal CO experiment (with a CO flow of 60 mL min^{-1} ; CO (5%) in He) on an activated (453 K for 2 h under a flow of dry N_2) sample of NOTT-401. Fig. 4 (left) shows the CO adsorption (at 298 K), where from the beginning of the experiment to approximately 5 min the CO uptake rapidly reached a value of approximately 2.22 mmol g^{-1} . From 5 to 10 min (end of the experiment) the CO uptake increased to 2.24 mmol g^{-1} ,

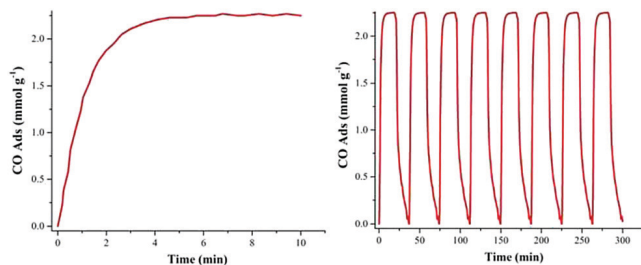


Fig. 4 (left) CO kinetic uptake experiment for NOTT-401 at 298 K with a CO flow 60 mL min^{-1} ; CO (5%) in He; (right) CO uptake cycles (adsorption-desorption) at 298 K for NOTT-401.

which corresponds to around nine CO molecules present in the unit cell (see ESI†). This CO uptake is almost half to that of MOF materials with open metal sites such as MOF-74(Mg) (CO uptake of 4.4 mmol g^{-1}).⁵¹ A 2.24 mmol g^{-1} capture may seem superior to the 0.8 mmol g^{-1} captured by ScBDC at 50 bar and 304 K⁵² and is similar to the 2.88 mmol g^{-1} captured by 40 CuCl@MIL-101(Cr) reported by Kim and co-workers⁴⁰ at 298 K and up to 1 bar, however these results are not comparable as their experiments are static while ours is a dynamic experiment. In this sense, dynamic experiments of CO adsorption on Ni-MOF-74 impregnated with Cu(I) resulted in 4.49 mmol g^{-1} . Nevertheless, this material presents some drawbacks such as an additional step of impregnating the Ni-MOF-74 material with Cu salt followed by a costly activation process (Cu reduction under He flow at 523 K).⁴¹

As we are seeking to develop materials that can be reused, we explored the cyclability of NOTT-401 on the adsorption of CO (Fig. 4, right). As NOTT-401 does not have open metal sites and considering previous works,^{52,53} relatively weak interactions between the adsorbate and the framework were expected. Thus, each cycle comprises an adsorption step with a CO flow 60 mL min^{-1} (CO 5% in He) for 25 minutes, followed by a desorption step (20 minutes), which was carried out using a flow of N_2 (100 sccm) at room temperature. There was no physical manipulation of the sample nor exposure to air between the cycles. These cycles showed that NOTT-401 did not lose its CO capture capacity (2.24 mmol g^{-1}) after 8 cycles. This, in turn, might be positive for the use of NOTT-401 for capturing and releasing CO. However, release conditions linked to the specific application must be explored and optimised.

IR spectra

Fig. 5 shows the IR spectra (at 298 K) in the O–H stretching region ($3800\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$); the figure includes the spectrum of the activated NOTT-401 sample (see ESI†) before CO adsorption taken at room temperature (spectrum at 0.00 bar) and under different CO pressures (spectra from 0.06 to 0.30 bar, see Fig. 5). The single OH absorption band at 3675 cm^{-1} is attributed to the hydroxo ($\mu_2\text{-OH}$) functional groups. Low amounts of adsorbed CO (spectra at 0.06 bar and 0.12 bar) causes a slight shift of this band to 3683 cm^{-1} suggesting a weak interaction between CO and $\mu_2\text{-OH}$, this would correspond to few CO molecules in the unit cell, *e.g.* one or two, where the interaction between them is unlikely and the main

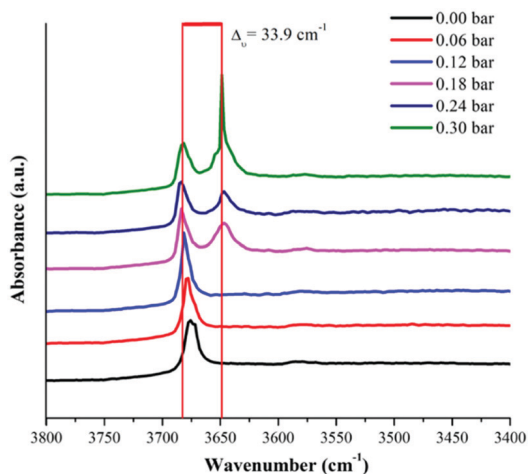


Fig. 5 DRIFT spectra of fully activated NOTT-401. Spectra were collected at different CO pressures (from 0 to 0.3 bar), in the region between 3800 and 3400 cm^{-1} . See also Fig. S7 (ESI†).

contribution to the IR spectra is due to the interaction between CO and $\mu_2\text{-OH}$. In fact, the shift of this band to higher wavenumbers suggests a weak dipolar interaction between CO and OH with formal H-bonding. At a CO concentration as high as 0.18 bar, and up to 0.30 bar, the interaction between CO and $\mu_2\text{-OH}$ causes the formation of an absorption band at 3646 cm^{-1} coupled with an intensity decrease of the characteristic 3683 cm^{-1} band (see Fig. 5). This feature is in good agreement with H-bonding interactions. However, the observed shift of the O–H stretching band, a measure of the strength of H-bonding, is approximately 34 cm^{-1} , which is considerably smaller than those observed for other $\text{CO} \cdots \text{OH}$ interactions in different materials such as silica and alumina.^{62,63} These results suggest that the hydrogen bonds between CO and NOTT-401 are relatively weak corroborating the easy regeneration of the material (desorption of CO) by simply switching to N_2 (see Fig. 5, right). Moreover, the increasing intensity of the 3646 cm^{-1} band when the CO pressure is increased corresponds to a higher number of $\mu_2\text{-OH}$ sites occupied by CO molecules, that is, more CO molecules per unit cell.

In addition, when the CO pressure increased up to 0.18 bar, and higher, this induces the appearance of two absorption bands in the ν_{CO} region at 2149 cm^{-1} and a shoulder at 2130 cm^{-1} (see ESI† Fig. S7). The bands observed in ν_{CO} region are in good agreement with the H bonding formation discussed for ν_{CO} region.

Theoretical section

Up to this point we have showed the SO_2 capture with high SO_2 cyclability (50 cycles), and a remarkable chemical stability towards dry SO_2 , as well as the CO capture (2.2 mmol g^{-1}) and the cyclability of it (complete CO desorption) by NOTT-401. However, it is of critical importance to understand the intermolecular interactions that govern the adsorption process within NOTT-401.

Recently, our research group investigated the preferential CO adsorption sites for a hydroxo functional material entitled

InOF-1⁵⁴ based on a periodic Density Functional Theory (DFT) analysis and experimental results (*in situ* DRIFTS). Although NOTT-401 presents similar μ_2 -OH functional groups than InOF-1, we hypothesise that sulphur atoms from 2,5-thiophenecarboxylate linkers may also play a relevant role in the CO capture, as favourable intermolecular interactions between sulphur from heterocycles and oxygen atoms from neighbouring molecules that have been reported.^{55–57} In order to corroborate our hypothesis, we performed (i) Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) spectroscopy experiments (see previous section) and (ii) theoretical analysis based on the electron density by solving the Kohn–Sham equations through the B3LYP-D*/POB-TZVP^{58,59} method using the CRYSTAL14 code.⁶⁰ We consider that this methodology is adequate for this system since dispersion energy contributions are optimized for periodic systems. Numerical details, cell parameters and atomic positions are reported in the ESI.† DFT periodic calculations coupled to DRIFT spectroscopy experiments upon the adsorption of CO (*vide infra*) on NOTT-401 were used to validate our theoretical approach. Once our theoretical approach for CO was validated, we performed DFT periodic calculations of SO₂ adsorbed on NOTT-401 to determine preferential adsorption sites. Although CO is chemically different to SO₂, both molecules exhibit a dipole moment, which is the property for correlating these molecules. Additionally, we decided to use CO as the guest molecule within the pores of NOTT-401 since we recently managed to established a good degree of correlation (SO₂ preferential adsorption sites identified by CO molecules) for the material entitled MIL-101(Cr)-4F(1%).⁶¹ Thus, CO offers an extraordinary alternative to investigate SO₂ preferential adsorption sites within MOF materials avoiding the complexity, difficulty and high risk of manipulating SO₂ in different characterisation equipments (*e.g.*, DRIFT spectrometers).

To obtain the theoretical prediction of the IR spectra for the NOTT-401···CO system, we first analysed the Molecular Electrostatic Potential (MEP) for NOTT-401. This is presented in Fig. 6.

Characterization of the atomic interactions

From Fig. 6 it is evident that the hydrogen atom attached to the OH group provides a positive zone of the MEP. Thus, we induced some contacts of the CO with this atom by trying

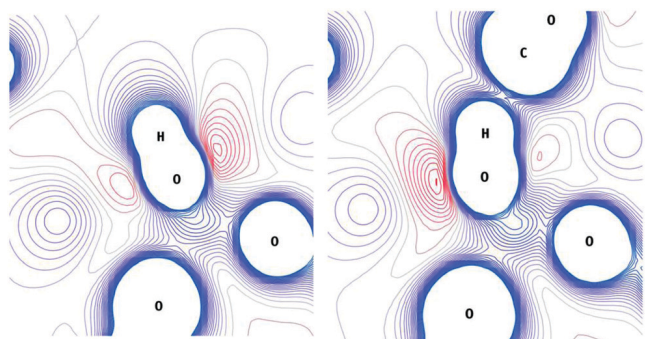


Fig. 6 Structure of the NOTT-401···CO system. Molecular electrostatic potential of NOTT-401 MOF (left), and NOTT-401···CO system (right). Negative values in red and positive values in blue, from -0.05 to 0.05 atomic units.

several orientations of CO. This figure shows important changes on the MEP when the CO is immersed in the NOTT-401. Negative values of the MEP (red lines) induced by the oxygen atom of the μ_2 -OH group (see left figure) are modified when the CO is interacting. Negative zones of the MEP are reduced on the right side of the μ_2 -OH group.

Two of the most stable spatial configurations are presented in Fig. 7. For both structures all atomic positions and the unit cell were relaxed. In Fig. 7, the interactions were characterised using the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) approach,⁶⁴ where the electron density is used to determine possible interactions between atoms. QTAIM is implemented under the graphics processing units for atoms and molecules (GPUAM) project.^{65,66} QTAIM predicts six different interactions for I, and four interactions for II, all of them are depicted in Fig. 7 with blue colour. In this analysis, we did not find possible interactions between CO and thiophene groups. It is worth noting that some interactions are weak and for this reason

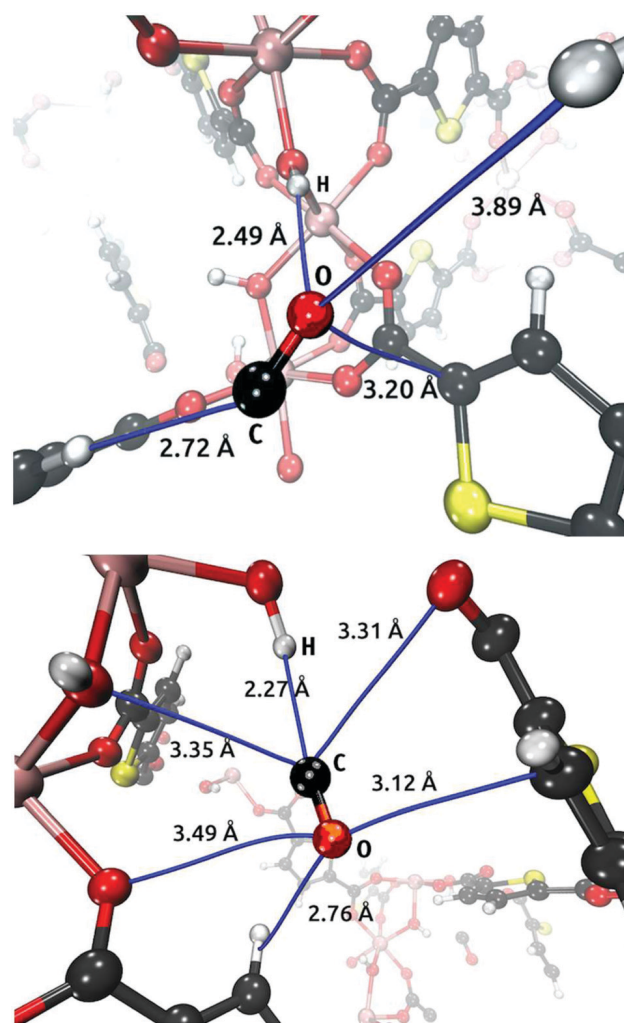


Fig. 7 Structures of NOTT-401 with one CO molecule oriented in two different directions. Structure I (bottom) with 6 non-covalent interactions and structure II (top) with 4 interactions. Colour code: Sc: pink, oxygen: red, carbon: black, hydrogen: white, and sulphur: yellow. Bond paths predicted by QTAIM are depicted in blue.

some bond paths are not straight lines. However, bond lengths discussed in this article represent Euclidean distances between two centres. For structure **I**, the hydrogen bond O–H...C exhibits a H...C distance of 2.27 Å and its angle is 154.1°; for structure **II**, the hydrogen bond O–H...O has a H...O distance of 2.49 Å and an angle of 168.1°. Structure **I** presents the lowest energy and the energy difference between these two structures (Fig. 5) is 3.3 kcal mol⁻¹. This small energy difference is at the limit of the calculations, and therefore it is not possible to conclude that one structure is more stable than the other. It can be expected that both structures would be present at experimental conditions. Thus, we performed the theoretical IR analysis of these two structures. For this purpose, sulphur, scandium, some oxygen, and carbon atoms were fixed since it avoids a huge computational time. Naturally, the CO and its neighbouring atoms were active to compute the IR (see ESI† for details).

IR spectra and CO adsorption energies

The corresponding IR of structures **I** and **II**, related to the CO signal, are reported in ESI,† (Fig. S8 and S9). Since it is expected that these two structures are present at experimental conditions, we include a combination of both spectra in Fig. 8. Experimental (Fig. 5) and theoretical spectra of Fig. 8 are in good agreement. NOTT-401 presents one signal, which indicates that the eight OH groups in the unit cell of NOTT-401 are equivalent. Our calculations predict changes of the equivalence between the OH groups when the CO molecule is within NOTT-401. We do visualize the normal modes of the signals at 3857 and 3835 cm⁻¹ (3675 cm⁻¹ of the experiment). These normal modes correspond to the stretching of OH, which is not interacting with CO. Additionally, we do observe the normal mode at 3857 cm⁻¹. This vibration is related to the OH that is distant from the CO. Finally, the signal at 3835 cm⁻¹ corresponds to OH groups close to the CO but without a direct interaction. These two signals are similar to that found in the experiment for NOTT-401 (3675 cm⁻¹). The signal at 3851 cm⁻¹ (3683 cm⁻¹ of the experiment) corresponds to the stretching of the OH interacting through one hydrogen bond with the oxygen atom of the CO. The signal at 3775 cm⁻¹ (3646 cm⁻¹ of the experiment) corresponds to the stretching of the OH interacting

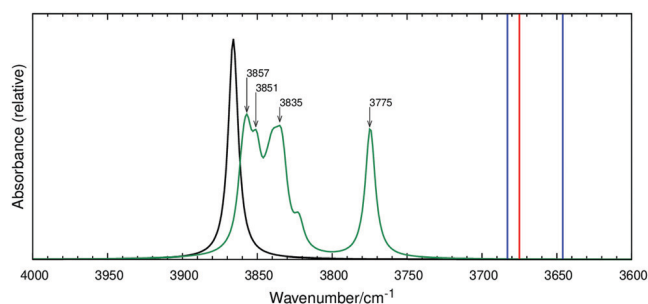


Fig. 8 Theoretical IR spectra of NOTT-401. Fully activated NOTT-401 (black), NOTT-401 with one CO molecule within the unit cell (green line). Vertical lines correspond to experimental signals: Red for 0.0 bar and blue for 0.3 bar. See also Fig. S8 and S9 (ESI†).

through one hydrogen bond with the carbon atom from the CO molecule. We can determine that the theoretical IR spectrum successfully represents the environment of each OH group. Moreover, it is possible to conclude that CO interacts with the OH of NOTT-401 either by O or by C atoms.

