

Claves de la simulación molecular para el estudio de procesos de adsorción en estructuras metal-orgánicas

David Fairén-Jiménez

Resumen: La simulación molecular es una potente herramienta para predecir el comportamiento de las estructuras metal-orgánicas (metal-organic frameworks, MOFs) y, a la vez, poder comprender mejor los procesos de adsorción a nivel molecular. A lo largo de este trabajo, mostramos una visión general sobre cómo puede emplearse la simulación molecular para el estudio de los MOFs. Asimismo describo cómo se puede utilizar este conocimiento para desarrollar nuevas ideas que relacionen la construcción de este tipo de materiales con su comportamiento en aplicaciones específicas referidas a los procesos de adsorción.

Palabras clave: Simulación molecular, programa Monte Carlo Gran Canónico (GCMC), MOFs, adsorción, porosidad.

Abstract: Molecular simulation is a powerful tool to predict the behaviour of metal-organic frameworks (MOFs) and, in turn, to understand the adsorption processes at the molecular level. Throughout this paper, I show an overview of how molecular simulation can be used for the study of MOFs. I also describe how this knowledge can be employed to develop new ideas that relate the synthesis of such materials with their behaviour in specific applications relating to adsorption processes.

Keywords: Molecular simulations, Grand Canonical Monte Carlo program (GCMC), metal-organic frameworks, adsorption, porosity.

Introducción

Desde hace más de 50 años, y desde que el grupo de Metropolis realizó las primeras simulaciones mediante el método Monte Carlo,^[1] la simulación molecular ha jugado un importante y creciente papel en un amplio conjunto de áreas científicas. Su aplicación abarca desde el estudio de las propiedades termodinámicas de la materia al diseño de nuevos materiales o la síntesis de nuevos fármacos. La razón de su importancia reside en la capacidad de la simulación como valiosa alternativa a los experimentos cuando las condiciones de interés son difíciles de conseguir (por ejemplo: temperaturas y presiones extremas). Además, la simulación molecular nos ofrece la posibilidad de poder estudiar un elevado número de sistemas y condiciones de una manera rápida, sencilla y barata. Mediante la simulación somos capaces de imaginar sistemas físico-químicos hipotéticos cuyas propiedades pueden facilitar gran cantidad de información. Estas nuevas posibilidades han demostrado ser muy importantes, entre otras cosas, a la hora de proponer nuevos materiales y estructuras porosas relacionadas con la adsorción.



D. Fairén-Jiménez

Institute for Materials and Processes, School of Engineering,
University of Edinburgh, Edinburgh, EH9 3JL, United Kingdom
C-e: David.Fairen@ed.ac.uk

Recibido: 24/03/2010. Aceptado 28/04/2010

Los materiales porosos tienen una gran importancia en la industria, formando un sector fundamental dentro de la ciencia de los materiales. Por ejemplo, tanto las zeolitas como los carbones activados presentan un amplio espectro de aplicaciones dentro de la industria petroquímica, el tratamiento de aguas y la purificación y separación de gases. El interés de estos materiales reside en su estructura porosa, que les confiere un elevado volumen de porosidad y una elevada área superficial –hablamos de superficies aparentes de hasta 4000 m²/g–. Una elevada superficie aumenta la posibilidad de interacción con el material, mientras que un elevado volumen de poros permite una mayor capacidad máxima de retención. Gran parte de estos materiales son denominados microporosos, lo que supone una porosidad de tamaño inferior a 2 nm o, lo que es lo mismo, una dimensión cercana al tamaño de las moléculas. Estos materiales microporosos tienen gran interés debido a que una molécula de gas en el interior de uno de estos poros sentirá una fuerte interacción (interacciones débiles de tipo dispersivo tales como van der Waals) con el material debido a la cercanía de varias paredes del sólido. Este incremento en la interacción implica una concentración de dicho gas en la superficie del material y, por lo tanto, un proceso de adsorción. Por otro lado, cuando la concentración del gas se produce en el interior de la fase sólida del material, y no en su superficie, estaríamos hablando de un proceso de absorción.

Los procesos relacionados con la adsorción han sido conocidos desde la antigüedad,^[2] donde el carbón activado ha jugado un papel fundamental. Sin embargo, el estudio de nuevos materiales con mayores capacidades de adsorción y elevada selectividad (elevada capacidad de adsorción de un gas específico frente a otros) sigue estando muy presente, como por ejemplo para la captura de CO₂ y la lucha contra el efecto invernadero o el almacenamiento de metano e hidrógeno como combustible para automóviles. En los últimos años, y dentro del estudio de los materiales porosos, las estructuras metal-orgánicas (llamadas en inglés *metal-organic frameworks*, MOFs) han despertado un gran

interés.^[3-4] La mayor ventaja de los MOFs frente a materiales clásicos como los carbones activados o las zeolitas reside en la posibilidad de poder diseñar a medida estos materiales para una aplicación específica. La síntesis de los MOFs se realiza mediante el ensamblaje de metales y moléculas orgánicas como si fuese un juego de construcciones a nivel molecular (Figura 1). Así, si incorporamos una molécula orgánica puente de mayor tamaño, aumentaremos el tamaño de las cavidades. Además, si incorporamos sustituyentes químicos en estos puentes orgánicos, estaremos creando un material cuya superficie mostrará dichos grupos. Por otra parte, si cambiamos el metal, seguramente seremos capaces de variar las propiedades del nuevo material. Algo muy interesante desde el punto de vista de la simulación molecular es que estos materiales presentan una estructura cristalina de la que conoceremos la posición espacial de cada átomo –es decir, conoceremos sus coordenadas–, y por lo tanto seremos capaces de calcular la interacción de una molécula de gas con cada posición atómica.

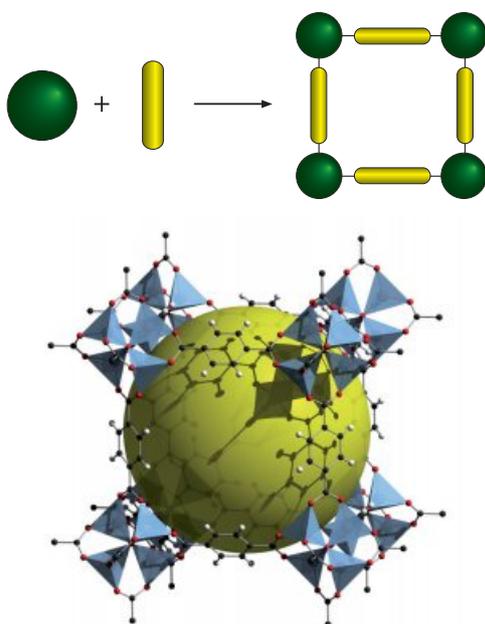


Figura 1. Representación esquemática del auto ensamblaje de los MOFs: clústeres metálicos, esferas verdes; puentes orgánicos, segmentos amarillos. Debajo está representado IRMOF-1 como estructura prototípica.⁴

Para poder identificar qué materiales son interesantes para una aplicación específica, es fundamental conocer la relación sólido-gas, o lo que es lo mismo, adsorbente-adsorbato. En este sentido, la simulación molecular facilita la conexión entre los fenómenos de adsorción a nivel molecular y el comportamiento de un material a escala macroscópica similar a cualquier experimento. Generalmente, estos experimentos tienen la forma de isoterma de adsorción, es decir, el estudio de la cantidad adsorbida de gas (masa o volumen) conforme aumenta la presión. La simulación molecular es capaz de predecir de manera cuantitativa cuál es la capacidad de adsorción de un material o, en caso de mezclas, es capaz de predecir la selectividad de un compuesto frente a los otros. Más aún,

la simulación permite un detalle a nivel molecular muy difícil de conseguir mediante métodos experimentales. Por ejemplo, en qué regiones del material –puentes orgánicos, metales– existe mayor interacción con una molécula de gas y así, dónde se produce la adsorción. Esta estrategia permite estudiar en detalle cómo influye la estructura de MOFs existentes o hipotéticos en su comportamiento durante la adsorción.

En este artículo, proporciono una visión general sobre cómo puede emplearse la simulación molecular para la caracterización de MOFs en aplicaciones relacionadas con la adsorción. La importancia del nivel de detalle que nos ofrece la simulación molecular es fundamental para desarrollar ideas concretas en la construcción de nuevos MOFs para aplicaciones específicas, así como para explicar el mecanismo del proceso de adsorción en este tipo de materiales. Me centraré en las simulaciones Monte Carlo como el método más utilizado para predecir isothermas de adsorción.

Simulación molecular: método Monte Carlo

El método Monte Carlo es una técnica estocástica, lo que significa que se basa en el uso de números aleatorios y el estudio de la probabilidad para investigar problemas reales. Puesto que la capital del juego de azar se situaba en Mónaco, el método recibió el nombre de su casino. Uno de los ejemplos más sencillos para mostrar en qué consiste el método de Monte Carlo reside la utilización del método para calcular el número π . La Figura 2 describe un círculo de radio R dentro de un cuadrado de lado $2R$, donde el área del círculo será πR^2 y el área del cuadrado $(2R)^2$.

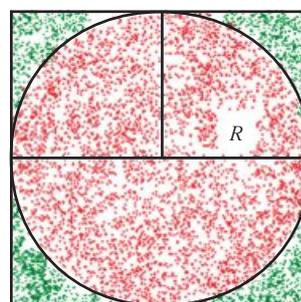


Figura 2. Representación para el cálculo de π mediante método Monte Carlo.

Así, la relación entre ambas áreas será φ :

$$\varphi = \frac{\pi R^2}{(2R)^2} = \frac{\pi}{4} \quad (1)$$

Esto significa que si escogemos N posiciones dentro de esa figura al azar –puntos verdes y rojos, en la figura–, aproximadamente $N \cdot \pi / 4$ posiciones caerán dentro del círculo (M –puntos rojos, en la figura–). Por lo tanto, podemos aproximar el valor de π mediante la ecuación:

$$M = N \cdot \varphi = \frac{N \cdot \pi}{4} \quad (2)$$

$$\pi = \frac{4 \cdot M}{N} \quad (3)$$

Por supuesto la fiabilidad para encontrar un valor de π apropiado aumentará conforme aumente el número de posiciones aleatorias (N).

El método más general para estudiar los procesos de adsorción en equilibrio es a través de la simulación Monte Carlo y el colectivo gran canónico (GCMC, de sus siglas en inglés).^[5] Esto significa que tanto el potencial químico (relacionado con la concentración o presión del gas mediante una ecuación de estado), el volumen y la temperatura del sistema se mantiene fijo, permitiendo que el número de moléculas de gas fluctúe hasta alcanzar el equilibrio, tal y como ocurre en un experimento de adsorción clásico. Cada simulación Monte Carlo consiste en millones de movimientos aleatorios: inserción de una molécula, eliminación, rotación o traslación a través de la porosidad, de los cuales solo algunos serán aceptados. De manera similar al cálculo de π mostrado más arriba, el requisito para que cada movimiento sea aceptado es que cumpla con un valor de energía acorde con la distribución de Boltzmann. Una simplificación de este proceso sería decir que un movimiento es aceptado si la nueva posición implica una estabilización en la energía del sistema. En cada punto de la isoterma se suele realizar un elevado número de movimientos aleatorios hasta comprobar que se ha alcanzado el equilibrio. A partir de este momento, los movimientos aleatorios continúan –ahora ya en equilibrio– para poder aplicar estadísticas a nuestro sistema y poder obtener los parámetros macroscópicos necesarios (por ejemplo, número de moléculas adsorbidas a cierta presión).