The CO adsorption energies are estimated for structures **I** and **II**. For structure **I**, the binding energy is -10.0 kcal mol⁻¹ and for structure **II** it is -6.6 kcal mol⁻¹. Both interaction energies are negative and, therefore, the CO absorption process is exothermic. However, we expect a reduction in these values due to thermal effects. Unfortunately, entropic terms are difficult to estimate. A full frequency analysis is necessary for the entire structure, but the size of the unit cell makes this calculation

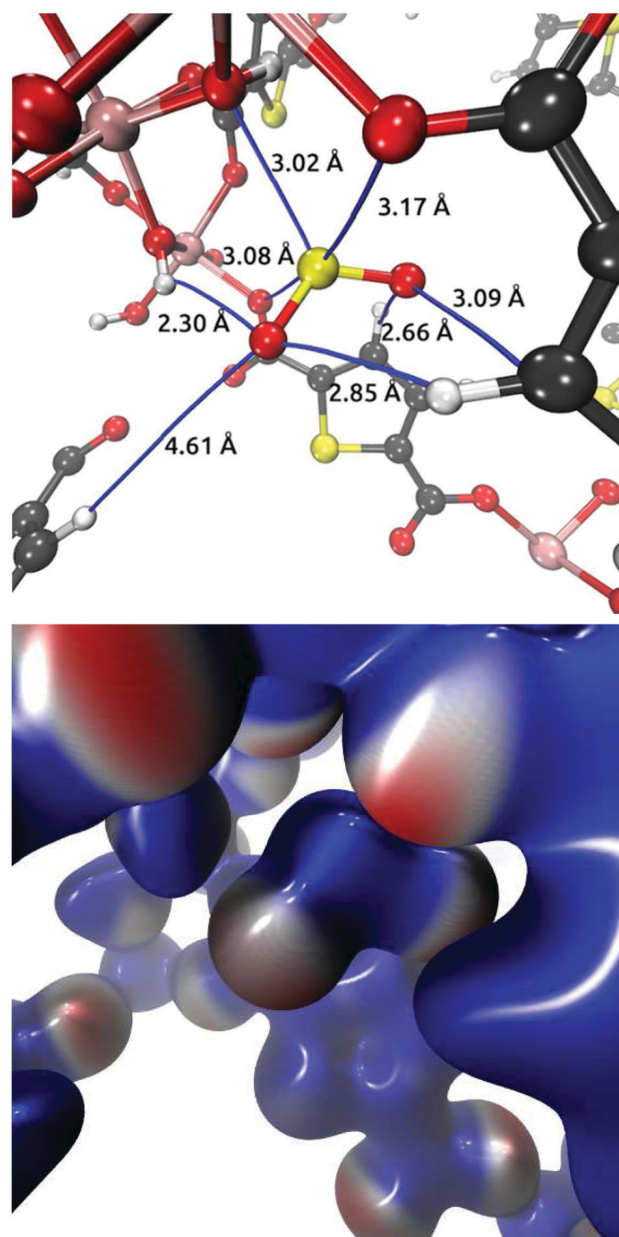


Fig. 9 Structure of NOTT-401...SO₂ complex. Bond paths are depicted in blue (top) and MEP corresponding to NOTT-401...SO₂ complex (bottom). Colour code described in Fig. 7.

impossible at the moment. From these results, the conclusion we have is that there is a weak interaction of CO with the MOF.

Preferential SO₂ adsorption sites

Afterwards, we performed DFT periodic calculations of SO₂ adsorbed on NOTT-401 to determine preferential adsorption sites (details of the procedure are in ESI[†]). The electronic structure of NOTT-401 ··· SO₂ was obtained from fully geometry optimisation by using the NOTT-401 ··· CO arrangement as initial geometry. Additional orientations of the SO₂ within the NOTT-401 were tested but they induced numerical problems in the iteration process. It is worth to note that aligning the dipolar moment of the SO₂ in the same way to the CO there are no numerical problems, and the optimization process is smooth. The obtained structure is depicted in Fig. 9 and reported in ESI[†]. QTAIM approach predicts eight interactions; three of them are between oxygen atoms and SO₂. Thus, the sulphur atom from the SO₂ molecule is interacting with three oxygen atoms provided by NOTT-401. In addition, this molecule forms two different hydrogen bonds (O–H ··· O and C–H ··· O). The oxygen atoms of SO₂ are acceptors of the O–H ··· O and C–H ··· O hydrogen bonds. Additionally, the sulphur atom of the SO₂ molecule is interacting with oxygen atoms from NOTT-401 and the MEP indicates that this atom has a positive charge. The interactions presented in Fig. 9 are expected due to the electronegativity of S and O (oxygen is more electronegative than S), which is corroborated with the MEP presented in the same figure. With these results, it is possible to confirm that the preferential sites for adsorbed SO₂ within NOTT-401 are at the μ₂-OH functional groups. Sulphur atoms from 2,5-thiophenecarboxylate linkers do not play a relevant role in the SO₂, but there are favourable intermolecular interactions between sulphur and oxygen atoms of NOTT-401. The interaction energy between NOTT-401 and SO₂ is of –25.0 kcal mol^{–1}. Naturally, this interaction energy will be reduced if thermal effects are considered in a frequency analysis, which is a challenge for these systems. Thus, from a theoretical point of view we expect small absorption energies for NOTT-401 and SO₂, but slightly bigger to those observed for CO in NOTT-401.

Conclusions

NOTT-401 was found to be an interesting and chemically stable SO₂ and CO capture material with a remarkably high cyclability and a facile regeneration at room temperature for both gases. CO *in situ* DRIFT spectroscopy in NOTT-401, revealed the preferential adsorption sites of NOTT-401. DFT calculations and QTAIM not only corroborated our experimental IR findings (CO preferential adsorption sites), but also provided a more detailed identification of the CO interactions inside the channels of NOTT-401. Finally, the precise localisation of the CO molecules within NOTT-401 guided us to propose, by the QTAIM approach, the most relevant interactions of SO₂ inside NOTT-401. These are primarily driven by the OH group and they are not assisted by the thiophene functionality of NOTT-401.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors thank Dr A. Tejada-Cruz (powder X-ray; IIM-UNAM), PAPIIT UNAM (IN202820), Mexico for financial support. U. Winnberg and G. Ibarra-Winnberg for scientific input. We thank to the Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo at the Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa for access to their computer facilities. Miztli HP Cluster 3000 supercomputer (LANCAD-UNAM-DGTIC-141). P. A. S. C., M. R. A. and J. G. thank CONACyT México for PhD grants 498302 and 567379, and project FC-2016/2412, respectively.

References

- Z. Klimont, S. J. Smith and J. Cofala, The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000–2011 emissions, *Environ. Res. Lett.*, 2013, **8**, 014003.
- M. Matoano and R. Diab, Health Risk Assessment for Sulfur Dioxide Pollution in South Durban, South Africa, *Arch. Environ. Health*, 2003, **58**, 763–770.
- P. Amoatey, H. Omidvarborna, M. S. Baawain and A. Al-Mamun, Emissions and exposure assessments of SOX, NOX, PM10/2.5 and trace metals from oil industries: A review study (2000–2018), *Process Saf. Environ. Prot.*, 2019, **123**, 215–228.
- J. Schwartz and D. W. Dockery, Increased Mortality in Philadelphia Associated with Daily Air Pollution Concentrations, *Am. Rev. Respir. Dis.*, 1992, **145**, 600–604.
- R. K. Srivastava, W. Jozewicz and J. Srivastava, Flue Gas Desulfurization: The State of the Art, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 2001, **51**, 1676–1688.
- J.-Y. Lee, T. C. Keener and Y. J. Yang, Potential Flue Gas Impurities in Carbon Dioxide Streams Separated from Coal-Fired Power Plants, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 2009, **59**, 725–732.
- K. Westberg, N. Cohen and K. W. Wilson, Carbon Monoxide: Its Role in Photochemical Smog Formation, *Science*, 1971, **171**, 1013–1015.
- J. Calvert, K. Demerjian and J. A. Kerr, The Effect of Carbon Monoxide on the Chemistry of Photochemical Smog Systems, *Environ. Lett.*, 1973, **4**, 281–295.
- L. S. Jaffe, Sources, characteristics and fate of atmospheric carbon monoxide, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1970, **174**, 76–88.
- L. D. Prockop and R. I. Chichkova, Carbon monoxide intoxication: An updated review, *J. Neurol. Sci.*, 2007, **262**, 122–130.
- R. F. Coburn, Mechanisms of carbon monoxide toxicity, *Prev. Med.*, 1979, **8**, 310–322.
- A. Ernst and J. D. Zibrak, Carbon Monoxide Poisoning, *N. Engl. J. Med.*, 1998, **339**, 1603–1608.
- National Air Pollution Control Administration, Air quality criteria for carbon monoxide, National Air Pollution Control Administration, Washington, D. C., 1970.

- 14 A. Verma, D. Hirsch, C. Glatt, G. Ronnett and S. Snyder, Carbon monoxide: a putative neural messenger, *Science*, 1993, **259**, 381–384.
- 15 L. Wu and R. Wang, Carbon monoxide: endogenous production, physiological functions, and pharmacological applications, *Pharmacol. Rev.*, 2005, **57**, 585–630.
- 16 R. Motterlini and L. E. Otterbein, The therapeutic potential of carbon monoxide, *Nat. Rev. Drug Discovery*, 2010, **9**, 728–743.
- 17 S. E. Iyuke, A. B. Mohamad, W. R. Daud, A. A. Kadhum, Z. Fisal and A. M. Shariff, Removal of CO from process gas with Sn-activated carbon in pressure swing adsorption, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2000, **75**, 803–811.
- 18 H. Tamon, K. Kitamura and M. Okazaki, Adsorption of carbon monoxide on activated carbon impregnated with metal halide, *AIChE J.*, 1996, **42**, 422–430.
- 19 C. Xue, W. Hao, W. Cheng, J. Ma and R. Li, Effects of pore size distribution of activated carbon (AC) on CuCl dispersion and CO adsorption for CuCl/AC adsorbent, *Chem. Eng. J.*, 2019, **375**, 122049.
- 20 I. Matito-Martos, A. Martin-Calvo, J. J. Gutiérrez-Sevillano, M. Haranczyk, M. Doblare, J. B. Parra, C. O. Ania and S. Calero, Zeolite screening for the separation of gas mixtures containing SO₂, CO₂ and CO, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 19884.
- 21 J. Perez-Carbajo, I. Matito-Martos, S. R. G. Balestra, M. N. Tsampas, M. C. M. van de Sanden, J. A. Delgado, V. I. Águeda, P. J. Merklings and S. Calero, Zeolites for CO₂-CO-O₂ Separation to Obtain CO₂-Neutral Fuels, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 20512–20520.
- 22 B. E. Alver, M. Sakizci and E. Yörükoğullari, Adsorption of Sulphur Dioxide Using Natural and Modified Gördes Clinoptilolites, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2011, **29**, 413–422.
- 23 B. E. Alver, A comparative adsorption study of C₂H₄ and SO₂ on clinoptilolite-rich tuff: effect of acid treatment, *J. Hazard. Mater.*, 2013, **262**, 627–633.
- 24 A. J. Hernández-Maldonado, R. T. Yang, D. Chinn and C. L. Munson, Partially Calcined Gismondine Type Silicoaluminophosphate SAPO-43: Isopropylamine Elimination and Separation of Carbon Dioxide, Hydrogen Sulfide, and Water, *Langmuir*, 2003, **19**, 2193–2200.
- 25 H. Kim, M. Sohail, K. Yim, Y. C. Park, D. H. Chun, H. J. Kim, S. O. Han and J.-H. Moon, Effective CO₂ and CO Separation Using [M₂(DOBDC)] (M = Mg, Co, Ni) with Unsaturated Metal Sites and Excavation of Their Adsorption Sites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 7014–7021.
- 26 E. Barea, C. Montoro and J. A. R. Navarro, Toxic gas removal-metal-organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5419–5430.
- 27 H. Wang, W. P. Lustig and J. Li, Sensing and capture of toxic and hazardous gases and vapors by metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 4729–4756.
- 28 A. J. Rieth, A. M. Wright and M. Dinca, Kinetic stability of metal-organic frameworks for corrosive and coordinating gas capture, *Nat. Rev. Mater.*, 2019, **4**, 708–725.
- 29 S. Han, Y. Huang, T. Watanabe, S. Nair, K. S. Walton, D. S. Sholl and J. C. Meredith, MOF stability and gas adsorption as a function of exposure to water, humid air, SO₂, and NO₂, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **173**, 86–91.
- 30 S. Glomb, D. Woschko, G. Makhlofi and C. Janiak, Metal-Organic Frameworks with Internal Urea-Functionalized Dicarboxylate Linkers for SO₂ and NH₃ Adsorption, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 37419–37434.
- 31 P. Brandt, A. Nuhnen, M. Lange, J. Moellmer, O. Weingart and C. Janiak, Metal-Organic Frameworks with Potential Application for SO₂ Separation and Flue Gas Desulfurization, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 17350–17358.
- 32 S. Yang, J. Sun, A. J. Ramirez-Cuesta, S. K. Callear, W. I. F. David, D. P. Anderson, R. Newby, A. J. Blake, J. E. Parker, C. C. Tang and M. Schröder, Selectivity and direct visualization of carbon dioxide and sulfur dioxide in a decorated porous host, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 887–894.
- 33 M. Savage, Y. Cheng, T. L. Easun, J. E. Eyley, S. P. Argent, M. R. Warren, W. Lewis, C. Murray, C. C. Tang, M. D. Frogley, G. Cinque, J. Sun, S. Rudić, R. T. Murder, M. J. Benham, A. N. Fitch, A. J. Blake, A. J. Ramirez-Cuesta, S. Yang and M. Schröder, Selective Adsorption of Sulfur Dioxide in a Robust Metal-Organic Framework Material, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 8705–8711.
- 34 J. H. Carter, X. Han, F. Y. Moreau, I. da Silva, A. Nevin, H. G. W. W. Godfrey, C. C. Tang, S. Yang and M. Schröder, Exceptional Adsorption and Binding of Sulfur Dioxide in a Robust Zirconium-Based Metal-Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 15564–15567.
- 35 L. Li, I. Da Silva, D. I. Kolokolov, X. Han, J. Li, G. Smith, Y. Cheng, L. L. Daemen, C. G. Morris, H. G. W. Godfrey, N. M. Jacques, X. Zhang, P. Manuel, M. D. Frogley, C. A. Murray, A. J. Ramirez-Cuesta, G. Cinque, C. C. Tang, A. G. Stepanov, S. Yang and M. Schroder, Post-synthetic modulation of the charge distribution in a metal-organic framework for optimal binding of carbon dioxide and sulfur dioxide, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 1472–1482.
- 36 J. A. Zárate, E. Sánchez-González, D. R. Williams, E. González-Zamora, V. Martis, A. Martínez, J. Balmaseda, G. Maurin and I. A. Ibarra, High and energy-efficient reversible SO₂ uptake by a robust Sc(III)-based MOF, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 15580–15584.
- 37 Y.-X. Li, Y.-N. Ji, M.-M. Jin, S.-C. Qi, S.-S. Li, D.-M. Xue, M. B. Yue, X.-Q. Liu and L.-B. Sun, Controlled Construction of Cu(I) Sites within Confined Spaces via Host-Guest Redox: Highly Efficient Adsorbents for Selective CO Adsorption, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 40044–40053.
- 38 T. U. Yoon, M. J. Kim, A. R. Kim, J. H. Kang, D. Ji and Y. S. Bae, Cu-impregnated metal-organic frameworks for separation and recovery of CO from blast furnace gas, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2020, **87**, 102–109.
- 39 Y. Yin, Z. Wen, L. Shi, Z. Zhang, Z. Yang, C. Xu, H. Sun, S. Wang and A. Yuan, Cuprous/Vanadium Sites on MIL-101 for Selective CO Adsorption from Gas Mixtures with

- Superior Stability, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, 7, 11284–11292.
- 40 T. K. Vo, J. H. Kim, H. T. Kwon and J. Kim, Cost-effective and eco-friendly synthesis of MIL-101(Cr) from waste hexavalent chromium and its application for carbon monoxide separation, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2019, 80, 345–351.
- 41 A. Evans, M. Cummings, D. Decarolis, D. Gianolio, S. Shahid, G. Law, M. Attfield, D. Law and C. Petit, Optimisation of Cu⁺ impregnation of MOF-74 to improve CO/N₂ and CO/CO₂ separations, *RSC Adv.*, 2020, 10, 5152–5162.
- 42 Y. T. A. Wong, T. K. Babcock, S. Chen, B. E. G. Lucier and Y. Huang, CO Guest Interactions in SDB-Based Metal–Organic Frameworks: A Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Investigation, *Langmuir*, 2018, 34, 15640–15649.
- 43 M. Ma, H. Noei, B. Mienert, J. Niesel, E. Bill, M. Muhler, R. A. Fischer, Y. Wang, U. Schatzschneider and N. Metzler-Nolte, Iron Metal–Organic Frameworks MIL-88B and NH₂-MIL-88B for the Loading and Delivery of the Gasotransmitter Carbon Monoxide, *Chem. – Eur. J.*, 2013, 19, 6785–6790.
- 44 I. A. Ibarra, S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, P. J. Rizkallah, H. Nowell, D. R. Allan, N. R. Champness, P. Hubberstey and M. Schröder, Highly porous and robust scandium-based metal–organic frameworks for hydrogen storage, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 8304.
- 45 I. A. Ibarra, A. Mace, S. Yang, J. Sun, S. Lee, J.-S. Chang, A. Laaksonen, M. Schröder and X. Zou, Adsorption Properties of MFM-400 and MFM-401 with CO₂ and Hydrocarbons: Selectivity Derived from Directed Supramolecular Interactions, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 7219–7228.
- 46 H. A. Lara-García, M. R. Gonzalez, J. H. González-Estefan, P. Sánchez-Camacho, E. Lima and I. A. Ibarra, Removal of CO₂ from CH₄ and CO₂ capture in the presence of H₂O vapour in NOTT-401, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, 2, 442–447.
- 47 E. Sánchez-González, J. R. Álvarez, R. A. Peralta, A. Campos-Reales-Pineda, A. Tejeda-Cruz, E. Lima, J. Balmaseda, E. González-Zamora and I. A. Ibarra, Water Adsorption Properties of NOTT-401 and CO₂ Capture under Humid Conditions, *ACS Omega*, 2016, 1, 305–310.
- 48 K. Momma and F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, 44, 1272–1276.
- 49 E. Martínez-Ahumada, A. López-Olvera, V. Jancik, J. E. Sánchez-Bautista, E. González-Zamora, V. Martis, D. R. Williams and I. A. Ibarra, MOF Materials for the Capture of Highly Toxic H₂S and SO₂, *Organometallics*, 2020, 39, 883–915.
- 50 J. A. Zárate, E. Sánchez-González, D. R. Williams, E. González-Zamora, V. Martis, A. Martínez, J. Balmaseda, G. Maurin and I. A. Ibarra, High and energy-efficient reversible SO₂ uptake by a robust Sc(III)-based MOF, *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 15580–15584.
- 51 E. D. Bloch, M. R. Hudson, J. A. Mason, S. Chavan, V. Crocellà, J. D. Howe, K. Lee, A. L. Dzubak, W. L. Queen, J. M. Zadrozny, S. J. Geier, L.-C. Lin, L. Gagliardi, B. Smit, J. B. Neaton, S. Bordiga, C. M. Brown and J. R. Long, Reversible CO Binding Enables Tunable CO/H₂ and CO/N₂ Separations in Metal–Organic Frameworks with Exposed Divalent Metal Cations, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 10752–10761.
- 52 S. R. Miller, P. A. Wright, T. Devic, C. Serre, G. Férey, P. L. Llewellyn, R. Denoyel, L. Gaberova and Y. Filinchuk, Single crystal X-ray diffraction studies of carbon dioxide and fuel-related gases adsorbed on the small pore scandium terephthalate metal organic framework, Sc₂(O₂CC₆H₄CO₂)₃, *Langmuir*, 2009, 25, 3618–3626.
- 53 J. Duan, M. Higuchi, R. Krishna, T. Kiyonaga, Y. Tsutsumi, Y. Sato, Y. Kubota, M. Takata and S. Kitagawa, High CO₂/N₂/O₂/CO separation in a chemically robust porous coordination polymer with low binding energy, *Chem. Sci.*, 2014, 5, 660–666.
- 54 B. Landeros-Rivera, I. A. Ibarra, M. L. Díaz-Ramírez, R. Vargas, H. A. Lara-García, J. Garza and A. Martínez, A detailed description of the CO molecule adsorbed in InOF-1, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22, 7969–7974.
- 55 F. T. Burling and B. M. Goldstein, Computational studies of nonbonded sulfur-oxygen and selenium-oxygen interactions in the thiazole and selenazole nucleosides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 2313–2320.
- 56 J. S. Murray, P. Lane and P. Politzer, Simultaneous σ -hole and hydrogen bonding by sulfur- and selenium-containing heterocycles, *Int. J. Quantum Chem.*, 2008, 108, 2770–2781.
- 57 X. Zhang, Z. Gong, J. Li and T. Lu, Intermolecular Sulfur···Oxygen Interactions: Theoretical and Statistical Investigations, *J. Chem. Inf. Model.*, 2015, 55, 2138–2153.
- 58 B. Civalleri, C. M. Zicovich-Wilson, L. Valenzano and P. Ugliengo, B3LYP augmented with an empirical dispersion term (B3LYP-D*) as applied to molecular crystals, *CrystEngComm*, 2008, 10, 405–410.
- 59 M. F. Peintinger, D. V. Oliveira and T. Bredow, Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations, *J. Comput. Chem.*, 2013, 34, 451–459.
- 60 R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noël, M. Causà, M. Rérat and B. Kirtman, CRYSTAL14: a program for the ab initio investigation of crystalline solids, *Int. J. Quantum Chem.*, 2014, 114, 1287–1317.
- 61 E. Martínez-Ahumada, M. L. Díaz-Ramírez, H. A. Lara-García, D. R. Williams, V. Martis, V. Jancik, E. Lima and I. A. Ibarra, High and reversible SO₂ capture by a chemically stable Cr(III)-based MOF, *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8, 11515–11520.
- 62 T. P. Beebe, P. Gelin and J. T. Yates, Infrared spectroscopic observations of surface bonding in physical adsorption: The physical adsorption of CO on SiO₂ surfaces, *Surf. Sci.*, 1984, 148, 526–550.
- 63 B. Camarota, P. Ugliengo, E. Garrone, C. O. Arean, M. R. Delgado, S. Inagaki and B. Onida, IR and Computational Characterization of CO Adsorption on a Model Surface, the Phenylene Periodic Mesoporous Organosilica with Crystalline Walls, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 19560–19567.