Para la simulación de un proceso de adsorción en compuestos cristalinos es necesario contar en primer lugar con un modelo estructural tanto del adsorbente como del gas a estudiar. El modelo de un material –es decir, la posición de cada átomo que lo conforma– se obtiene a partir de sus coordenadas cristalográficas mediante difracción de rayos-X. En la mayoría de los casos se asume que el material está totalmente activado –no tiene restos de disolvente ni precursores en el interior de la estructura– y que no presenta ningún tipo de defecto cristalino. Además, se suele admitir que la estructura es rígida y no presenta ningún tipo de flexibilidad, una idea válida para gran número de MOFs.

Entrando en mayor detalle: las interacciones entre la estructura y las moléculas de gas que tendremos en cuenta incluyen en primer lugar las interacciones dispersivas de tipo van der Waals, descritas por el potencial de Lennard-Jones (ecuación 4).

$$U_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4)$$

donde r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j , ϵ es la profundidad del potencial y σ es la distancia mínima entre dos partículas. Ambos parámetros se encuentran tabulados en campos de fuerza genéricos tales como UFF, Dreiding u OPLS.^[6]

A la hora de tener en cuenta la existencia de interacciones electrostáticas de largo alcance, uno de los métodos más comunes para resolverlas es la utilización de las sumas de Ewald.^[7] Estas interacciones coulombianas pueden tener gran importancia ante la presencia de moléculas polares (CO_2 , N_2 , etc.). Previamente, es necesario calcular las cargas parciales de cada átomo en la estructura del MOF, que son una consecuen-

cia de la distinta densidad electrónica. Este cálculo se realiza mediante la mecánica cuántica a partir de, bien una estructura periódica completa, o bien a partir de un fragmento que sea capaz de representar a la estructura.^[8] Por último, en el caso del hidrógeno a baja temperatura (77 K), es necesario incluir efectos cuánticos.^[9]

Simulación molecular en los procesos de adsorción en MOFs

Isotermas de adsorción y área superficial

Existe un gran número de trabajos donde se ha empleado el método Monte Carlo para la obtención de isotermas de adsorción.^[10] Como ejemplo, la Figura 3 muestra una comparación entre una isoterma experimental y otra simulada para la adsorción de metano y dióxido de carbono sobre IRMOF-1,^[11] una estructura prototipo dentro de los MOFs. La capacidad de la simulación molecular para predecir una isoterma experimental es en ambos casos excelente, lo que demuestra el poder de las técnicas de simulación a la hora de predecir el comportamiento durante la adsorción de un material poroso de este tipo.

En muchos casos, sin embargo, puede parecer que, a primera vista, los resultados obtenidos mediante simulación difieren en gran medida de los resultados experimentales.

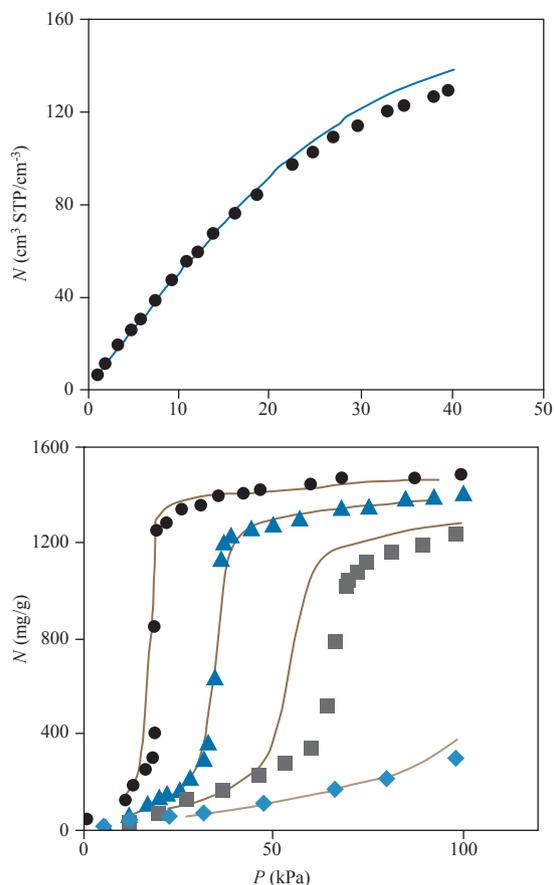


Figura 3. Comparación entre isotermas experimentales y simuladas para la adsorción en IRMOF-1. Metano a 298 K (arriba)^[11] y CO_2 a distintas temperaturas: 195 K, círculos; 208 K, triángulos; 218 K, cuadrados y 233 K, rombos (abajo).^[12] Símbolos, experimental; líneas, simulación.

Así, existen numerosos ejemplos donde la simulación predice capacidades de adsorción superiores a las experimentales.^[13] De manera general, podemos afirmar que esta discrepancia se debe a que nuestro modelo estructural es un sólido perfecto, infinito, sin ningún defecto ni molécula de disolvente en el interior de la porosidad. Al contrario, la calidad de la estructura de un sólido experimental va a depender de la síntesis, el proceso de activación del material –es decir, de la eliminación del disolvente– e incluso de su estabilidad, que podría dar lugar a colapsos de la porosidad.^[9] Estas diferencias con nuestro modelo vienen acompañadas por una disminución en la capacidad porosa observada experimentalmente y puede llegar a ser más o menos importante en función del proceso de obtención del MOF.