- 64 R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- 65 R. Hernández-Esparza, S.-M. Mejía-Chica, A. D. Zapata-Escobar, A. Guevara-García, A. Martínez-Melchor, J.-M. Hernández-Pérez, R. Vargas and J. Garza, Grid-based algorithm to search critical points, in the electron density, accelerated by graphics processing units, *J. Comput. Chem.*, 2014, **35**, 2272–2278.
- 66 R. Hernández-Esparza, Á. Vázquez-Mayagoitia, L. Soriano-Agueda, R. Vargas and J. Garza, GPUs as boosters to analyze scalar and vector fields in quantum chemistry, *Int. J. Quantum Chem.*, 2019, **119**, e25671.

4

Electronic structure of systems confined by several spatial restrictions

Juan-José García-Miranda¹, Jorge Garza^{1*}, Ilich A. Ibarra², Ana Martínez², Michael-Adán Martínez-Sánchez¹, Marcos Rivera-Almazo¹, and Rubicelia Vargas^{1*}

¹Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 09340, Iztapalapa, Ciudad de México, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, México

²Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, Circuito Exterior s/n, México

4.1 Introduction

The electronic structure of atoms and molecules confined by spatial restrictions exhibits some characteristics drastically different to those observed for atoms and molecules without spatial restrictions. This conclusion had been verified experimentally and theoretically: in the 90s people found, experimentally, that some alkali metals present electron configurations similar to those of transition metals when these alkali metals were exposed to high pressure. Thus, extreme pressure induced electronic transitions in some metals. Another example where extreme conditions have a crucial impact on the electronic structure of atoms is the plasma. For these situations, some confinement models have been generated to analyse the effects of extreme conditions on the electronic structure of atoms and molecules [1]. Moreover, fullerenes have been used to confine atoms and molecules where the guest system is not submitted to extreme conditions [2]. Recently, metal-organic frameworks (MOFs) appeared in scene as new materials with potential technology applications [3, 4]. Similar to fullerenes, the confinement imposed on molecules embedded in MOFs cannot be associated to extreme conditions and consequently simple potential models are not easy to construct. Evidently, the importance to study confinements effects is crucial in the design of MOFs as trapper agents. In this chapter we do discuss different confinements models and their pertinence on some systems. For this discussion, Hartree-Fock (HF) [5] and Kohn-Sham (KS) [6] methods are central to obtain the corresponding electronic structure.

4.2 Confinement imposed by impenetrable walls

The confinement imposed by impenetrable walls was proposed by Michels et. al. [7]. In this model, one atom is centered in a sphere with a surface of infinite potential. With this restriction the wave-function or the electron density must satisfy the condition

$$\psi(\mathbf{r}) = 0 \text{ for } r \geq r_c, \quad (4.1)$$

*Corresponding Author: R. Vargas; ruvf@xanum.uam.mx. J. Garza; jgo@xanum.uam.mx

Chemical Reactivity in Confined Systems: Theory, Modelling and Applications,
First Edition. Edited by Pratim K. Chattaraj and Debdutta Chakraborty.
© 2021 John Wiley & Sons Ltd. Published 2021 by John Wiley & Sons Ltd.

2 | 4 Electronic structure of systems confined by several spatial restrictions

or

$$\rho(\mathbf{r}) = 0 \text{ for } r \geq r_c, \quad (4.2)$$

where r_c represents the radius of the sphere that imposes the confinement. In this way, Michels et. al. tried to simulate high pressure over the hydrogen atom. It is worth noting that the hydrogen atom represents a workhorse for confinement models, since many characteristics observed for this system are present in many-electron atoms [8–10]. The treatment of this system is straightforward. First, the wave-function is written as $\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\theta, \phi)$ and the radial contribution of the Schrödinger equation must satisfy the equation

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - \frac{1}{r} \right] R(r) = \epsilon R(r). \quad (4.3)$$

In this chapter we do use atomic units (au) such that the charge and the mass of the electron are equal to 1, and the Hartree is the unit for the energy. The solution to this equation is

$$R(r) = Ar^\ell \sum_{i=0}^{\infty} c_i r^i, \quad (4.4)$$

where c_i s have the recurrence relation

$$c_j = -\frac{2(c_{j-1} + \epsilon c_{j-2})}{j(j+2\ell+1)}, \quad (4.5)$$

with $c_1 = -\frac{1}{\ell+1}c_0$ and $c_0 = 1$. To solve this equation, we fix r_c , l , and the number of terms in the sum (we can not use an infinite number of terms in a computer). From here we search the zero values of $R(r_c)$ since they represent the eigenvalues ϵ . By using 30 terms in the sum of Eq. (4.4) we found the graphs presented in Figure 4.1 for several values of ℓ and r_c . From this figure the hydrogen atom confined by impenetrable walls exhibits an important result, which is exhibited by many-electron atoms confined by this kind of spatial restriction: there are crossings between

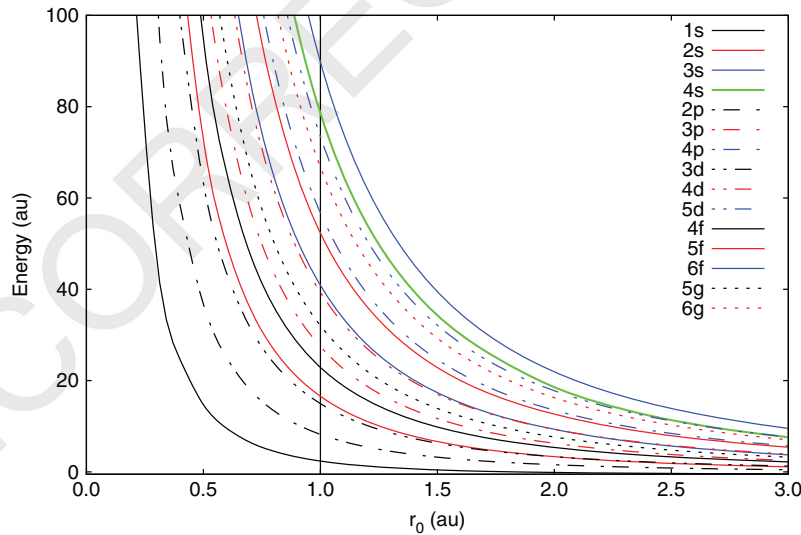


Figure 4.1 Orbital energies for the hydrogen atom confined by impenetrable walls as function of the confinement radius r_c .

4.2 Confinement imposed by impenetrable walls | 3

orbitals with different ℓ . For example, for $r_c = 1.0$ au (vertical line in Figure 4.1) the orbital energy ordering is $1s2p3d2s4f3p5g..$, which is quite different to the ordering showed by the free hydrogen atom where the energy for orbitals with the same principal number is the same for different values of ℓ . Thus, the energy degeneration presented in the hydrogen atom is broken when this system is confined by spatial restrictions.

For many-electron atoms, the solution of HF or KS equations requires new software, since widely used programs for atoms, molecules and solids are unable to take into account the spatial restrictions imposed by equations (4.1) and (4.2). The MEXICA-C code [11, 12] solves HF and KS equations for atoms enclosed by hard walls using a basis set ad-hoc to satisfy the Dirichlet boundary conditions; there are alternative efforts to solve HF and KS equations for atoms confined by impenetrable walls [13–16].

The orbital energy crossing is one effect of hard walls over the electronic structure of many-electron atoms. In particular, such an effect have been observed for alkali and alkaline earth atoms where we have found the $s - d$ transition observed experimentally. Under the KS approach, some alkali and alkaline earth atoms have been confined by hard walls, the corresponding results predict crossing among orbital energies of different principal quantum number and consequently electronic transitions are observed. Some of these results are in agreement with experimental information [17, 18].

For a confinement imposed by rigid walls we expect localization of the electron density when the confinement radius is reduced. This effect has been explored by the Shannon (S) entropy defined in configuration space [19]. For atoms confined by impenetrable walls, the changes of the Shannon entropy, defined as $\Delta S = S_{conf} - S_{free}$, are always negative, indicating that the Shannon entropy is reduced when an atom is under a confinement imposed by rigid walls [20, 21]. It is worth noting that all conclusions delivered by the HF method applied over many-electron atoms confined by hard walls are reached also by the KS method. In fact, some exchange functionals give almost the same description as the HF method [22].

The confinement by impenetrable walls has been also applied over some molecules. However, the solution of HF or KS equations for these systems requires of new codes, as we have mentioned above. Fortunately, the H_2^+ molecule admits the exact solution of the Schrödinger equation [23], and with the exact solution we can build the electron density [24]. From this property, the Shannon entropy in configuration space delivers the same behavior exhibited by atoms confined by hard walls; ΔS is negative when this molecule is confined. Thus, confinements by rigid walls always localize the electron density. However, this molecule has the electron density localized in different regions, which depend on the confinement stages [24]. This property is presented in Figure 4.2 for different confinements, where the bold line corresponds to the free molecule and the dashed line is associated to extreme confinement.

The plot exhibited in Figure 4.2 is not expected since in previous publications (textbooks and papers) the electron density decays exponentially. In this figure we are using a logarithm scale and for this reason the electron density exhibits a linear behavior when this quantity goes to zero and we have a free molecule. The electron density of the free molecule is localized close to the nuclei. When the system is confined, the electron density augmented with maxima values localized at the nuclei. However, there is a confinement where the electron density is constant around the nuclei, and after this point presents a maximum at the middle of the nuclei. One of the consequences of this behavior of the electron density is that the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) [25, 26] fails, since under extreme conditions the QTAIM predicts an attractor in the middle of the nuclei, which apparently is not correct. The high values of kinetic energy are responsible of this effect since under extreme confinements the electron density avoids the surface

4 | 4 Electronic structure of systems confined by several spatial restrictions

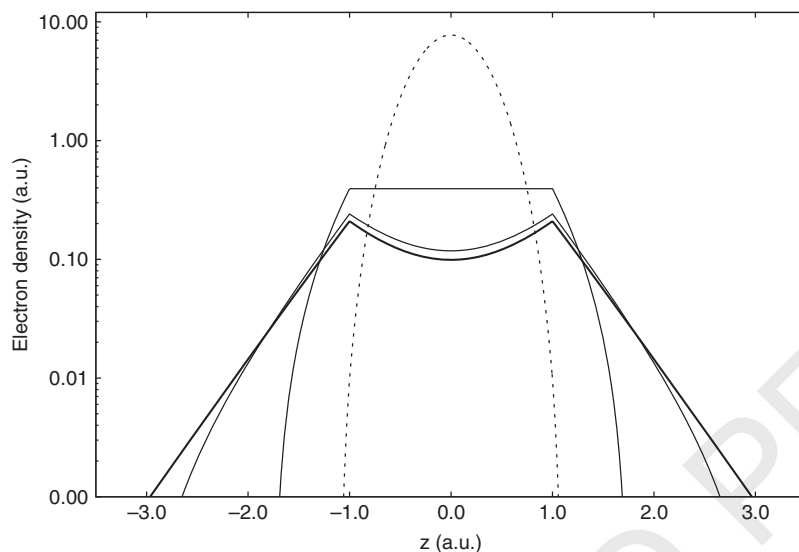


Figure 4.2 Electron density, in logarithm scale, along the internuclear axis (z) of the confined H_2^+ molecule. The bold line corresponds to the free molecule.

of the container and the middle of the molecule is the furthest region of the surface [24]. Although the H_2^+ is a small molecule we think that the main features of the chemical bond under extreme pressure will be preserved for many-electron molecules. For these molecules with many electrons we expect changes on the electron configuration for confinement imposed by impenetrable walls. Currently, there are a few reports of small molecules confined by spatial restrictions. However, the QTAIM has not been applied to investigate such systems. Thus, there are many opportunities to discover new features of the matter under extreme pressure by using a confinement imposed by rigid walls.

4.3 Confinement imposed by soft walls

The confinement imposed by rigid walls gives many interesting features of the electronic structure of atoms and molecules when they are submitted under spatial restrictions. However, this confinement does not allow penetration of the electron density to regions where the confinement is imposed. Let us think of an atom or molecule trapped within a crystal structure. In this case, the electron density of the guest will penetrate to the crystal or will be mixed with the electron density of the crystal. Thus, impenetrable walls are not adequate to simulate this system. For this reason, there are models to take into account soft confinements. In general terms, a confinement potential over an atom can be expressed as

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & 0 \leq r < r_c \\ V_c(r) & r_c \leq r < \infty \end{cases} \quad (4.6)$$

Ley-Koo and Rubinstein proposed [27]

$$V_c(r) = U_0, \quad (4.7)$$

where U_0 represents a constant potential. To solve the Schrödinger equation for the hydrogen atom under this confinement, the radial equation is divided into two regions: I) Inside the cavity, $r < r_c$. II) Outside the cavity, $r > r_c$. For region I, the solution is obtained in the same way to that used for hard walls through Eq. (4.3). For the region II, the radial equation has the form

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V_c(r) \right] R_{\text{ext}}(r) = \xi R_{\text{ext}}(r). \quad (4.8)$$

Martínez-Sánchez et al. found that for different forms of V_c this equation can be transformed to the Kummer's equation [28]

$$\left[x \frac{\partial^2}{\partial x^2} + (b-x) \frac{\partial}{\partial x} - a \right] f(x) = 0, \quad (4.9)$$

where a , b and x depend on the specific form of V_c , and $f(x)$ is represented by a confluent hypergeometric function of the first or second kind. The technique used in this approach has been applied on the hydrogen atom confined by several soft potentials, which is not limited for a constant potential [28].

The hydrogen atom confined by a constant potential shows results different to those found when impenetrable walls are used as spatial restrictions. A possible ionization for small confinement radii is the most important result observed for this spatial restriction [27]. Another example of this behavior is shown in Figure 4.3. The shell structure obtained from the radial distribution function (RDF) corresponding to the free and confined lithium atom is depicted in Figure 4.3. From here we observe that there is a critical confinement radius ($r_c = 2.31$ au) where the external shell disappears. Precisely for this confinement, the energy of the highest occupied atomic orbital is zero. This result has important consequences. For example, for some confinement radii the electron density is delocalized and the Shannon entropy presents important increments, contrary to that observed for confinements imposed by hard walls [29]. Thus, confinements imposed by penetrable walls induce interesting responses on the electronic structure of the hydrogen atom.

Gorecki and Byers-Brown showed that the helium atom confined by a penetrable potential reproduces experimental values of this atom under high pressures. Thus, a penetrable potential is a good representation of some physical situations [30]. In fact, Duarte et al. found that the helium atom in

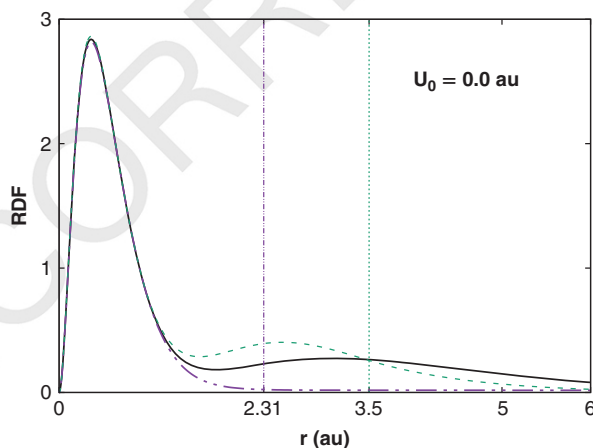


Figure 4.3 Radial distribution function (RDF) of the free lithium atom (solid line) and confined by penetrable walls ($U_0 = 0.0$ au) with $r_c = 3.5$ au (dashed line) and $r_c = 2.31$ au (dot-dot-dashed line).

6 | 4 Electronic structure of systems confined by several spatial restrictions

a crystal structure can be simulated reasonably well by using a finite potential [22]. We must insist that with the potential represented in Eq. (4.7) there are difficulties to solve HF or KS equations and new codes are necessary to study many-electron systems. Rodriguez-Bautista et al. reported one numerical approach to solve the HF equations for atoms confined by a constant potential. In this work, a new basis set was proposed to solve the HF equations [12]. Such a basis set was inspired in the solution obtained by Ley-Koo and Rubinstein for the hydrogen atom. With this new basis set and the MEXICA-C code several many-electron atoms were studied under a confinement imposed by penetrable walls [11]. Several results for impenetrable walls are not found for soft confinements, in agreement with results obtained for the hydrogen atom. For example, for small confinement radii there are critical values where an atom ejects an electron by the action of the confinement. This result has important physical implications since right before the critical radii the electron density is spread over a large region, in particular, over classical forbidden regions. Connected with this result, the Shannon entropy shows a contrary behavior to that observed for impenetrable walls for small confinement radii $\Delta S > 0$. This result indicates that when the electron density is non-localized over particular regions then the corresponding Shannon entropy will be bigger than that observed for the free system [20].

Martínez-Sánchez et al. implemented the new basis set in the MEXICA-C code to solve KS equations [31]. Thus, this computational program has the possibility to solve HF and KS equations for atoms confined by impenetrable or penetrable walls. The study of the KS approach on confined atoms has given insight about the performance of exchange-correlation functionals to describe correctly atoms under these circumstances. For example, the delocalization of the electron density observed for atoms enclosed by soft walls cannot be predicted well by exchange functionals based on the local density approximation (Dirac functional) or on the generalized gradient approximation (Becke88 and PBE). Some problems observed for LDA and GGA are partially solved when a fraction of the exact exchange is included in a exchange functional [22]. Thus, hybrid exchange functionals are necessary to describe reasonably well systems confined by soft walls. This conclusion was obtained by using a set of many-electron atoms, however, this is connected with reports for molecules submitted to high pressures within crystal structures. Therefore the confined atom model can be used as a computational tool to obtain the performance of new exchange functionals.

The next step of this topic is the implementation of the new basis set on correlated methods like coupled cluster, multiconfiguration or configuration interaction to obtain details of the correlation energy in regions where an atom is almost ionized.

4.4 Beyond confinement models

So far we have discussed potentials to simulate spatial restrictions. However, in a real situation atoms or molecules are not engaged by perfect spheres or ellipsoids. Thus, another way to take into account the confinement is by inserting a molecular system within a crystal or inside in a large molecule. In this section we report two examples: a molecule inside the fullerene and a molecule within a MOF.

Let us start with the CH_4 molecule embedded in the C_{60} . In this case we want to observe changes on the CH_4 due to the confinement imposed by the fullerene C_{60} . In Figure 4.4 two possible interactions involved in the $\text{CH}_4@C_{60}$ system are presented. The bond paths obtained through the QTAIM are shown in magenta on the left-hand side. These bond paths indicate that the hydrogen atoms in the CH_4 interact with carbon atoms of the C_{60} , two of these contacts present an electron density at

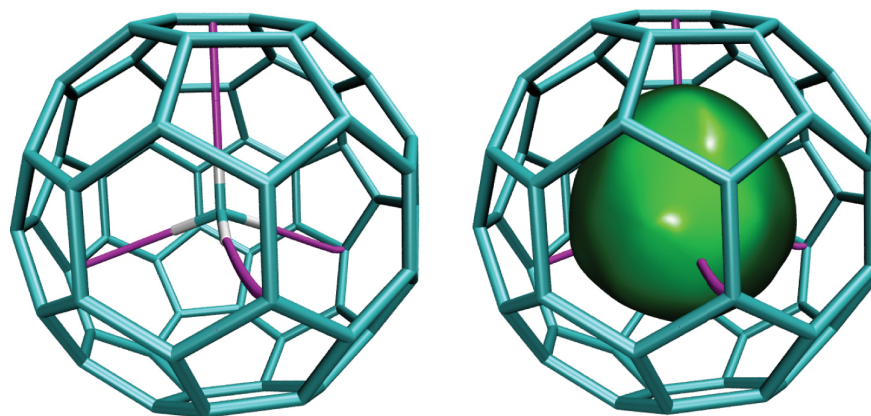


Figure 4.4 Bond paths, in magenta color, between C_{60} and CH_4 (left), and non-covalent interactions index in a green surface (right). Full optimization and QTAIM analysis done by using the PBE0-D3/6-311++G** method. Source: Based on E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, and W. Yang. Revealing non-covalent interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 132:6498–6506, 2010.

the bond critical point (ρ_{BCP}) of 0.1256 au, and the remained two contacts have $\rho_{BCP} = 0.1216$ au. If we compare the C-H bond length in the CH_4 between isolated and within the fullerene, we find a reduction in this property since it goes from 1.09 Å to 1.08 Å. This small decrement in the C-H bond length is reflected in ρ_{BCP} since it goes from 0.272 to 0.277 au. These results indicate that the CH_4 is compressed by the fullerene and the possible contacts with the CH_4 do not stabilize the full system. The right-hand side of Figure 4.4 shows the non-covalent interactions index (NCI) [32]. The color code used in this chapter represents strong attractive interactions in blue color, non-attractive interactions in red and weak attractive interactions in green color. From this figure it is clear that in the $CH_4@C_{60}$ system, weak interactions like van der Waals interactions form the attractive contacts between both fragments. To obtain this figure we subtracted the NCI corresponding to the free C_{60} , for that reason we do not observe isosurfaces in red color.

There are reports where the potential generated by the fullerene is modeled by a shell with small negative values [33–35]. From the discussion presented for the $CH_4@C_{60}$ system, we conclude that such models are well justified since carbon atoms in the fullerene keep their positions with regard to the free system [2]. This is not true when a guest molecule interacts in an important way with the atoms involved in the cavity.

To analyze the second example, a molecule within a MOF, we present in Figure 4.5 the Molecular Electrostatic Potential (MEP) mapped over the electron density of the MOF entitled Mg-CUK-1 [36]. This MOF has been experimentally evaluated for the capture of CO_2 and H_2S molecules. However, it is not clear how these guest molecules interact with the confinement cavity.

From this figure it is evident that this MOF exhibits large cavities with positive and negative regions of the MEP. Thus, we observe several regions where, for example, one H_2S molecule could interact with the cavity. Naturally, this target needs a deeper analysis and that is not discussed in this chapter. Instead for this purpose, we allocate in the center of a cavity three H_2S molecules to explore the effect of the cavity on this trimer. As starting point we centered three molecules with the same structure optimized in the gas phase, forming a triangle, and we relaxed these molecules and the hydrogen atoms were assigned by single crystal X-ray diffraction to the MOF. This procedure was done by using the CRYSTAL v14 code with the B3LYP-D3/POB-TZVP method.

8 | 4 Electronic structure of systems confined by several spatial restrictions

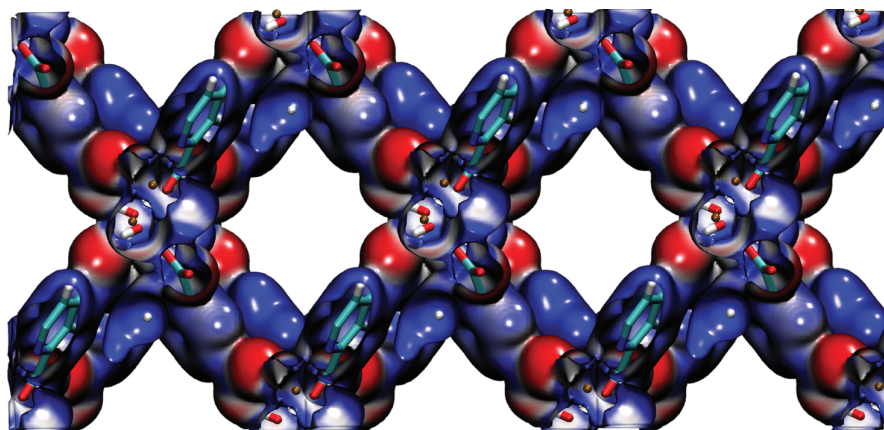


Figure 4.5 Molecular electrostatic potential of the Mg-CUK-1 mapped over the electron density. For this figure the electron density has an isosurface of 0.01 atomic units. Negative values in red and positive in blue. Source: Based on E. Sánchez-González, Paulo G. M. Mileo, M. Sagastuy-Breña, J.-Raziel Alvarez, J.-E. Reynolds, A. Villarreal, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, J. Balmaseda, E. González-Zamora, Guillaume Maurin, S.-M. Humphrey, and I.-A. Ibarra. Highly reversible sorption of H_2S and CO_2 by an environmentally friendly Mg-based MOF. *J. Mater. Chem. A*, 6:16900–16909, 2018.

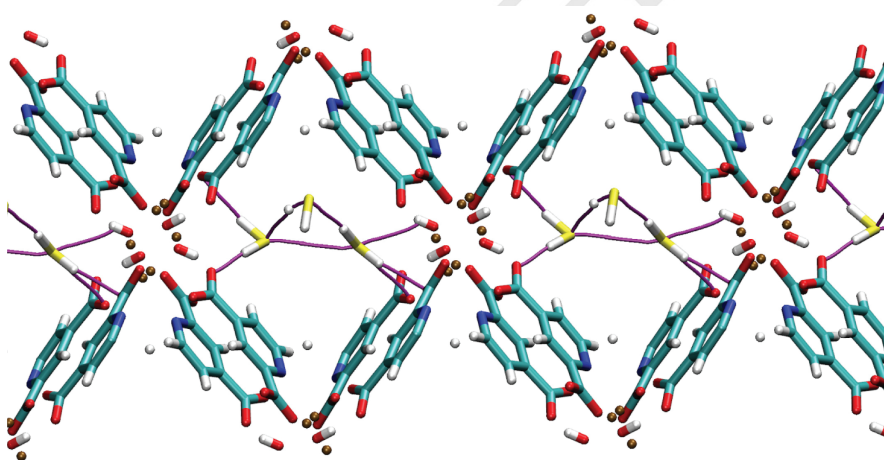


Figure 4.6 Bond paths in magenta involved between the H_2S trimer and the Mg-CUK-1 MOF. Magnesium, oxygen, carbon, nitrogen and hydrogen atoms in brown, red, cyan, blue and white colors, respectively.

After the optimization process, possible interactions between the H_2S trimer and Mg-CUK-1 found by the QTAIM are presented in Figure 4.6.

In this figure we clearly observe the S-H...O, S...S, and S...O interactions. Such interactions are responsible of distortions on the triangle defined by the H_2S trimer, with regard to the free trimer where there are only S...H intermolecular contacts. However, within Mg-CUK-1 the contacts between the H_2S molecules present two S...H contacts and one S...S contact. The S-H...O hydrogen bond distance is changed from 2.784 Å (in the free system) to 2.612 Å and 2.437 Å. It means that the MOF shrinks two hydrogen bonds, and the third one disappears. Obviously, there

are consequences over the ρ_{BCP} corresponding to the hydrogen bonds involved with the H₂S trimer. This quantity goes from 0.0103 au (in the free system) to 0.0141 au and 0.0205 au, respectively. In this example, the confinement imposed by Mg-CUK-1 induces guest-cavity interactions in such a way that one S...H contact disappears. The triangle within this MOF is more compact than the one obtained without confinement. It seems then, that the H₂S cluster keeps its shape and the MOF is capable of compressing it.

4.5 Conclusions

In this chapter we have presented two different confinements: model potentials and explicit cavities. For the first case, we have discussed confinement potentials with hard and soft walls. For hard walls, the electron density of atoms or molecules has no possibilities to penetrate the potential barrier. The soft walls offer the possibility that the distribution of charge explores classically forbidden regions, which is appropriate to simulate several physical situations. These potentials exhibit well defined shapes, which is not necessarily true for real systems. For this reason, sometimes it is necessary to consider explicitly the atoms that conform the cavity. This strategy is useful to study cavity-guest systems but it is computationally expensive and the computational resources or software are not always available to perform this task. When it is possible to investigate these systems, the expected results are related to the nature of the cavity and the guest. The two systems presented in this chapter have non-covalent interactions between the cavity and the guest and we found that the cavities act as a confinement agent that compresses the guest.

References

- 1 E. Ley-Koo. Recent progress in confined atoms and molecules: Superintegrability and symmetry breakings. *Rev. Mex. Fis.*, 64:326–363, 2018.
- 2 S. Bloodworth, G. Sitinova, S. Alom, S. Vidal, G.-R. Bacanu, S.-J. E., M.-E. Light, J.-M. Herniman, G.-J. Langley, M.-H. Levitt, and R.-J. Whitby. First synthesis and characterization of CH₄@C60. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58:5038–5043, 2019.
- 3 Q. Wang and D. Astruc. State of the art and prospects in metal-organic framework (mof)-based and mof-derived nanocatalysis. *Chem. Rev.*, 120: 1438–1511, 2020.
- 4 M. Sánchez-Serratos, J. R. Álvarez, E. González-Zamora, and I. A. Ibarra. Porous coordination polymers (PCPs): New platforms for gas storage. *J. Mex. Chem. Soc.*, pages 43–57, 2016.
- 5 A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover, New York, 1996.
- 6 R. G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, Oxford, 1994.
- 7 A. Michels, J. De Boer, and A. Bijl. Remarks concerning molecular interaction and their influence on the polarisability. *Physica*, 4:981–994, 1937.
- 8 A. Sommerfeld and H. Welker. Artificial limiting conditions in the kepler problem. *Ann. Phys.*, 32:56–65, 1938.
- 9 N. Aquino. Accurate energy eigenvalues for enclosed hydrogen-atom within spherical impenetrable boxes. *Int. J. Quantum Chem.*, 54:107–115, 1995.
- 10 E. V. Ludeña. SCF calculations for hydrogen in a spherical box. *J. Chem. Phys.*, 66:468–470, 1977.

10 | 4 Electronic structure of systems confined by several spatial restrictions

- 11 J. Garza, J.-M. Hernández-Pérez, J.-Z. Ramírez, and R. Vargas. Basis set effects on the hartree-fock description of confined many-electron atoms. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 45:015002, 2012.
- 12 M. Rodriguez-Bautista, C. Díaz-García, A. M. Navarrete-López, R. Vargas, and J. Garza. Roothaan's approach to solve the Hartree-Fock equations for atoms confined by soft walls: Basis set with correct asymptotic behavior. *J. Chem. Phys.*, 143:34103, 2015.
- 13 P. K. Chattaraj and U. Sarkar. Effect of spherical confinement on chemical reactivity. *J. Phys. Chem. A*, 107:4877–4882, 2003.
- 14 S. A. Cruz. Thomas-Fermi-Dirac-Weizsacker density functional formalism applied to the study of many-electron atom confinement by open and closed boundaries. *Adv. Quantum Chem.*, 57:255–283, 2009.
- 15 J. Garza, R. Vargas, and A. Vela. Numerical self-consistent-field method to solve the Kohn-Sham equations in confined many-electron atoms. *Phys. Rev. E*, 58:3949–3954, 1998.
- 16 M. van Faassen. Atoms in boxes: From confined atoms to electron-atom scattering. *J. Chem. Phys.*, 131:104108, 2009.
- 17 D. Guerra, R. Vargas, P. Fuentealba, and J. Garza. Modeling pressure effects on the electronic properties of Ca, Sr, and Ba by the confined atoms model. *Adv. Quantum Chem.*, 58:1, 2009.
- 18 K. D. Sen, J. Garza, R. Vargas, and A. Vela. Effective pressure induced electronic transition in spherically confined alkali metal atoms. *Proc. Indian Nat. Sci. Acad.*, 70A:675–681, 2004.
- 19 C. E. Shannon. A mathematical theory of communication. *Bell Syst. Tech.*, 27:379–423, 1948.
- 20 M. Rodriguez-Bautista, R. Vargas, N. Aquino, and J. Garza. Electron-density delocalization in many-electron atoms confined by penetrable walls: A Hartree-Fock study. *Int. J. Quantum Chem.*, 118: e25571, 2018.
- 21 K. D. Sen. Characteristic features of Shannon information entropy of confined atoms. *J. Chem. Phys.*, 123:074110, 2005.
- 22 F.-A. Duarte-Alcaráz, M.-A. Martínez-Sánchez, M. Rivera-Almazo, R. Vargas, R. A. Rosas-Burgos, and J. Garza. Testing one-parameter hybrid exchange functionals in confined atomic systems. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 52:135002, 2019.
- 23 E. Ley-Koo and S. A. Cruz. The hydrogen-atom and the H_2^+ and HeH^{++} molecular-ions inside prolate spheroidal boxes. *J. Chem. Phys.*, 74: 4603–4610, 1981.
- 24 R. Hernández-Esparza, B. Landeros-Rivera, R. Vargas, and J. Garza. Electron density analysis for the H_2^+ system confined by hard walls: The chemical bond under extreme conditions. *Ann. Phys. (Berl.)*, 531:1800476, 2019.
- 25 R. F. W. Bader. *Atoms in molecules: A Quantum Theory*. Oxford University Press, New York, 1990.
- 26 R. F. W. Bader. Principle of stationary action and the definition of a proper open system. *Phys. Rev. B*, 49:13348–13356, 1994.
- 27 E. Ley-Koo and S. Rubinstein. The hydrogen atom within spherical boxes with penetrable walls. *J. Chem. Phys.*, 71:351–357, 1979.
- 28 M.-A. Martínez-Sánchez, R. Vargas, and J. Garza. Asymptotic Behavior for the Hydrogen Atom Confined by Different Potentials, Chapter 3, pages 101–132. *Mathematics Research Developments*. Nova Science Pub Inc, New York, 2020.
- 29 M.-A. Martínez-Sánchez, R. Vargas, and J. Garza. Shannon entropy for the hydrogen atom confined by four different potentials. *Quantum Rep.*, 1:208–218, 2019.
- 30 J. Gorecki and W. Byers-Brown. Padded-box model for the effect of pressure on helium. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 21:403–410, 1988.