La capacidad de adsorción de un material suele estar relacionada con el valor de área superficial. A pesar de que en la mayoría de los sólidos microporosos el concepto de área superficial carece de sentido físico –donde es preferible hablar de volumen de microporosidad–, el *área superficial aparente* continúa siendo una característica muy importante.^[14-16] Su importancia reside en que este parámetro es capaz de cuantificar de una manera sencilla la capacidad de adsorción de cierto material para poder así compararlo con otros. El cálculo del área superficial aparente suele realizarse a través de una isoterma de N_2 y su estudio mediante la ecuación BET, pese a las limitaciones del modelo a la hora de aplicarlo a materiales microporosos.

Debido a que los MOFs son materiales cristalinos, el área superficial puede calcularse de manera geométrica; la Figura 4 representa el *área accesible* de un sólido, obtenida al hacer rodar una molécula por su superficie. Este área accesible puede calcularse mediante una integración utilizando el método Monte Carlo, donde una molécula sonda de tamaño específico –generalmente una molécula de N_2 – es insertada de manera aleatoria cerca de la superficie de la estructura, para comprobar después si solapa con los átomos que conforman el material.^[14-15] La fracción de moléculas que no solapan se utiliza para calcular el área accesible. Como demostraron Walton y Snurr,^[14] el área accesible coincide en gran medida con el área superficial aparente obtenida a partir de la ecuación BET en isotermas de adsorción de N_2 mediante simulación molecular. En ambos casos, por lo tanto, el sólido poroso a estudiar carece de cualquier defecto.

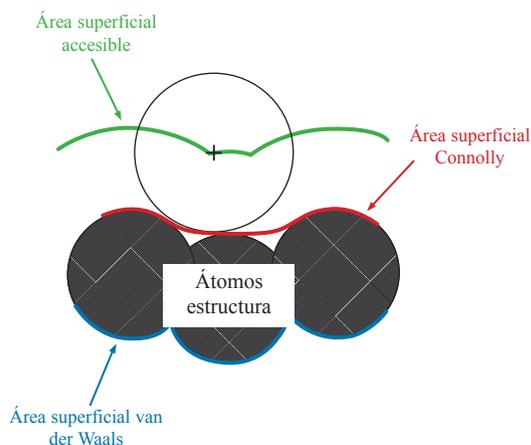


Figura 4. Definición de área superficial accesible.

Esta coincidencia entre ambos valores nos va a permitir disponer de un parámetro sencillo de calcular que juzgue la calidad de un MOF. Las discrepancias entre los valores experimentales de área superficial aparente y área accesible van a ser un indicativo de que existe algún problema, y no necesariamente en nuestro modelo. Así, un valor de superficie aparente –experimental– menor que el área accesible –simulada– muestra una posible existencia de moléculas de disolvente en el interior de la porosidad, colapsos en la porosidad, etc.

A modo de ejemplo mostramos una isoterma experimental de nitrógeno sobre una estructura que aquí denominamos I_{ACT} (Figura 5).^[17] Este material se sometió a un estudio del proceso de activación a distintas temperaturas para poder ver la evolución de su capacidad de adsorción. El área superficial aparente obtenida a partir de la ecuación BET dio un rango de valores situado entre $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (temperatura de activación de $110 \text{ }^\circ\text{C}$) y un máximo de $244 \text{ m}^2/\text{g}$ (temperatura de activación de $140 \text{ }^\circ\text{C}$). A pesar de esta mejora, tal y como se comprobó mediante análisis elemental, no fue posible eliminar la totalidad del disolvente en el que se sintetizó el material. De hecho, la superficie accesible obtenida mediante simulación molecular en la estructura perfecta y sin defectos fue de $414 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que puede ser considerado como el máximo teórico que se podría alcanzar.

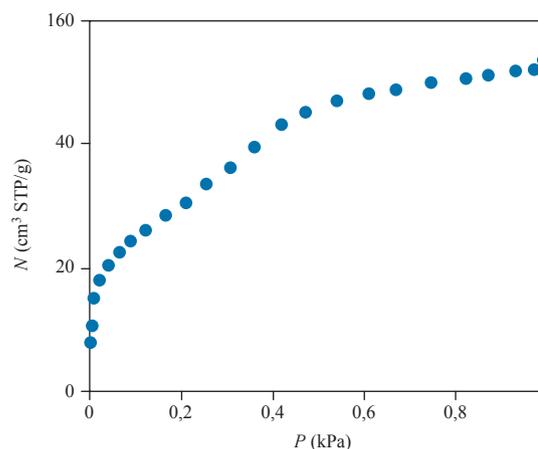


Figura 5. Isoterma de adsorción experimental de N_2 sobre I_{ACT} a 77 K .

Calor de adsorción: microcalorimetría

Las isotermas de adsorción son el método más utilizado para la caracterización de sólidos porosos debido a la sencillez del método experimental y la cantidad de información que facilita. Sin embargo, la microcalorimetría de adsorción es capaz de complementar esta información al poder obtener de manera directa la entalpía de adsorción. En otras palabras, es capaz de cuantificar las interacciones dentro de nuestro sistema. En materiales con superficies homogéneas, la entalpía de adsorción permanece constante mientras avanza la adsorción, mientras que los MOFs, debido a la existencia de cavidades de distintos tamaños y la unión de clústeres metálicos y puentes orgánicos, presentan superficies muy heterogéneas donde la entalpía de adsorción disminuye paulatinamente. En este tipo de materiales, las moléculas

se adsorberán en primer lugar en los centros activos que presentan una mayor interacción, por ejemplo esquinas y metales, para ir ocupando poco a poco aquellos lugares donde exista una interacción de menor intensidad.^[16] Asimismo, a medida que aumenta el grado de llenado, la interacción entre moléculas de gas adsorbidas jugará un papel fundamental. Es importante recalcar que mientras que el acceso a las técnicas experimentales de microcalorimetría de adsorción se encuentra más limitado, la simulación molecular nos permite obtener información similar de manera rápida y sencilla.

La utilidad de la calorimetría de adsorción se puede demostrar en el estudio de la selectividad de los MOFs ante una serie de gases.^[18] Definimos la selectividad de un material ante dos gases *A* y *B* mediante la ecuación (5):

$$S = \left(\frac{x_A/X_B}{y_A/y_B} \right) \quad (5)$$

donde x_i es la fracción molar adsorbidas de la especie *i*, e y_i es la fracción molar inicial, antes del proceso de adsorción. A medida que aumente la afinidad del material por el compuesto *A*, el valor de X_A aumentará y a su vez lo hará

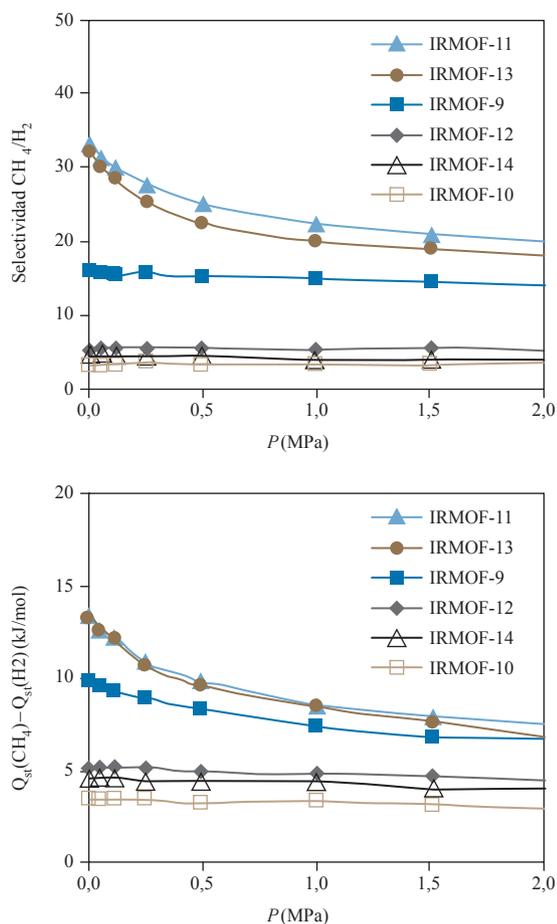


Figura 6. Adsorción de CH_4 e H_2 en distintos MOFs a partir de una mezcla binaria equimolecular a 298 K, (arriba) selectividad de CH_4 sobre H_2 y (abajo) diferencias entre los calores isostéricos de adsorción, relacionados con la interacción sólido-gas.^[18]

la selectividad. Ahora, si comparamos la selectividad de una serie de MOFs ante una mezcla de metano e hidrógeno, veremos distintas evoluciones a medida que aumenta la presión en el sistema. A la hora de comparar la evolución en la selectividad con la diferencia entre las entalpías de adsorción de metano e hidrógeno comprobamos como los perfiles son similares (Figura 6). La lógica se encuentra en que el gas que presente una mayor interacción con el material será adsorbido de manera preferente en la porosidad, incrementando su selectividad.

Asimismo, el estudio de la entalpía de adsorción es capaz de facilitarnos información sobre el proceso de adsorción. El valor de la entalpía de adsorción depende, como ya indicamos más arriba, del tamaño y la forma de la porosidad, así como de los grupos químicos que se encuentren en la superficie. De esta manera, un salto en las curvas de la entalpía de adsorción puede ser un indicativo de cambios en la estructura cristalina provocados por la adsorción de un gas.^[19] Estos cambios en la estructura cristalina suelen denominarse bien como “efecto puerta”^[20] o bien como “breathing”;^[21] en ambos casos se produce un cambio entre dos configuraciones de la estructura que provoca un incremento importante en el volumen y forma de la porosidad (Figura 7) y, por lo tanto, en las interacciones con las moléculas de gas. La simulación molecular a partir de las dos configuraciones de la estructura y su posterior comparación permiten confirmar este fenómeno de manera sencilla.

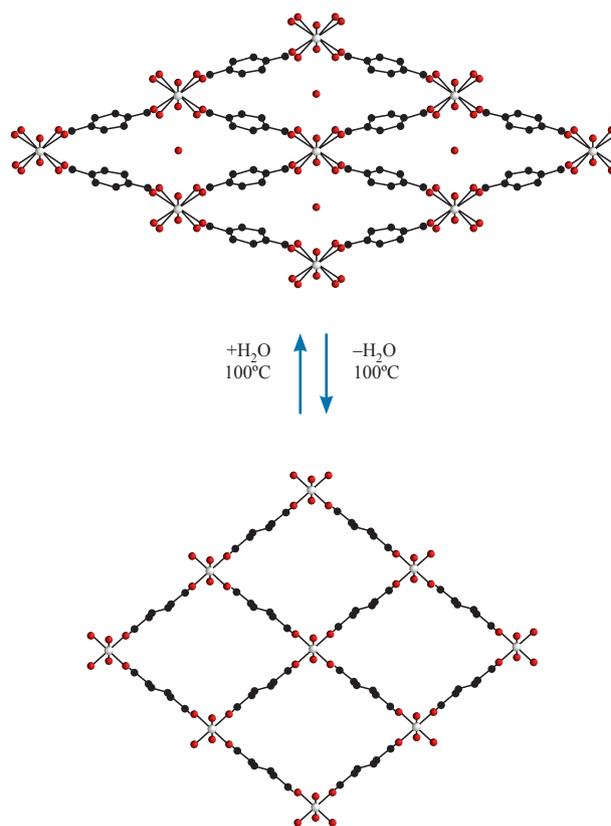


Figura 7. Distintas conformaciones de la estructura MIL-53(Al) que ilustran el mecanismo de *breathing*.^[21]