- 31 M.-A. Martínez-Sánchez, M. Rodríguez-Bautista, R. Vargas, and J. Garza. Solution of the Kohn-Sham equations for many-electron atoms confined by penetrable walls. *Theor. Chem. Acc.*, 135:207, 2016.
- 32 E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, and W. Yang. Revealing non-covalent interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 132:6498–6506, 2010.
- 33 J. P. Connerade, V. K. Dolmatov, P. A. Lakshmi, and S. T. Manson. Electron structure of endohedrally confined atoms: atomic hydrogen in an attractive shell. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 32:L239–L245, 1999.
- 34 A. Cortés-Santiago, R. Vargas, and J. Garza. Noble gases encaged by the C-60 increase their chemical reactivity. *J. Mex. Chem. Soc.*, 56:270–274, 2012.
- 35 A. S. Baltenkov, S. T. Manson, and A. Z. Msezane. Jellium model potentials for the C60 molecule and the photoionization of endohedral atoms, A@C60. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 48:185103, 2015.
- 36 E. Sánchez-González, Paulo G. M. Mileo, M. Sagastuy-Breña, J.-Raziel Álvarez, J.-E. Reynolds, A. Villarreal, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, J. Balmaseda, E. González-Zamora, Guillaume Maurin, S.-M. Humphrey, and I.-A. Ibarra. Highly reversible sorption of H₂S and CO₂ by an environmentally friendly mg-based mof. *J. Mater. Chem. A*, 6: 16900–16909, 2018.



UNCORRECTED PROOFS

Isostructural MFM-300(Sc) and MFM-300(In): Adsorption Behavior to Determine Their Differences

Marcos Rivera-Almazo, Emiliano Perez-Sanchez, Eva Martínez-Ahumada, Ana Martínez,* Jorge Garza, Ilich A. Ibarra,* and Rubicelia Vargas*



Cite This: *J. Phys. Chem. C* 2022, 126, 6465–6471



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

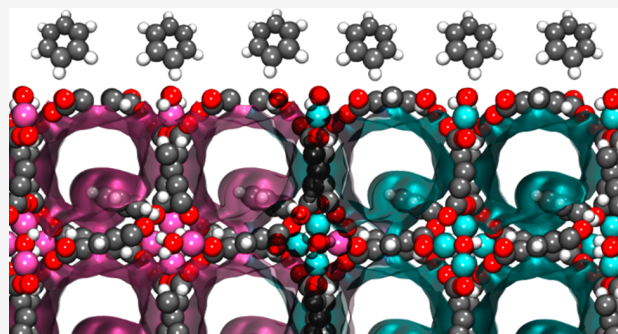


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: MFM-300(Sc) and MFM-300(In) are isostructural materials that experimentally exhibit similar benzene adsorption properties with a higher capture value for MFM-300(Sc). This difference is explained in this report with a theoretical study. Intermolecular interactions are analyzed with the electron density functional theory, using Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) and Non-Covalent Interactions index (NCI). Theoretical results indicate the establishment of two interactions between the benzene molecule and two μ_2 -OH groups from MFM-300(In). Meanwhile, in MFM-300(Sc), there is only one interaction between a benzene molecule and the μ_2 -OH group. According to the NCI and QTAIM, this additional C–H...O contact is with a neighbor μ_2 -OH from MFM-300(In). Therefore, MFM-300(In) shows two occupied μ_2 -OH groups. These μ_2 -OH groups are also less directed to the center of the pore. In combination with a higher BET (Brunauer, Emmett, and Teller) surface area, this inactivates the adsorption sites, affording a higher benzene uptake for MFM-300(Sc). We present an interesting explanation of adsorption behavior beyond experimentally available parameters such as surface area or pore volume, focusing on different molecular interactions. In this investigation, experiments and theory together explain the similarities and differences of these isostructural materials.



INTRODUCTION

Isostructural compounds are arrangements of individual components with a common crystal structure even when they have different cell sizes and distinct chemical compositions.^{1–3} A good example of isostructural materials are metal–organic frameworks (MOFs), constructed from metal ions coordinated to organic ligands.^{4,5} M-MOF-74 (M = Co, Mn, Mg),⁶ MIL-53 (M = Co, Mn, Ni),⁷ M₃HHTT₂ (M = Cu, Ni),⁸ and MFM-300 (M = Al, In, Ga, Sc)^{9–23} are examples of MOF materials that have shown very interesting properties and promising applications, and the only difference in each MOFs family is the metal ion. Of our particular interest is the MFM-300 family (MFM = Manchester Framework Material, M = Al³⁺, In³⁺, Ga³⁺ and Sc³⁺), where there is an octahedral coordination between the metal ions, the carboxylate groups of biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylate, and the μ_2 -OH group.

In this investigation, we analyzed two MFM-300 materials that were previously reported: MFM-300(Sc)¹⁰ (known before as NOTT-400 and constructed with a [Sc₂(μ_2 -OH)] binuclear cluster) and MFM-300(In).¹⁷ Both are isostructural materials, which crystallize in the same chiral tetragonal space group *I*4₁22, but they show important differences in the surface area parameters (see Table 1).

Table 1. Structural Parameters of Materials Analyzed in This Investigation

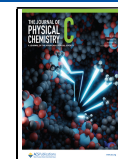
| material | pore diameter (Å) | BET surface area (m ² g ⁻¹) | pore volume (cm ³ g ⁻¹) |
|-------------|-------------------|--|--|
| MFM-300(Sc) | 8.1 | 1350 | 0.56 |
| MFM-300(In) | 7.6 | 1065 | 0.37 |

Different investigations have revealed that MFM-300(Sc) is capable of adsorbing different guest molecules^{9–16} such as H₂, H₂O, I₂, CH₄, CO₂, SO₂, ferulate, EtOH, and, of particular interest, H₂S which showed a total H₂S uptake of 16.55 mmol g⁻¹ without losing crystallinity.¹⁶ Remarkably, it has been shown that MFM-300(Sc) converts H₂S to low order (*n* = 2) polysulfides at room temperature and atmospheric pressure. MFM-300(In) is also capable of adsorbing some guest

Received: January 30, 2022

Revised: March 22, 2022

Published: April 4, 2022



molecules^{18–25} such as CO, CO₂, CH₄, H₂O, MeOH, EtOH, benzene, toluene, CH₄, *i*-PrOH, DMF, and SO₂. For H₂S, MFM-300(In) showed a total uptake of 9.10 mmol g⁻¹, and unlike its scandium peer MFM-300(In) converted H₂S (at room temperature and atmospheric pressure) into polysulfides of high order ($n = 8, 6$),¹⁶ revealing a marked difference between both isostructural MOFs.

Our research group has reported many of the adsorption properties of MFM-300(Sc) and MFM-300(In), and we have found that there are small differences in the adsorption that are attributed to variations in with a higher BET (Brunauer, Emmett, and Teller) surface areas and pore volumes.^{14–25} The main functional group of these MOF materials (μ_2 -OH) exhibits essentially the same type of interactions with host molecules, but the transformation of H₂S within the pores of these two materials leads to very different types of polysulfides. From these results, it is possible to say that the reactivity of these two MOFs is different, although they are isostructural materials. To analyze the interactions and determine possible explanations for the differences in reactivity of these two MOFs, periodic calculations from the Density Functional Theory (DFT) and Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) were performed.^{26,27} Benzene adsorption is used in order to compare experimental and theoretical results. Void volumes are also analyzed. This research focuses on the first interactions of benzene with these two MOFs.

EXPERIMENTAL DETAILS

Chemicals. Indium nitrate (In(NO₃)₃·5H₂O), biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylic acid (H₄BPTC), *N,N'*-dimethyl formamide (DMF), acetonitrile (CH₃CN), benzene (C₆H₆), and nitric acid (HNO₃) were purchased from Sigma-Aldrich and used as received without any further purification. Scandium triflate (Sc(SO₃CF₃)₃), tetrahydrofuran (THF), hydrochloric acid (HCl), and acetone (CH₃COCH₃) were also purchased, and utilized as received, from Sigma-Aldrich.

Synthesis and Activation. MFM-300(Sc) was synthesized, according to a previous synthesis methodology,¹⁰ by mixing scandium triflate (0.030 g, 0.061 mmol) and H₄BPTC (0.010 g, 0.030 mmol) along with THF (4.0 mL), HCl (36.5%, 2 drops), H₂O (1.0 mL), and DMF (3.0 mL). This solvent mixture was stirred until completely dissolved, placed within a pressure tube, and heated in an oil bath at 75 °C for 72 h. Once finished, the tube was allowed to cool toward room temperature at a rate of 0.1 °C/min. The crystals were then separated through filtration, rinsed with either DMF (5.0 mL) or acetone, and dried with air, yielding a 69% of product (based on ligand).

MFM-300(In) or InOF-1 = [In₂(OH)₂(BPTC)] = In₂(OH)₂ (biphenyl-3,3',5,5'-tetra-carboxylate) was synthesized according to the previously reported methodology by Hong et al.¹⁷ In(NO₃)₃·5H₂O (156 mg, 0.4 mmol) and H₄BPTC (33 mg, 0.10 mmol) were dissolved in DMF (5 mL), MeCN (5 mL) and HNO₃ (0.2 mL, 65 wt %) in a sealed pressure tube. The clear solution was heated up at 85 °C (358 K) in an oil bath for 72 h. The pressure tube was cooled down to room temperature over 12 h, and the colorless crystalline product was removed by filtration, washed with DMF (5 mL), and finally dried in air, yielding 75% of product (based on ligand). Powder X-ray diffraction (PXRD) was performed on MFM-300(Sc) and MFM-300(In) samples to confirm the crystalline structures and purity of the synthesized materials (see the Supporting Information (SI)). The as-synthesized

samples were acetone-exchanged for 5 days and then activated at 180 °C (453 K) for 4 h with a constant flow of dry N₂.

PXRD Experiments. PXRD experiments were performed in a Bruker AXS D8 Advance system (Cu K α radiation) to corroborate the purity of the synthesized materials. PXRD patterns were recorded under ambient conditions from 5 to 55° (2 θ) with 0.02° per step, at a scan rate of 0.8° min⁻¹. These patterns were obtained from the as-synthesized materials.

Benzene Adsorption Isotherms. Benzene adsorption isotherms were performed using an ultrapure grade (99.9995%) N₂ gas, purchased from Praxair, as a vapor carrier in a DVS Advantage 1 instrument, from Surface Measurement Systems (mass sensitivity: 0.1 μ g; RH accuracy: 0.5% RH, vapor pressure accuracy: 0.7% P/P_0). Benzene adsorption-desorption isotherms were collected at 25 °C (298 K). MFM-300(Sc) and MFM-300(In) samples were activated at 180 °C (453 K) for 4 h under a dry N₂ flow on the DVS instrument prior to benzene adsorption experiments. To obtain the isotherms, a partial pressure method was carried out with controlled changes of partial pressure and a constant temperature in the sample chamber.

Computational Methods. DFT for periodic systems calculations was used to optimize MFM-300(Sc) and MFM-300(In). One molecule of benzene was added to each MOF, and the system with benzene was optimized (Bz@MFM-300(Sc) and Bz@MFM-300(In)). All computations were carried out at the B3LYP-D*/POB-TVPZ^{28,29} level of theory employing the Crystal14 software.²⁹ For the In(III) ion, a pseudopotential was used at the same level of the POB-TVPZ basis set.³⁰ MFM-300(Sc) and MFM-300(In) structures were fully optimized by moving cell parameters and atomic positions. For the systems with benzene, the lowest energy structure obtained for Bz@MFM-300(In) in a previous work²² was used as the initial geometry for the geometry optimization of Bz@MFM-300(Sc). The benzene molecule and the μ_2 -OH functional groups inside the unit cell were optimized while the rest of the atomic positions and the cell parameters remained fixed. The size of the system in each case corresponds to 84 atoms.

In all systems, intermolecular interactions were analyzed using the electron density with QTAIM,^{26,27} and Non-Covalent Interactions index (NCI).³¹ This analysis as well as a void volume study were done using the Graphics Processing Units for Atoms and Molecules, GPUAM, software.^{32,33}

RESULTS AND DISCUSSION

Benzene Adsorption. The benzene adsorption isotherms for MFM-300(In) and MFM-300(Sc) were obtained from 0 to 85% P/P_0 at 298 K (see Figure 1), showing typical type-I profiles for both materials. In the case of MFM-300(In), the benzene uptake increased to 2.82 mmol g⁻¹ from 0 to 10% P/P_0 , suggesting a high affinity of benzene for the material. From 10 to 85% P/P_0 , the benzene uptake increased gradually with a maximum capture of approximately 3.50 mmol g⁻¹. MFM-300(Sc) has similar benzene adsorption properties with relatively higher uptake values: at 10% P/P_0 , the uptake was equal to 3.65 mmol g⁻¹, and at 85% P/P_0 the total uptake was equal to 4.80 mmol g⁻¹ (see Figure 1). Differences in benzene adsorption are attributed to the different BET surface areas and pore volumes of these materials (see Table 1).

For MFM-300(Sc) there is a larger area and a larger volume than those for MFM-300(In).

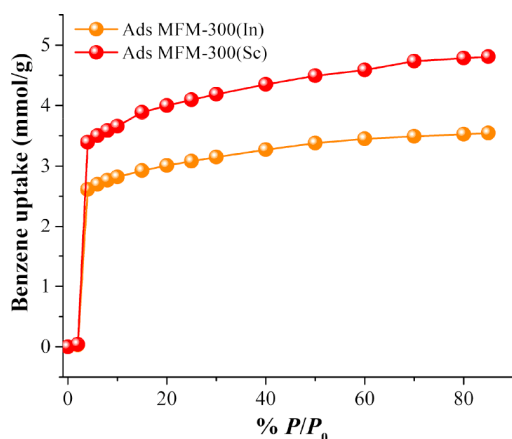


Figure 1. Benzene (C_6H_6) adsorption isotherms at 298 K for MFM-300(In) and MFM-300(Sc) from $\%P/P_0 = 0$ to 85. Solid circles represent adsorption values.

Theoretical Results. The optimized DFT structures agree with the experimental information,^{10,21} with a deviation of less than 1% for the cell parameters and less than 2.1% for the volume. The bond distances of the metal ions and coordinated oxygen atoms, as well as O–M–OH angles, concur with the experimental values (maximum difference of 2.2% in the M– μ_2 –OH distance for MFM-300(Sc), and of 3.3% in one of the angles for MFM-300(Sc)). An extended revision of calculated geometrical values can be found in the SI (Table S1). The small differences in the geometry of both materials corroborate that MFM-300(In) is isostructural to MFM-300(Sc). However, the structural parameters do not explain the differences in terms of potential reactivity (preferential adsorption sites) previously observed in the experiments with these two materials.

To analyze the electronic structure of these MOFs, the difference in electron density between the complete MOF and the corresponding isolated atoms was obtained, and the results are presented in Figure 2. Two planes defined by the metal–oxygen (OH)–metal (MOM) and oxygen (OH)–metal–oxygen (OH) [OMO] angles were considered. It is important to note that blue areas are those with accumulation of charge density. For MFM-300(Sc), in the left lower panel of Figure 2, it is possible to observe blue areas around the oxygen atoms which are close to μ_2 –OH groups. There are also red zones between the oxygen atoms that show electron deficiency. This is not the case for In(III) (right lower panel), where there are also localized blue areas on the oxygen atoms, but there are no red regions in between. Therefore, it is possible to state that there is more electron density in the oxygen atoms coordinated to In(III) than in those coordinated to Sc(III). This could be related to the ionization energy which is lower for In(III) (5.80 eV) than for Sc(III) (6.59 eV). This means that In(III) can transfer electrons with less energy cost than Sc(III). Consequently, electron transfer makes the region more negative (blue) for MFM-300(In) than for MFM-300(Sc).

To have more details concerning the differences between these two materials, the NCI was obtained for MFM-300(Sc) and MFM-300(In). The results are reported in Figure 3. Green color surfaces indicate attractive interactions. The main difference can be found at the “six-member rings” M–O(H)–M–O–C–O since NCI shows a larger region (green area) for MFM-300(Sc) than for MFM-300(In). This result

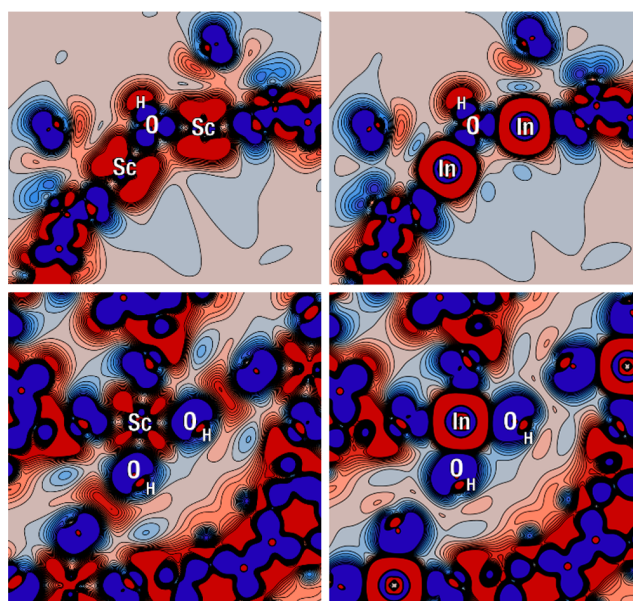


Figure 2. Electron density differences between bulk and atomic reference for MFM-300(Sc) (left) and MFM-300(In) (right). The scale goes from -0.01 (red) to 0.01 (blue). Upper: plane defined by MOM angle. Lower: plane defined by OMO angle. Labels indicate the approximate position of selected nuclei. More information available in the SI.