Mecanismos de adsorción I: aproximación a escala microscópica

La simulación molecular no solo ayuda a la interpretación de los resultados experimentales sino que es, en sí misma, una importante herramienta a la hora de entender los mecanismos de adsorción. La simulación molecular no solo permite la predicción de medidas macroscópicas como hemos visto (isotermas, entalpía de adsorción), sino que nos ofrece una imagen del proceso de adsorción a escala molecular. Así, somos capaces de obtener un mapa tridimensional de la energía potencial de un material al ir colocando una molécula de gas a lo largo de su superficie, para después calcular la interacción sólido-gas.^[22] Estos mapas mostrarán los lugares donde existe una mayor interacción, y por lo tanto cuáles son las regiones preferentes en el proceso de adsorción.

Los mapas por sí solos no indican cuál es el mecanismo de llenado de la porosidad a medida que aumenta la presión –y el número de moléculas de gas– durante el proceso de adsorción. Para estudiar este proceso tenemos distintas posibilidades, como por ejemplo la utilización de *snapshots*, distribución de densidades o histogramas de energía. Un *snapshot* se consigue cuando, una vez alcanzado el equilibrio, tomamos una sola configuración dentro del proceso de simulación molecular. O lo que es lo mismo: una posición en equilibrio –energéticamente posible– de las moléculas de gas en el interior de la porosidad, dando una imagen clara sobre el grado de llenado de la porosidad y los lugares donde las moléculas se encuentran adsorbidas. Por otro lado, la distribución de densidades engloba la localización

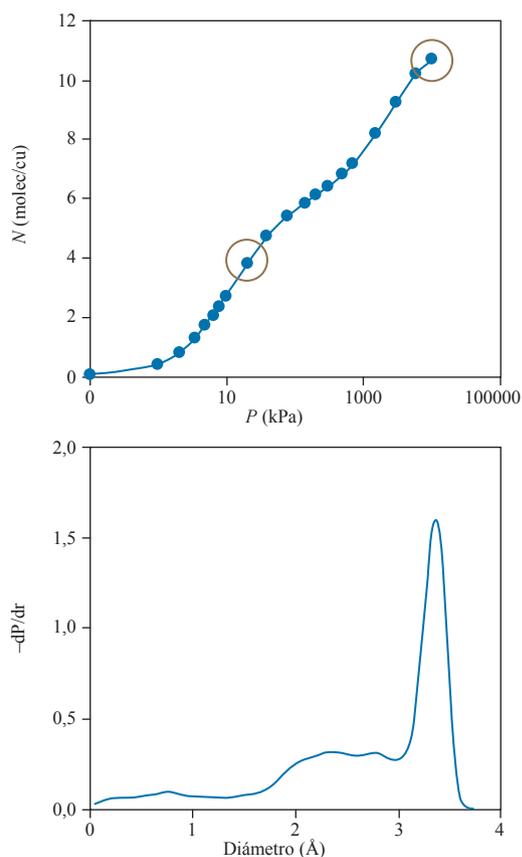


Figura 8. (Arriba) Isotherma de adsorción simulada de H₂ sobre 1_{ACT} a 77 K y (abajo) distribución de tamaños de poros.

de un elevado número de configuraciones; es decir posiciones energéticamente posibles. La distribución de densidades nos da información no solo sobre los lugares donde la localización de moléculas de gas es mayor, sino también sobre el desorden de las moléculas en el proceso de adsorción. Por último, los histogramas de energía cuantifican la información obtenida a partir de la distribución de densidades, ya que determinan y clasifican la energía de interacción sólido-gas y gas-gas.

Voy a mostrar un ejemplo sobre cómo podemos utilizar la simulación para visualizar el mecanismo de adsorción. La Figura 8 muestra la simulación de una isoterma de adsorción de hidrógeno a 77 K sobre la estructura 1_{ACT} anterior. La isoterma presenta un pequeño escalón en torno a 100 kPa y una cantidad adsorbida de seis moléculas por celda unidad. Los escalones en las isotermas se relacionan con el llenado de distintos tipos de cavidades,^[22] pese a que esta estructura presenta un solo tipo de microporos, tal y como muestra la distribución de tamaños de poros obtenida de manera geométrica. En este caso, una molécula de hidrógeno se inserta en cada cavidad (seis cavidades por celda unidad) hasta que la elevada presión constriñe una segunda molécula de hidrógeno por cavidad hasta un máximo de doce moléculas por celda unidad.

El proceso de adsorción se ha estudiado mediante el análisis de la distribución de densidades en la isoterma antes (20 kPa) y después (11300 kPa) del escalón (ver círculos rojos en Figura 8, izquierda). Antes del escalón, las moléculas de hidrógeno tienen libertad para moverse en el interior de las cavidades sin que exista ninguna limitación espacial, como puede observarse en la distribución ancha de las densidades (Figura 9). Sin embargo, cuando el número de moléculas adsorbidas aumenta, el número adicional de moléculas de hidrógeno hace disminuir esta libertad, limitando las posiciones a dos lugares fijos en el interior de las cavidades y permitiendo un mejor empaquetamiento. Los *snapshots* antes del salto confirman que la porosidad se encuentra ocupada por una molécula por cavidad (seis moléculas por celdilla unidad), mientras que

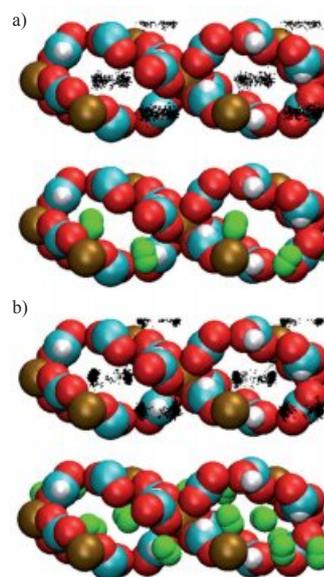


Figura 9. Adsorción de H₂ en 1_{ACT} a 77 K. Distribución de densidades (arriba, puntos negros) y *snapshots* (abajo, esferas verdes) a, a) 20 kPa y b) 11300 kPa. Vista a lo largo del eje-Z.

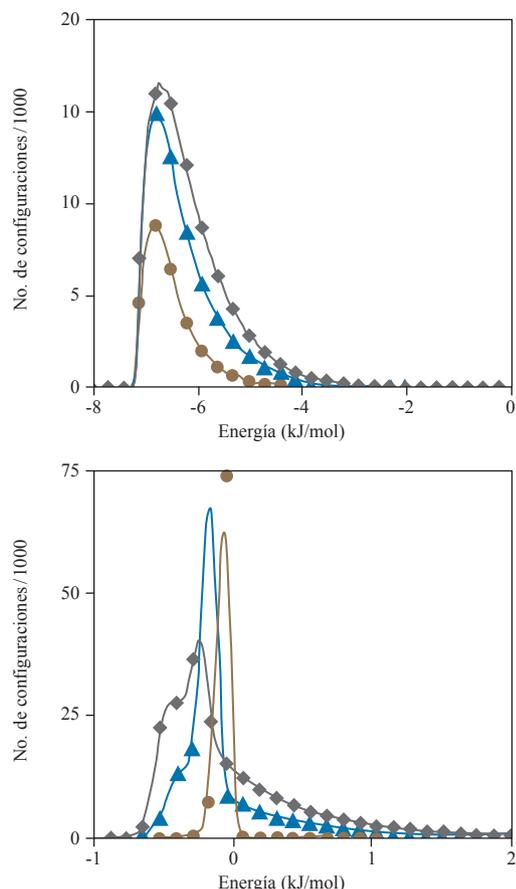


Figura 10. Histogramas de energía durante la adsorción de H_2 en I_{ACT} a 77 K. Interacción sólido- H_2 (arriba) e interacción H_2 - H_2 (abajo). 4,7 moléc/celdilla unidad, círculos negros; 8,2 moléc/cu, triángulos rojos y; 10,7 moléc/cu, rombos verdes.

a presiones superiores se encuentra ocupada por dos moléculas por cavidad (doce moléculas por celdilla unidad). La localización de las moléculas de hidrógeno obtenida mediante simulación molecular ha sido contrastada con las posiciones obtenidas mediante difracción de neutrones.

La Figura 10 muestra los histogramas de energía a distintos grados de llenado. La energía potencial entre las moléculas de hidrógeno y el sólido no se ve afectada por el número de moléculas adsorbidas, como demuestra la distribución unimodal constante. Por otro lado, a altos grados de llenado, tanto el empaquetamiento de las moléculas de hidrógeno en el interior del sólido como las interacciones hidrógeno-hidrógeno adquieren un papel importante. La inserción de una segunda molécula tras el escalón cambia significativamente el perfil de la interacción hidrógeno-hidrógeno comparado con la situación donde existía una sola molécula por cavidad. Más aún, podemos ver cómo tras el escalón existe un incremento en las fuerzas repulsivas entre moléculas de hidrógeno.

Mecanismos de adsorción II: explicación de comportamientos no comunes

La adsorción de gases en materiales microporosos, como los carbones activados o las zeolitas, suelen presentar una isoterma de Tipo I según la clasificación de la IUPAC. En este tipo de isotermas, la cantidad adsorbida de un cierto gas

aumenta rápidamente a presiones bajas debido a la elevada interacción que existe entre el sólido y el gas. Sin embargo, cuando la interacción es débil, como ocurre en materiales con poros de mayor tamaño, la isoterma suele adquirir una forma Tipo V (Figura 11). En la mayoría de los MOFs microporosos, la forma de las isotermas es de Tipo I, aunque es común observar escalones durante el proceso de adsorción a baja temperatura (ver Figura 7) o comportamientos únicos de este tipo de materiales, como el “efecto puerta” o “breathing” presentados más arriba donde ya hemos dicho que la simulación molecular puede servir para explicar el proceso.

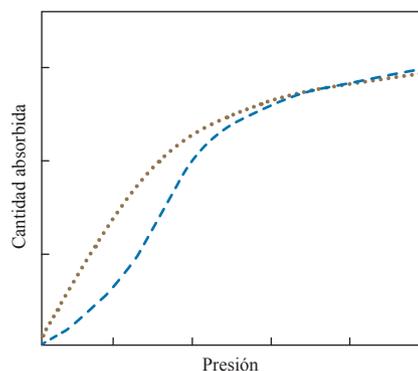


Figura 11. Isotermas Tipo I (línea punteada) y Tipo V (línea rallada) según la clasificación de la IUPAC.

Por otro lado se han observado isotermas de Tipo V en MOFs microporosos durante la adsorción de CO_2 a 273 K.^[23] Walton y colaboradores^[12] completaron este trabajo mediante una combinación de técnicas experimentales y simulación molecular. La simulación molecular permitió estudiar dos escenarios diferentes, uno teniendo en cuenta tan solo las interacciones de tipo dispersivo (van der Waals) y otro en el que se incluyeron las interacciones electrostáticas que existen con la molécula de CO_2 debido a su momento cuadrupolar. Tras la comparación con las isotermas experimentales, comprobaron que la existencia de isotermas Tipo V, frente a Tipo I, se debía a la existencia de interacciones electrostáticas en el sistema.