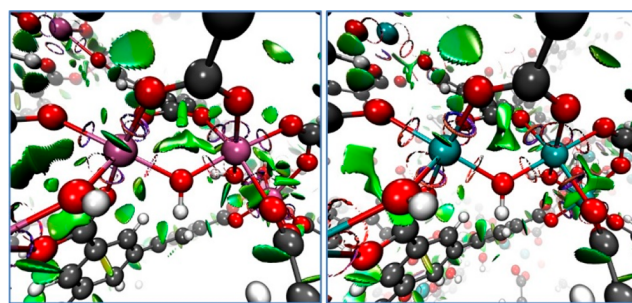


Figure 3. NCI plots at $s(r) = 0.5$ au for MFM-300(Sc) (left) and MFM-300(In) (right).

suggests that this six-member ring is more stable for MFM-300(Sc) than MFM-300(In) since there are more attractive interactions (larger green area). We postulate that the greater stability of the six-membered ring for MFM-300(Sc) provides greater “rigidity” for this building unit that directly impacts the crystallization process of MFM-300(Sc). This provides a more ordered (crystalline) material with a larger total BET surface area and a larger pore for MFM-300(Sc) than for MFM-300(In).

For MFM-300(Sc), the oxygen atom of the μ_2 –OH group shows attractive interactions with the Sc(III)–metal centers which are not present in MFM-300(In). These differences in the internal interactions of each MOF, mainly around the μ_2 –OH groups, may play a relevant role in the availability of this functional group to form further interactions in the benzene adsorption process.

Benzene Adsorption. The benzene molecule within these two MOFs, Bz@MFM-300(Sc) and Bz@MFM-300(In), forms stable compounds that are energetically favorable. The complex formation energy, calculated as the difference between the energy of the complex and the sum of energy of MOF and

benzene, is -20.1 kcal/mol for MFM-300(Sc) and -23.2 kcal/mol for MFM-300(In). These formation energies are comparable which indicate that both complexes present similar stabilities.

To investigate the interactions of the benzene adsorption process, the QTAIM analysis was obtained for the benzene molecule within these two MOFs. The results are reported in Figure 4. There are almost the same interactions in both cases

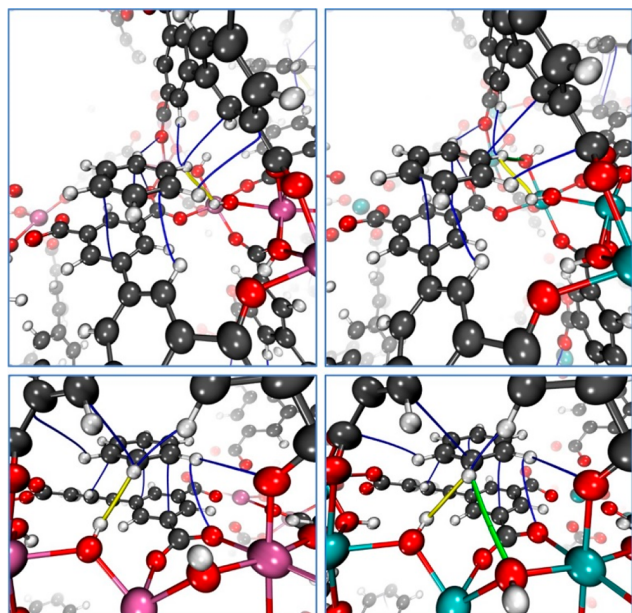


Figure 4. Bond paths (blue lines) showing the predicted interactions between benzene and MOFs with Sc(III) (pink spheres, left) and with In(III) (blue spheres, right). The interactions with μ_2 -OH groups are highlighted. For Sc(III), there is only one yellow line that shows the C–H...H–O interaction. For In(III), there are two C–H...O–H interactions, indicated with a yellow line and a green line.

but there is an additional interaction in Bz@MFM-300(In): one hydrogen atom shows two hydrogen interactions with two different μ_2 -OH groups (green and yellow lines, lower panel at the right of Figure 4). With MFM-300(In), a benzene molecule interacts with two μ_2 -OH groups, while in the case of MFM-300(Sc) the interaction is one-to-one (one benzene molecule and one μ_2 -OH group, lower panel at the left). Two Bz...OH- μ_2 interactions block the adsorption site, and this explains why this MOF captures less benzene than the other with Sc. In summary, benzene interacts with μ_2 -OH. When OH is “occupied” with two interactions, a second molecule will not be able to interact with the same μ_2 -OH. In MFM-300(In), benzene is “occupying” the μ_2 -OH site with two interactions and therefore OH groups are available for the interaction with new benzene molecules. Consequently, there are fewer μ_2 -OH groups available for MFM-300(In) in comparison to MFM-300(Sc) which, in combination with a lower BET surface area, results in lower benzene adsorption.

Another difference is that the μ_2 -OH group of MFM-300(In) is less directed to the center of the pore, which could inactivate this preferential adsorption site. This may also explain the difference in crystallinity for these two materials that for MFM-300(In) is lower than MFM-300(Sc). Even when the CH...HO interaction appears in both systems, the density values in this critical point are different, being slightly

larger for MFM-300(In) than for MFM-300(Sc) (see Table S2, SI).

Analyzing the C–H...C interaction, it is possible to see that it is directed to a carbon of the phenyl group of the ligand in MFM-300(Sc) while in MFM-300(In) it is located toward the carbon of the neighbor carboxyl group. The distance between the hydrogen atoms and the phenyl carbon is the same in both cases, but the distance to the carboxyl carbon is smaller in MFM-300(In) than in MFM-300(Sc). The density value at the critical point indicates a stronger interaction in the case of MFM-300(In). Even when the systems are isostructural, the noncovalent interactions with the adsorbed molecule are different and this may be an explanation of the differences in the adsorption.

To explain the differences in the adsorption of benzene, it is possible to analyze the void volume. The void volume is important in these materials since it will determine the adsorption capacity. To analyze the differences between these two MOFs, we obtained the void volume with a cutoff on the electron density of 0.0003 au.³⁴ The computed pore volumes by using this void definition are reported in Table 2 (void volume). In agreement with the experimental values (pore volume), MFM-300(Sc) has larger void volume than MFM-300(In).

Table 2. Void-Related Properties^a

| system | void % | density (g/cm ³) | void volume (cm ³ /g) | pore volume (cm ³ /g) |
|----------------|--------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| MFM-300(Sc) | 40.09 | 1.01 | 0.3981 | 0.56 |
| MFM-300(In) | 40.22 | 1.30 | 0.3094 | 0.37 |
| Bz@MFM-300(Sc) | 33.10 | 1.10 | 0.3022 | |
| Bz@MFM-300(In) | 33.64 | 1.39 | 0.2427 | |

^aVoid % indicates the percentage of the unit cell volume that corresponds to void volume. The void volume is calculated as the ratio between the void fraction and the density. Pore volume is the experimental value (Table 1).

An analysis of the void geometries after the adsorption of one benzene molecule gives insight of possible adsorption sites of a second benzene molecule. Figure 5 reports different views of the void volume of the pores. In Figure 5a, the oxygen atoms are one behind the other and hydrogen atoms associated with each μ_2 -OH are labeled. In the left square of Figure 5a (MFM-300(Sc)), the hydrogen atoms are oriented to the pore (UL labeled hydrogen) while the H atom of the μ_2 -OH group that forms the interaction C–H...O in Bz@MFM-300(In) is less oriented to the pore (see Figure 5a, right). The interaction C–H...O in Bz@MFM-300(In) affects all the hydrogen orientations of the μ_2 -OH groups. The same can be observed in a lateral view of Figure 5b. Note that the UL hydrogens are oriented to the void volume (front and back of the figure) in the system with Sc while in the Bz@MFM-300(In) this orientation is not favored. Therefore, the interactions C–H...O and C–H...H–O are different when one molecule of benzene is adsorbed in each material.

In summary, the number of hydrogen interactions, the void volume, and the orientation of the hydrogen atoms are factors that explain experimental results concerning the benzene adsorption.

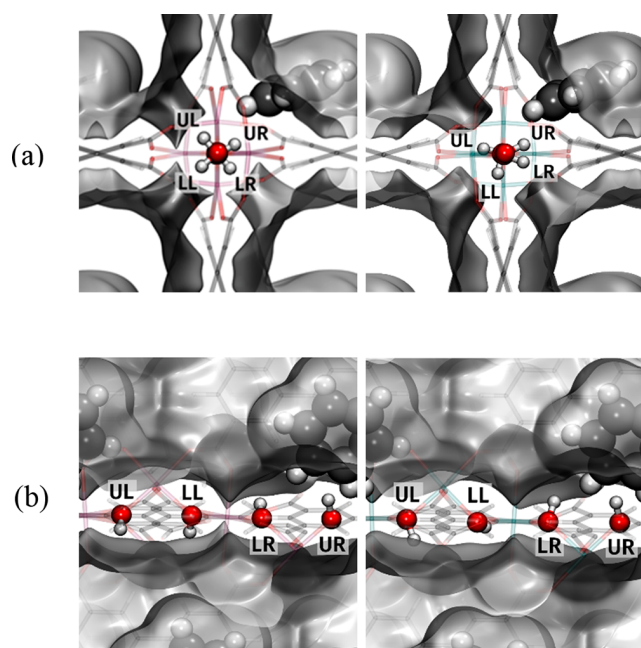


Figure 5. Different views of the pore void, delimited by the electron density isosurfaces at 0.0003 au (gray transparent surface), for Bz@MFM-300(Sc) (left) and Bz@MFM-300(In) (right). Benzene and the μ_2 -OH groups are shown in solid color. The H atom for each different μ_2 -OH group is labeled following the code: UR (upper right) for the group forming the interaction C–H...H–O, UL (upper left) for the group involved in the interaction C–H...O–H in Bz@MFM-300(In), and LR and LL (lower right and lower left) for the groups that are above the benzene adsorption site. (a) Perpendicular view from the porous. (b) Lateral view of the porous.

CONCLUSIONS

Benzene uptake experiments show that both materials exhibit similar adsorption with a relatively higher adsorption value for MFM-300(Sc) than for MFM-300(In), in agreement with BET surface area and pore volumes that are larger for the first than for the second. Theoretical results showed that these isostructural materials have different electron densities. There is more electron density in the oxygen atoms coordinated to In(III) than in those coordinated to Sc(III). Noncovalent interactions present the formation of “six-member rings” (M–O(H)–M–O–C–O) for these two isostructural materials. In the case of MFM-300(Sc), this ring was established as more “rigid” than the ring for MFM-300(In). We believe that this favors the crystallization process of MFM-300(Sc), affording a superior crystalline material than MFM-300(In) and, therefore, a higher BET surface area and pore volume for MFM-300(Sc) than for MDM-300(In). This may impact the higher benzene adsorption for MFM-300(Sc).

According to the NCI and QTAIM, there is an additional C–H...O interaction with a neighbor μ_2 -OH group in Bz@MFM-300(In) that is not present in Bz@MFM-300(Sc). The subsequent effect in the geometry of other μ_2 -OH groups, which become less directed to the center of the pore, reduces the availability of this adsorption site and may also contribute, in combination with a higher BET surface area, to a higher benzene uptake for MFM-300(Sc).

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.2c00742>.

Extended revision of calculated geometrical values of the optimized DFT structures, including an electron density plot and NCI adsorption plots around the adsorption site (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Ana Martínez – Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, CP 04510 CDMX, México; Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Autónoma de México, CP 04510 CDMX, México; orcid.org/0000-0002-0515-1946; Email: martina@unam.mx

Ilich A. Ibarra – Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFREs), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, CP 04510 CDMX, México; orcid.org/0000-0002-8573-8033; Email: argel@unam.mx

Rubicelia Vargas – Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, CP 09340 CDMX, México; orcid.org/0000-0003-0180-5727; Email: ruvf@xanum.uam.mx

Authors

Marcos Rivera-Almazo – Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, CP 09340 CDMX, México; orcid.org/0000-0001-5404-9318

Emiliano Perez-Sanchez – Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFREs), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, CP 04510 CDMX, México

Eva Martínez-Ahumada – Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFREs), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, CP 04510 CDMX, México

Jorge Garza – Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, CP 09340 CDMX, México; orcid.org/0000-0003-4249-6078

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.2c00742>

Author Contributions

M.R.-A. performed all the calculations. E.P.-S., E.M.-A., and I.A.I. carried out all the experiments. M.R.-A., A.M., J.G., and R.V. analyzed and discussed the theoretical results. All authors contributed equally to the general discussion and the preparation of the manuscript. The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank to the Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo at the Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa for access to their computer facilities. A.M. thanks

LANCAD-UNAM-DGTIC-141. M.R.-A. and J.G. thank CONACyT for the financial support through the scholarship 567379 and the project FC-2016/2412, respectively. I.A.I. thanks PAPIIT-UNAM (Grant IN202820), Mexico for financial support. E.M.-A. thanks CONACyT for a PhD fellowship (770954).

REFERENCES

- (1) Merriam-Webster Dictionary. <https://www.merriam-webster.com/dictionary/isostructural> (accessed 2022-12-13).
- (2) McIntosh, C. *Cambridge Advanced Learner's Dictionary: With CD-ROM*, 4th ed.; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 2013.
- (3) *International Tables for Crystallography: Physical properties of crystals*; Authier, A., Ed.; International Union of Crystallography: Chester, England, 2013; Vol. D.
- (4) Yaghi, O. M.; Li, H.; Davis, C.; Richardson, D.; Groy, T. L. Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474–484.
- (5) Ashling, C. W.; Johnstone, D. N.; Widmer, R. N.; Hou, J.; Collins, S. M.; Sapnik, A. F.; Bumstead, A. M.; Midgley, P. A.; Chater, P. A.; Keen, D. A.; et al. Synthesis and Properties of a Compositional Series of MIL-53(Al) Metal-Organic Framework Crystal-Glass Composites. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15641–15648.
- (6) de Oliveira, A.; de Lima, G. F.; de Abreu, H. A. Structural and Electronic Properties of M-MOF-74 (M = Mg, Co or Mn). *Chem. Phys. Lett.* **2018**, *691*, 283–290.
- (7) Munn, A. S.; Clarkon, G. J.; Millange, F.; Dumont, Y.; Walton, R. I. M(i) (M = Mn, Co, Ni) Variants of the MIL-53-Type Structure with Pyridine-N-Oxide as a Co-Ligand. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9679–9687.
- (8) Dou, J. H.; Arguilla, M. Q.; Luo, Y.; Li, J.; Zhang, W.; Sun, L.; Mancuso, J. L.; Yang, L.; Chen, T.; Parent, L. R.; et al. Atomically Precise Single-Crystal Structures of Electrically Conducting 2D Metal–Organic Frameworks. *Nat. Mater.* **2021**, *20*, 222–228.
- (9) Savage, M.; Cheng, Y.; Eason, T. L.; Eyley, J. E.; Argent, S. P.; Warren, M. R.; Lewis, W.; Murray, C.; Tang, C. C.; Frogley, M. D.; et al. Selective Adsorption of Sulfur Dioxide in a Robust Metal–Organic Framework Material. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8705–8711.
- (10) Ibarra, I. A.; Yang, S.; Lin, X.; Blake, A. J.; Rizkallah, P. J.; Nowell, H.; Allan, D. R.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Schröder, M. Highly Porous and Robust Scandium-Based Metal-Organic Frameworks for Hydrogen Storage. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8304–8306.
- (11) Álvarez, J. R.; Peralta, R. A.; Balmaseda, J.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. Water Adsorption Properties of a Sc(III) Porous Coordination Polymer for CO₂ Capture Applications. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 1080–1084.
- (12) Zhang, X.; Da Silva, I.; Godfrey, H. G. W.; Callear, S. K.; Sapchenko, S. A.; Cheng, Y.; Vitorica-Yrezabal, I.; Frogley, M. D.; Cinque, G.; Tang, C. C.; et al. Confinement of Iodine Molecules into Triple-Helical Chains within Robust Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16289–16296.
- (13) Ibarra, I. A.; MacE, A.; Yang, S.; Sun, J.; Lee, S.; Chang, J. S.; Laaksonen, A.; Schröder, M.; Zou, X. Adsorption Properties of MFM-400 and MFM-401 with CO₂ and Hydrocarbons: Selectivity Derived from Directed Supramolecular Interactions. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7219–7228.
- (14) Zárate, J. A.; Sánchez-González, E.; Williams, D. R.; González-Zamora, E.; Martis, V.; Martínez, A.; Balmaseda, J.; Maurin, G.; Ibarra, I. A. High and Energy-Efficient Reversible SO₂ Uptake by a Robust Sc(III)-Based MOF. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 15580–15584.
- (15) Osorio-Toribio, G.; Velásquez-Hernández, M.; de, J.; Mileo, P. G. M.; Zárate, J. A.; Aguila-Rosas, J.; Leyva-Gómez, G.; Sánchez-Sánchez, R.; Magaña, J. J.; Pérez-Díaz, M. A.; Lázaro, I. A.; et al. Controlled Transdermal Release of Antioxidant Ferulate by a Porous Sc(III) MOF. *iScience* **2020**, *23*, 101156.
- (16) Flores, J. G.; Zárate-Colín, J. A.; Sánchez-González, E.; Valenzuela, J. R.; Gutiérrez-Alejandre, A.; Ramírez, J.; Jancik, V.; Aguilar-Pliego, J.; Zorrilla, M. C.; Lara-García, H. A.; et al. Partially Reversible H₂S Adsorption by MFM-300(Sc): Formation of Polysulfides. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 18885–18892.
- (17) Qian, J.; Jiang, F.; Yuan, D.; Wu, M.; Zhang, S.; Zhang, L.; Hong, M. Highly Selective Carbon Dioxide Adsorption in a Water-Stable Indium–Organic Framework Material. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9696–9698.
- (18) Landeros-Rivera, B.; Ibarra, I. A.; Díaz-Ramírez, M. L.; Vargas, R.; Lara-García, H. A.; Garza, J.; Martínez, A. A Detailed Description of the CO Molecule Adsorbed in InOF-1. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 7969–7974.
- (19) Peralta, R. A.; Alcántar-Vázquez, B.; Sánchez-Serratos, M.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. Carbon Dioxide Capture in the Presence of Water Vapour in InOF-1. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 898–903.
- (20) Sánchez-González, E.; Mileo, P. G. M.; Álvarez, J. R.; González-Zamora, E.; Maurin, G.; Ibarra, I. A. Confined Methanol within InOF-1: CO₂ Capture Enhancement. *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 15208–15215.
- (21) Peralta, R. A.; Campos-Reales-Pineda, A.; Pfeiffer, H.; Álvarez, J. R.; Zárate, J. A.; Balmaseda, J.; González-Zamora, E.; Martínez, A.; Martínez-Otero, D.; Jancik, V.; et al. CO₂ Capture Enhancement in InOF-1: Via the Bottleneck Effect of Confined Ethanol. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10273–10276.
- (22) Barrios-Vargas, L. J.; Ruiz-Montoya, J. G.; Landeros-Rivera, B.; Álvarez, J. R.; Alvarado-Alvarado, D.; Vargas, R.; Martínez, A.; González-Zamora, E.; Cáceres, L. M.; Morales, J. C.; et al. Confined Benzene within InOF-1: Contrasting CO₂ and SO₂ Capture Behaviours. *Dalt. Trans.* **2020**, *49*, 2786–2793.
- (23) Garrido-Olvera, L. P.; Sanchez-Bautista, J. E.; Alvarado-Alvarado, D.; Landeros-Rivera, B.; Álvarez, J. R.; Vargas, R.; González-Zamora, E.; Balmaseda, J.; Lara-García, H. A.; Martínez, A.; et al. Confined Toluene within InOF-1: CO₂ Capture Enhancement. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 32864–32872.
- (24) Sánchez-Bautista, J. E.; Landeros-Rivera, B.; Jurado-Vázquez, T.; Martínez, A.; González-Zamora, E.; Balmaseda, J.; Vargas, R.; Ibarra, I. A. CO₂ Capture Enhancement for InOF-1: Confinement of 2-Propanol. *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 5176–5182.
- (25) Sánchez-González, E.; González-Zamora, E.; Martínez-Otero, D.; Jancik, V.; Ibarra, I. A. Bottleneck Effect of N,N-Dimethylformamide in InOF-1: Increasing CO₂ Capture in Porous Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5863–5872.
- (26) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, UK, 1990.
- (27) Bader, R. F. W. Principle of Stationary Action and the Definition of a Proper Open System. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 13348–13356.
- (28) Civalleri, B.; Zicovich-Wilson, C. M.; Valenzano, L.; Ugliengo, P. B3LYP augmented with an empirical dispersion term (B3LYP-D*) as applied to molecular crystals. *CrystEngComm* **2008**, *10*, 405–410.
- (29) Vilela Oliveira, D.; Laun, J.; Peintinger, M. F.; Bredow, T. BSSE-Correction Scheme for Consistent Gaussian Basis Sets of Double- and Triple-Zeta Valence with Polarization Quality for Solid-State Calculations. *J. Comput. Chem.* **2019**, *40*, 2364–2376.
- (30) Laun, J.; Vilela Oliveira, D.; Bredow, T. Consistent Gaussian Basis Sets of Double- and Triple-Zeta Valence with Polarization Quality of the Fifth Period for Solid-State Calculations. *J. Comput. Chem.* **2018**, *39*, 1285–1290.
- (31) Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. Revealing Noncovalent Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498–6506.
- (32) Hernández-Esparza, R.; Mejía-Chica, S. M.; Zapata-Escobar, A. D.; Guevara-García, A.; Martínez-Melchor, A.; Hernández-Pérez, J. M.; Vargas, R.; Garza, J. Grid-Based Algorithm to Search Critical Points, in the Electron Density, Accelerated by Graphics Processing Units. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 2272–2278.

(33) Hernández-Esparza, R.; Vázquez-Mayagoitia, Á.; Soriano-Agueda, L. A.; Vargas, R.; Garza, J. GPUs as Boosters to Analyze Scalar and Vector Fields in Quantum Chemistry. *Int. J. Quantum Chem.* **2019**, *119*, 1–9.

(34) Turner, M. J.; McKinnon, J. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. Visualisation and Characterisation of Voids in Crystalline Materials. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1804–1813.

Bibliografía

- (1) Xu, J. y Bu, X. H. Optical Properties and Applications of Crystalline Materials. *Advanced Optical Materials* **2021**, 9 (23), DOI: 10.1002/adom.202102394.
- (2) Zhou, H. C.; Long, J. R. y Yaghi, O. M. Introduction to metal-organic frameworks. *Chemical Reviews* **2012**, 112, 673-674, DOI: 10.1021/cr300014x.
- (3) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M. y Yaghi, O. M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* **2013**, 341 (6149), DOI: 10.1126/science.1230444.
- (4) García, H. y Navalón, S., *Meta-Organic Frameworks*; García, H. y Navalón, S., eds.; John Wiley & Sons: 2018, pág. 521.
- (5) Zhang, X.; Chen, Z.; Liu, X.; Hanna, S. L.; Wang, X.; Taheri-Ledari, R.; Maleki, A.; Li, P. y Farha, O. K. A historical overview of the activation and porosity of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2020**, 49 (20), 7406-7427, DOI: 10.1039/d0cs00997k.
- (6) Dovesi, R.; Civalleri, B.; Roetti, C.; Saunders, V. R. y Orlando, R. en 2005; vol. 21, págs. 1-125, DOI: 10.1002/0471720895.ch1.
- (7) Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Roetti, C.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Harrison, N. M.; Bush, I. J.; D’Arco, P.; Llunell, M.; Causà, M. y Noël, Y. CRYSTAL14 User’s Manual, Torino, 2014.

- (8) Hasnip, P. J.; Refson, K.; Probert, M. I. J.; Yates, J. R.; Clark, S. J. y Pickard, C. J. Density functional theory in the solid state. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2014**, 372 (2011), 20130270, DOI: 10.1098/rsta.2013.0270.
- (9) Ulian, G.; Tosoni, S. y Valdrè, G. Comparison between Gaussian-type orbitals and plane wave ab initio density functional theory modeling of layer silicates: Talc [Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂] as model system. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, 139 (20), 204101, DOI: 10.1063/1.4830405.
- (10) Booth, G. H.; Tsatsoulis, T.; Chan, G. K.-L. y Grüneis, A. From plane waves to local Gaussians for the simulation of correlated periodic systems. *The Journal of Chemical Physics* **2016**, 145 (8), 084111, DOI: 10.1063/1.4961301.
- (11) Evans, J. D.; Fraux, G.; Gaillac, R.; Kohen, D.; Trouselet, F.; Vanson, J. M. y Coudert, F. X. Computational chemistry methods for nanoporous materials. *Chemistry of Materials* **2017**, 29 (1), 199-212, DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02994.
- (12) Navarrete-López, A. M.; Rivera-Almazo, M.; Garza, J. y Vargas, R. Importance of one-parameter hybrid exchange-correlation functionals in band gaps of transition metal and metalloid oxides. *Theoretical Chemistry Accounts* **2018**, 137 (3), DOI: 10.1007/s00214-018-2222-3.
- (13) Erba, A.; Desmarais, J. K.; Casassa, S.; Civalleri, B.; Donà, L.; Bush, I. J.; Searle, B.; Maschio, L.; Edith-Daga, L.; Cossard, A.; Ribaldone, C.; Ascrizzi, E.; Marana, N. L.; Flament, J. P. y Kirtman, B. CRYSTAL23: A Program for Computational Solid State Physics and Chemistry. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2022**, DOI: 10.1021/acs.jctc.2c00958.
- (14) Broqvist, P.; Alkauskas, A. y Pasquarello, A. Hybrid-functional calculations with plane-wave basis sets: Effect of singularity correction on total energies, energy eigenvalues, and defect energy levels. *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 085114, DOI: 10.1103/PhysRevB.80.085114.

- (15) Ratcliff, L. E.; Degomme, A.; Flores-Livas, J. A.; Goedecker, S. y Genovese, L. Affordable and accurate large-scale hybrid-functional calculations on GPU-accelerated supercomputers. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2018**, *30*, 095901, DOI: 10.1088/1361-648X/aaa8c9.
- (16) Mandal, S.; Debnath, J.; Meyer, B. y Nair, N. N. Enhanced sampling and free energy calculations with hybrid functionals and plane waves for chemical reactions. *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *149* (14), 144113, DOI: 10.1063/1.5049700.
- (17) Carnimeo, I.; Baroni, S. y Giannozzi, P. Fast hybrid density-functional computations using plane-wave basis sets. *Electronic Structure* **2019**, *1*, 015009, DOI: 10.1088/2516-1075/aaf7d4.
- (18) Erba, A.; Baima, J.; Bush, I.; Orlando, R. y Dovesi, R. Large-Scale Condensed Matter DFT Simulations: Performance and Capabilities of the CRYSTAL Code. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2017**, *13* (10), 5019-5027, DOI: 10.1021/acs.jctc.7b00687.
- (19) Domínguez-González, R.; Rojas-León, I.; Martínez-Ahumada, E.; Martínez-Otero, D.; Lara-García, H. A.; Balmaseda-Era, J.; Ibarra, I. A.; Percástegui, E. G. y Jancik, V. UNAM-1: a robust CuI and CuII containing 3D-hydrogen-bonded framework with permanent porosity and reversible SO₂ sorption. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 26812-26817, DOI: 10.1039/C9TA07834G.
- (20) Ugliengo, P.; Sodupe, M.; Musso, F.; Bush, I. J.; Orlando, R. y Dovesi, R. Realistic Models of Hydroxylated Amorphous Silica Surfaces and MCM-41 Mesoporous Material Simulated by Large-scale Periodic B3LYP Calculations. *Advanced Materials* **2008**, *20* (23), 4579-4583, DOI: 10.1002/adma.200801489.
- (21) Boys, S. F. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **1950**, *200*, 542-554.

- (22) Dupuis, M.; Rys, J. y King, H. F. Evaluation of molecular integrals over Gaussian basis functions. *The Journal of Chemical Physics* **1976**, 65 (1), 111-116, DOI: 10.1063/1.432807.
- (23) McMurchie, L. E. y Davidson, E. R. One- and two-electron integrals over cartesian gaussian functions. *Journal of Computational Physics* **1978**, 26 (2), 218-231, DOI: 10.1016/0021-9991(78)90092-X.
- (24) Obara, S. y Saika, A. General recurrence formulas for molecular integrals over Cartesian Gaussian functions. *The Journal of Chemical Physics* **1988**, 89 (3), 1540-1559, DOI: 10.1063/1.455717.
- (25) Rák, Á. y Cserey, G. The BRUSH algorithm for two-electron integrals on GPU. *Chemical Physics Letters* **2015**, 622, 92-98, DOI: 10.1016/j.cpllett.2015.01.023.
- (26) Gill, P. M. y Pople, J. A. The prism algorithm for two-electron integrals. *International Journal of Quantum Chemistry* **1991**, 40 (6), 753-772, DOI: 10.1002/qua.560400605.
- (27) Helgaker, T.; Jørgensen, P. y Olsen, J. en *Molecular Electronic-Structure Theory*; John Wiley & Sons, Ltd: 2000; cap. 8, págs. 287-335, DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119019572.ch8>.
- (28) Stone, J. E.; Hardy, D. J.; Ufimtsev, I. S. y Schulten, K. GPU-accelerated molecular modeling coming of age. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **2010**, 29 (2), 116-125, DOI: 10.1016/j.jm gm.2010.06.010.
- (29) Luehr, N.; Ufimtsev, I. S. y Martínez, T. J. Dynamic precision for electron repulsion integral evaluation on graphical processing units (GPUs). *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, 7 (4), 949-954, DOI: 10.1021/ct100701w.
- (30) Miao, Y. y Merz, K. M. Acceleration of high angular momentum electron repulsion integrals and integral derivatives on graphics processing units.

- Journal of Chemical Theory and Computation* **2015**, *11* (4), 1449-1462, DOI: 10.1021/ct500984t.
- (31) Kussmann, J. y Ochsenfeld, C. Hybrid CPU/GPU Integral Engine for Strong-Scaling Ab Initio Methods. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2017**, *13* (7), 3153-3159, DOI: 10.1021/acs.jctc.6b01166.
- (32) Tornai, G. J.; Ladjánszki, I.; Rák, Á.; Kis, G. y Cserey, G. Calculation of Quantum Chemical Two-Electron Integrals by Applying Compiler Technology on GPU. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2019**, *15* (10), 5319-5331, DOI: 10.1021/acs.jctc.9b00560.
- (33) Huhn, W. P.; Lange, B.; zhe Yu, V. W.; Yoon, M. y Blum, V. GPU acceleration of all-electron electronic structure theory using localized numeric atom-centered basis functions. *Computer Physics Communications* **2020**, *254*, 107314, DOI: 10.1016/j.cpc.2020.107314.
- (34) Seritan, S.; Bannwarth, C.; Fales, B. S.; Hohenstein, E. G.; Isborn, C. M.; Kokkila-Schumacher, S. I.; Li, X.; Liu, F.; Luehr, N.; Snyder, J. W.; Song, C.; Titov, A. V.; Ufimtsev, I. S.; Wang, L. P. y Martínez, T. J. TeraChem: A graphical processing unit-accelerated electronic structure package for large-scale ab initio molecular dynamics. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2020**, DOI: 10.1002/wcms.1494.
- (35) Cruz Monterrosas, J. C. Métodos de integración en la química cuántica sobre cómputo heterogéneo, Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, 2022.
- (36) Sharma, S. y Beylkin, G. Efficient Evaluation of Two-Center Gaussian Integrals in Periodic Systems. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2021**, *17* (7), 3916-3922, DOI: 10.1021/acs.jctc.0c01195.
- (37) Chandrasekaran, S. y Juckeland, G., *OpenACC for Programmers: Concepts and Strategies*; Pearson Education: 2017.

- (38) Wolf, L. The GPU Revolution. *Chemical & Engineering News* **2010**, 88 (44), 27-29.
- (39) Manathunga, M.; Aktulga, H. M.; Götz, A. W. y Merz, K. M. Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Simulations on NVIDIA and AMD Graphics Processing Units. *Journal of Chemical Information and Modeling* **2023**, 63 (3), 711-717, DOI: 10.1021/acs.jcim.2c01505.
- (40) Nvidia Corporation GPU-Accelerated applications <https://www.nvidia.com/content/dam/en-zz/Solutions/Data-Center/tesla-product-literature/gpu-applications-catalog.pdf> (visitado 18-09-2020).
- (41) Braun, E., *Arquitectura de sólidos y líquidos*, 3.^a ed.; La ciencia para todos; Fondo De Cultura Economica: Ciudad de México, 2001.
- (42) Sands, D. E., *Introduction to Crystallography*; Dover Books on Chemistry Series; Dover Publications: 1993.
- (43) Tinkham, M., *Group Theory and Quantum Mechanics*; Dover Books on Chemistry; Dover Publications: 2012.
- (44) Saunders, V. R.; Freyria-Fava, C.; Dovesi, R.; Salasco, L. y Roetti, C. On the electrostatic potential in crystalline systems where the charge density is expanded in gaussian functions. *Molecular Physics* **1992**, 77 (4), 629-665, DOI: 10.1080/00268979200102671.
- (45) Saunders, V. R. en *Methods in Computational Molecular Physics*, Diercksen, G. H. F. y Wilson, S., eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1983, págs. 1-36, DOI: 10.1007/978-94-009-7200-1_1.
- (46) Demichelis, R. Discussion about some parts of the CRYSTAL code - Work in progress, <https://www.crystal.unito.it/documentation.pdf>, Consultado el 20 de Agosto del 2021. Disponible en <https://web.archive.org/web/20221011093900/https://www.crystal.unito.it/documentation.pdf>, 2008.

-
- (47) Szabo, A. y Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications Inc.: 1996.
- (48) Shavitt, I. The Gaussian function in calculations of statistical mechanics and quantum mechanics. *Methods of Computational Physics* **1963**, 2, 1-45.
- (49) Pisani, C.; Dovesi, R. y Roetti, C., *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems, Lecture Notes in Chemistry, vol. 48*; Lecture Notes in Chemistry, vol. 48; Springer Berlin Heidelberg: 1988, págs. 1-38.
- (50) Dovesi, R. et al. The CRYSTAL code, 1976-2020 and beyond, a long story. *The Journal of chemical physics* **2020**, 152 (20), 204111, DOI: 10.1063/5.0004892.
- (51) Ibarra, I. A.; Yang, S.; Lin, X.; Blake, A. J.; Rizkallah, P. J.; Nowell, H.; Allan, D. R.; Champness, N. R.; Hubberstey, P. y Schröder, M. Highly porous and robust scandium-based metal-organic frameworks for hydrogen storage. *Chemical Communications* **2011**, 47 (29), 8304-8306, DOI: 10.1039/c1cc11168j.
- (52) Sánchez-Bautista, J. E.; Landeros-Rivera, B.; Jurado-Vázquez, T.; Martínez, A.; González-Zamora, E.; Balmaseda, J.; Vargas, R. e Ibarra, I. A. CO₂ capture enhancement for InOF-1: confinement of 2-propanol. *Dalton Transactions* **2019**, 48 (16), 5176-5182, DOI: 10.1039/c9dt00384c.
- (53) Jurado-Vázquez, T.; Sánchez-González, E.; Campos-Reales-Pineda, A. E.; Islas-Jácome, A.; Lima, E.; González-Zamora, E. e Ibarra, I. A. MFM-300: From air pollution remediation to toxic gas detection. *Polyhedron* **2019**, 157, 495-504, DOI: 10.1016/j.poly.2018.10.025.
- (54) Li, H.; Li, L.; Lin, R.-B.; Zhou, W.; Zhang, Z.; Xiang, S. y Chen, B. Porous metal-organic frameworks for gas storage and separation: Status and challenges. *EnergyChem* **2019**, 1, 100006, DOI: 10.1016/j.enchem.2019.100006.

- (55) Barrios-Vargas, L. J.; Ruiz-Montoya, J. G.; Landeros-Rivera, B.; Álvarez, J. R.; Alvarado-Alvarado, D.; Vargas, R.; Martínez, A.; González-Zamora, E.; Cáceres, L. M.; Morales, J. C. e Ibarra, I. A. Confined benzene within InOF-1: contrasting CO₂ and SO₂ capture behaviours. *Dalton Transactions* **2020**, 49 (9), 2786-2793, DOI: 10.1039/C9DT04667D.
- (56) Reiffenstein, R. J.; Hulbert, W. C. y Roth, S. H. Toxicology of hydrogen sulfide. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology* **1992**, 32, 109-134, DOI: 10.1146/annurev.pa.32.040192.000545.
- (57) Guidotti, T. L. Hydrogen sulfide: Advances in understanding human toxicity. *International Journal of Toxicology* **2010**, 29, 569-581, DOI: 10.1177/1091581810384882.
- (58) Amoatey, P.; Omidvarborna, H.; Baawain, M. S. y Al-Mamun, A. Emissions and exposure assessments of SO_x, NO_x, PM_{10/2.5} and trace metals from oil industries: A review study (2000–2018). *Process Safety and Environmental Protection* **2019**, 123, 215-228, DOI: 10.1016/j.psep.2019.01.014.
- (59) Klimont, Z.; Smith, S. J. y Cofala, J. The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000-2011 emissions. *Environmental Research Letters* **2013**, 8.
- (60) Westberg, K.; Cohen, N. y Wilson, K. W. Carbon monoxide: Its role in photochemical smog formation 1013-1015. *Science* **1971**, 171, 1013-1015, DOI: 10.1126/science.171.3975.1013.
- (61) Prockop, L. D. y Chichkova, R. I. Carbon monoxide intoxication: An updated review. *Journal of the Neurological Sciences* **2007**, 262, 122-130, DOI: 10.1016/j.jns.2007.06.037.
- (62) Gałezowska, G.; Chraniuk, M. y Wolska, L. In vitro assays as a tool for determination of VOCs toxic effect on respiratory system: A critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2016**, 77, 14-22, DOI: 10.1016/j.trac.2015.10.012.

- (63) Han, S.; Huang, Y.; Watanabe, T.; Nair, S.; Walton, K. S.; Sholl, D. S. y Meredith, J. C. MOF stability and gas adsorption as a function of exposure to water, humid air, SO₂, and NO₂. *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *173*, 86-91, DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.02.002.
- (64) Vellingiri, K.; Deep, A. y Kim, K. H. Metal-Organic Frameworks as a Potential Platform for Selective Treatment of Gaseous Sulfur Compounds. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2016**, *8*, 29835-29857, DOI: 10.1021/acsami.6b10482.
- (65) Rieth, A. J.; Wright, A. M. y Dincă, M. Kinetic stability of metal-organic frameworks for corrosive and coordinating gas capture. *Nature Reviews Materials* **2019**, *4*, 708-725, DOI: 10.1038/s41578-019-0140-1.
- (66) Ibarra, I. A.; Yang, S.; Lin, X.; Blake, A. J.; Rizkallah, P. J.; Nowell, H.; Allan, D. R.; Champness, N. R.; Hubberstey, P. y Schröder, M. Highly porous and robust scandium-based metal-organic frameworks for hydrogen storage. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8304-8306, DOI: 10.1039/C1CC11168J.
- (67) Qian, J.; Jiang, F.; Yuan, D.; Wu, M.; Zhang, S.; Zhang, L. y Hong, M. Highly selective carbon dioxide adsorption in a water-stable indium-organic framework material. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9696-9698, DOI: 10.1039/C2CC35068H.
- (68) Of Pure, ". U. y Chemistry.", A., *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC recommendations 2005*; Royal Society of Chemistry Publishing/IUPAC,.: 2005.
- (69) Yang, S.; Sun, J.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Callear, S. K.; David, W. I.; Anderson, D. P.; Newby, R.; Blake, A. J.; Parker, J. E.; Tang, C. C. y Schröder, M. Selectivity and direct visualization of carbon dioxide and sulfur dioxide in a decorated porous host. *Nature Chemistry* **2012**, *4*, 887-894, DOI: 10.1038/nchem.1457.
- (70) Rivera-Almazo, M.; Díaz-Ramírez, M. L.; Hernández-Esparza, R.; Vargas, R.; Martínez, A.; Martis, V.; Sáenz-Cavazos, P. A.; Williams, D.; Lima, E.;

- Ibarra, I. A. y Garza, J. Identification of the preferential CO and SO₂ adsorption sites within NOTT-401. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, 23 (2), 1454-1463, DOI: 10.1039/d0cp04668j.
- (71) Rivera-Almazo, M.; Perez-Sanchez, E.; Martínez-Ahumada, E.; Martínez, A.; Garza, J.; Ibarra, I. A. y Vargas, R. Isostructural MFM-300(Sc) and MFM-300(In): Adsorption Behavior to Determine Their Differences. *Journal of Physical Chemistry C* **2022**, 126 (14), 6465-6471, DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c00742.
- (72) Parr, R. G. y Weitao, Y., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; International Series of Monographs on Chemistry; Oxford University Press: 1994.
- (73) Vosko, S. H.; Wilk, L. y Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics* **1980**, 58 (8), 1200-1211, DOI: 10.1139/p80-159.
- (74) Lee, C.; Yang, W. y Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789, DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- (75) Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 98 (7), 5648-5652, DOI: 10.1063/1.464913.
- (76) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F. y Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98 (45), 11623-11627.
- (77) Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry* **2006**, 27 (15), 1787-1799, DOI: 10.1002/jcc.20495.

- (78) Civalleri, B.; Zicovich-Wilson, C. M.; Valenzano, L. y Ugliengo, P. B3LYP augmented with an empirical dispersion term (B3LYP-D*) as applied to molecular crystals. *CrystEngComm* **2008**, *10* (4), 405-410, DOI: 10.1039/b715018k.
- (79) Choudhuri, I.; Ye, J. y Truhlar, D. G. Computational quantum chemistry of metal-organic frameworks. *Chemical Physics Reviews* **2023**, *4* (3), 31304, DOI: 10.1063/5.0153656.
- (80) Vilela Oliveira, D.; Laun, J.; Peintinger, M. F. y Bredow, T. BSSE-correction scheme for consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *Journal of Computational Chemistry* **2019**, *40* (27), 2364-2376, DOI: 10.1002/jcc.26013.
- (81) Laun, J.; Vilela Oliveira, D. y Bredow, T. Consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality of the fifth period for solid-state calculations. *Journal of Computational Chemistry* **2018**, *39* (19), 1285-1290, DOI: 10.1002/jcc.25195.
- (82) Monkhorst, H. J. y Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B* **1976**, *13* (12), 5188-5192.
- (83) Landeros-Rivera, B.; Ibarra, I. A.; Díaz-Ramírez, M. L.; Vargas, R.; Lara-García, H. A.; Garza, J. y Martínez, A. A detailed description of the CO molecule adsorbed in InOF-1. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22* (15), 7969-7974, DOI: 10.1039/d0cp00579g.
- (84) Bader, R. F. Principle of stationary action and the definition of a proper open system. *Physical Review B* **1994**, *49* (19), 13348-13356, DOI: 10.1103/PhysRevB.49.13348.
- (85) Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J. y Yang, W. Revealing noncovalent interactions. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (18), 6498-6506, DOI: 10.1021/ja100936w.

- (86) Hernández-Esparza, R.; Mejía-Chica, S. M.; Zapata-Escobar, A. D.; Guevara-García, A.; Martínez-Melchor, A.; Hernández-Pérez, J. M.; Vargas, R. y Garza, J. Grid-based algorithm to search critical points, in the electron density, accelerated by graphics processing units. *Journal of Computational Chemistry* **2014**, *35* (31), 2272-2278, DOI: 10.1002/jcc.23752.
- (87) Hernández-Esparza, R.; Vázquez-Mayagoitia, Á.; Soriano-Agueda, L. A.; Vargas, R. y Garza, J. GPUs as boosters to analyze scalar and vector fields in quantum chemistry. *International Journal of Quantum Chemistry* **2019**, *119* (2), 1-9, DOI: 10.1002/qua.25671.
- (88) Ferrero, M.; Rérat, M.; Orlando, R.; Dovesi, R. y Bush, I. J. Coupled perturbed Kohn-Sham calculation of static polarizabilities of periodic compounds. *Journal of Physics: Conference Series* **2008**, *117* (1), DOI: 10.1088/1742-6596/117/1/012016.
- (89) Muentzer, J. S. Electric dipole moment of carbon monoxide. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1975**, *55* (1-3), 490-491, DOI: 10.1016/0022-2852(75)90287-8.
- (90) Scuseria, G. E.; Miller, M. D.; Jensen, F. y Geertsen, J. The dipole moment of carbon monoxide. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94* (10), 6660-6663, DOI: 10.1063/1.460293.
- (91) Frenking, G. Electronic Structure of CO—An Exercise in Modern Chemical Bonding Theory. *Journal of computational chemistry* **2012**, *32*, 174-182, DOI: 10.1002/jcc.
- (92) Hait, D. y Head-Gordon, M. How Accurate Is Density Functional Theory at Predicting Dipole Moments? An Assessment Using a New Database of 200 Benchmark Values. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2018**, *14* (4), 1969-1981, DOI: 10.1021/acs.jctc.7b01252.
- (93) Steiner, T. The whole palette of hydrogen bonds. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, *41*, 48.

- (94) Martínez-Ahumada, E.; Díaz-Ramírez, M. L.; Lara-García, H. A.; Williams, D. R.; Martis, V.; Jancik, V.; Jancik, V.; Lima, E. e Ibarra, I. A. High and reversible SO₂ capture by a chemically stable Cr(III)-based MOF. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, 11515-11520, DOI: 10.1039/c9ta13524c.
- (95) Bogojeski, M.; Vogt-Maranto, L.; Tuckerman, M. E.; Müller, K. R. y Burke, K. Quantum chemical accuracy from density functional approximations via machine learning. *Nature Communications* **2020**, *11* (1), DOI: 10.1038/s41467-020-19093-1.
- (96) Beata, G.; Perego, G. y Civalleri, B. CRYSPLOT: A new tool to visualize physical and chemical properties of molecules, polymers, surfaces, and crystalline solids. *Journal of Computational Chemistry* **2019**, *40* (26), 2329-2338, DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.25858>.
- (97) Turner, M. J.; McKinnon, J. J.; Jayatilaka, D. y Spackman, M. A. Visualisation and characterisation of voids in crystalline materials. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1804-1813, DOI: 10.1039/C0CE00683A.
- (98) Oliveira, M. J. et al. The CECAM electronic structure library and the modular software development paradigm. *The Journal of chemical physics* **2020**, *153* (2), 024117, DOI: 10.1063/5.0012901.
- (99) Valeev, E. F. Libint: A Library for the Evaluation of Molecular Integrals of Many-Body Operators over Gaussian Functions, version 2.7.2 repositorio GitHub, <https://github.com/evaleev/libint> (visitado 19-03-2023).
- (100) Sun, Q. Libcint: An efficient general integral library for Gaussian basis functions. *Journal of Computational Chemistry* **2015**, *36*, 1664-1671, DOI: 10.1002/jcc.23981.
- (101) Zhang, J. Libreta: Computerized Optimization and Code Synthesis for Electron Repulsion Integral Evaluation. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2018**, *14* (2), 572-587, DOI: 10.1021/acs.jctc.7b00788.

- (102) Masur, O.; Schütz, M.; Maschio, L. y Usvyat, D. Fragment-Based Direct-Local-Ring-Coupled-Cluster Doubles Treatment Embedded in the Periodic Hartree-Fock Solution. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2016**, *12* (10), 5145-5156, DOI: 10.1021/acs.jctc.6b00651.
- (103) Zhang, I. Y. y Grüneis, A. Coupled cluster theory in materials science. *Frontiers in Materials* **2019**, *6* (June), DOI: 10.3389/fmats.2019.00123.
- (104) Lin, H. H.; Maschio, L.; Kats, D.; Usvyat, D. y Heine, T. Fragment-Based Restricted Active Space Configuration Interaction with Second-Order Corrections Embedded in Periodic Hartree-Fock Wave Function. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2020**, *16* (11), 7100-7108, DOI: 10.1021/acs.jctc.0c00576.
- (105) Wang, Y.; Ni, Z.; Neese, F.; Li, W.; Guo, Y. y Li, S. Cluster-in-Molecule Method Combined with the Domain-Based Local Pair Natural Orbital Approach for Electron Correlation Calculations of Periodic Systems. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2022**, *18* (11), 6510-6521, DOI: 10.1021/acs.jctc.2c00412.
- (106) Christlmaier, E. M.; Kats, D.; Alavi, A. y Usvyat, D. Full configuration interaction quantum Monte Carlo treatment of fragments embedded in a periodic mean field. *Journal of Chemical Physics* **2022**, *156* (15), DOI: 10.1063/5.0084040.
- (107) Keith, J. A.; Vassilev-Galindo, V.; Cheng, B.; Chmiela, S.; Gastegger, M.; Müller, K. R. y Tkatchenko, A. Combining Machine Learning and Computational Chemistry for Predictive Insights into Chemical Systems. *Chemical Reviews* **2021**, *121* (16), 9816-9872, DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00107.
- (108) November 2022 | Top 500 <https://www.top500.org/lists/top500/2022/11/> (visitado 19-03-2023).
- (109) Zahran, M. Heterogeneous Computing: Here to Stay. *Queue* **2016**, *14* (6), 40:31-40:42, DOI: 10.1145/3028687.3038873.

-
- (110) Versus CPU comparisons | Compare processors & benchmarks - Versus <https://versus.com/en/cpu> (visitado 19-03-2023).
- (111) Sanders, J. y Kandrot, E., *CUDA by Example: An Introduction to General-Purpose GPU Programming*; Pearson Education: 2010.
- (112) Farber, R., *Parallel Programming with OpenACC*; Elsevier Science: 2016.
- (113) NVIDIA Corporation PGI Compilers & Tools, <https://www.pgroup.com>, Consultado el 20 de Mayo del 2019., 2019.
- (114) NVIDIA Corporation High Performance Computing HPC SDK | NVIDIA Developer, <https://developer.nvidia.com/hpc-sdk>, Consultado el 19 de Marzo del 2023., 2023.
- (115) Eriksen, J. J. Efficient and portable acceleration of quantum chemical many-body methods in mixed floating point precision using OpenACC compiler directives. *Molecular Physics* **2017**, 115 (17-18), 2086-2101, DOI: 10.1080/00268976.2016.1271155.
- (116) Stroustrup, B., *A Tour of C++*, 2.^a ed.; C++ In-Depth Series; Addison-Wesley Professional: 2018.
- (117) Balagurusamy, E., *Object Oriented Programming With C++*; Tata McGraw-Hill: 2008.
- (118) OpenACC Homepage | OpenACC <https://www.openacc.org/> (visitado 19-03-2023).
- (119) OpenMP Home - OpenMP <https://www.openmp.org/> (visitado 19-03-2023).
- (120) The Khronos Group Inc OpenCL Overview <https://www.khronos.org/openc1/> (visitado 19-03-2023).
- (121) Allen, M. P. y Tildesley, D. J., *Computer simulation of liquids: Second edition*, 2017, págs. 1-626, DOI: 10.1093/oso/9780198803195.001.0001.
- (122) Guennebaud, G.; Jacob, B. et al. Eigen v3, <http://eigen.tuxfamily.org>, 2010.
-

- (123) CRYSTAL tools CRYSTALpytools repositorio GitHub, <https://github.com/crystal-code-tools/CRYSTALpytools> (visitado 22-05-2023).
- (124) Wolfram Research, Inc. Mathematica, Version 13.2, Champaign, IL, 2022.
- (125) Meurer, A. et al. SymPy: symbolic computing in Python. *PeerJ Computer Science* **2017**, 3, e103, DOI: 10.7717/peerj-cs.103.
- (126) Desmarais, J. K.; Erba, A. y Dovesi, R. Generalization of the periodic LCAO approach in the CRYSTAL code to g-type orbitals. *Theoretical Chemistry Accounts* **2018**, 137 (2), DOI: 10.1007/s00214-018-2200-9.
- (127) López-Olvera, A.; Flores, J. G.; Aguilar-Pliego, J.; Brozek, C. K.; Gutiérrez-Alejandre, A. e Ibarra, I. A. Chemical Transformation of H₂S within the Pores of Metal-Organic Frameworks: Formation of Polysulfides. *Chemistry of Materials* **2021**, 33, 6269-6276, DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c01918.
- (128) Pisani, C.; Dovesi, R.; Roetti, C.; Causà, M.; Orlando, R.; Casassa, S. y Saunders, V. R. CRYSTAL and EMBED, two computational tools for the ab initio Study of Electronic Properties of Crystals. *International Journal of Quantum Chemistry*, **1999**, 77 (2000), 1032-1048.
- (129) Bader, R. F. W., *Atoms In Molecules: A quantum theory*; International series of monographs on chemistry; Clarendon Press: 1990.
- (130) Popelier, P., *Atoms in Molecules: An Introduction*; Prentice Hall: 2000.
- (131) Abramov, Y. A. On the Possibility of Kinetic Energy Density Evaluation from the Experimental Electron-Density Distribution. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* **1997**, 53 (3), 264-272, DOI: 10.1107/S010876739601495X.
- (132) Espinosa, E.; Molins, E. y Lecomte, C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chemical Physics Letters* **1998**, 285 (3-4), 170-173, DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00036-0.

-
- (133) Landeros-Rivera, B. y Contreras-García, J. en *Advances in Quantum Chemical Topology Beyond QTAIM*, Rodríguez, J. I., Cortés-Guzmán, F. y Anderson, J. S., eds.; Elsevier: 2023, págs. 491-513, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90891-7.00006-2>.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00186

Matrícula: 2173802190

Funciones gaussianas en sistemas periódicos: aplicaciones en MOF y evaluación de integrales electrónicas.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:30 horas del día 13 del mes de septiembre del año 2023 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA
- DR. ROBIN PREENJA SAGAR
- DR. MINHUY HO NGUYEN
- DR. JULIO MANUEL HERNANDEZ PEREZ
- DR. JOEL IRETA MORENO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: MARCOS RIVERA ALMAZO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



MARCOS RIVERA ALMAZO
ALUMNO

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA

VOCAL

DR. ROBIN PREENJA SAGAR

VOCAL

DR. MINHUY HO NGUYEN

VOCAL

DR. JULIO MANUEL HERNANDEZ PEREZ

SECRETARIO

DR. JOEL IRETA MORENO