Sin embargo, hemos comprobado recientemente en Edimburgo cómo este fenómeno se observa experimentalmente no solo durante la adsorción de CO_2 sino también duran-

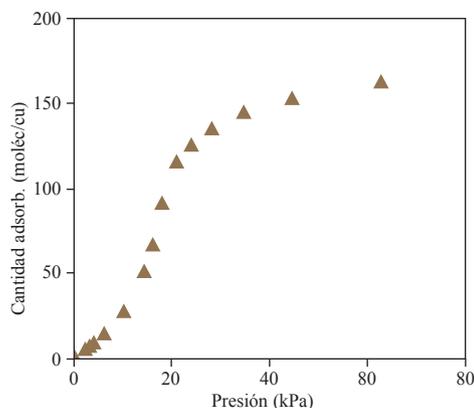


Figura 12. Isooterma de adsorción simulada de metano sobre IRMOF-1 a 150 K mostrando una isoterma Tipo V.

te la adsorción de gases apolares como metano y etano.^[24] La simulación molecular nos ha permitido evaluar en detalle un elevado número de sistemas y condiciones: distintos MOFs, distintos gases y distintas temperaturas entre 50 y 400 K. Más aún, nos ha permitido cuantificar la interacción sólido-gas y gas-gas en todo momento. Así, hemos comprobado como la adsorción de CH₄ sobre ciertos MOFs microporosos a baja temperatura adquiere una forma Tipo V (Figura 12), que cambia a una esperable de Tipo I al aumentar la temperatura (Figura 13). Asimismo, la temperatura de transición se ve influenciada por el tamaño de la porosidad (y por lo tanto la interacción sólido-gas) como por el tipo de adsorbato (y por lo tanto la interacción gas-gas).

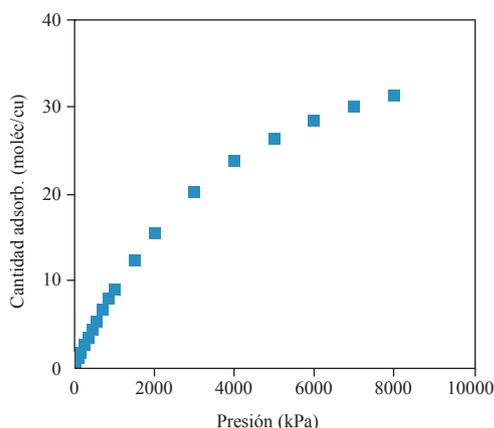


Figura 13. Isoterma de adsorción simulada de metano sobre IRMOF-1 a 300 K mostrando una isoterma Tipo I.

Conclusiones

La simulación molecular juega un papel cada vez más importante en la comprensión de los fundamentos de los procesos de adsorción en materiales porosos, y de manera especial en los MOFs debido a su estructura cristalina. Además, contribuye de manera notable al desarrollo de nuevos MOFs para aplicaciones específicas. La técnica Monte Carlo es capaz de predecir isothermas de adsorción, calores de adsorción y centros activos los cuales comparan muy bien con los resultados experimentales. Por otra parte, el conocimiento alcanzado hasta la fecha demuestra la utilidad de la simulación molecular como herramienta para el diseño de nuevos candidatos destinados al almacenamiento y separación de gases. Por último, es capaz de facilitar información de manera rápida, sencilla y barata sobre un amplio rango de sistemas donde, en el caso de requerir un estudio experimental, éste podría llegar a ser muy costoso en términos de tiempo y dinero.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias a la financiación de la Comisión Europea a través del programa *Marie Curie Intra-European fellowships* (PIEF-GA-2009-236665).

Quiero agradecer a la Dra. Tina Düren, al Prof. Nigel A. Seaton y a Lluna Gallego Segrelles la ayuda prestada a lo largo de este trabajo.

Referencias

1. N. Metropolis. *The beginning of the Monte Carlo method*. Los Alamos Science, **1987**, 125.
2. E. Robens. En: *Characterization of Porous Solids III*. Eds: J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W Sing y K.K Unger. Elsevier **1994**, Amsterdam, 109.
3. E. A. Tomic, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1965**, 9, 3745
4. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe y O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469–472; H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, J. A. Matzger, M. O’Keeffe y O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, 427, 523–527.; H. Deng, C. J. Connan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang y O. M. Yaghi, *Science* **2010**, 327, 846–850.
5. Para una amplia descripción de la utilización de GCMC ver: D. Frenkel y B. Smit. En: *Understanding Molecular Simulations: From Algorithms to Applications*, Academic Press, San Diego, **2002**.
6. A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard y W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10024–10039; S. L. Mayo, B. D. Olafson y W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8897–8909; W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell y J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11225–11236.
7. P. Ewald, *Annals Phys* **1921**, 64, 253–287.
8. M. Tafipolsky, S. Amirjalayer, R. Schmid, *Micro- and Mesoporous Materials* **2010**, 129, 304–318.
9. J. Liu, J. T. Culp, S. Natesakhawat, B. C. Bockrath, B. Zande, S. G. Sankar, G. Garberoglio y J. K. Johnson, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 9305–9313.
10. S. Keskin, J. Liu, R. B. Rankin, J. K. Johnson y D. S. Sholl, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, 48, 2355–2371.
11. T. Düren, L. Sarkisov, O. M. Yaghi y R. Q. Snurr, *Langmuir* **2004**, 20, 2683–2689.
12. K. S. Walton, A. R. Millward, D. Dubbeldam, H. Frost, J. J. Low, O. M. Yaghi y R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 406–407.
13. D. Fairen-Jimenez, P. Lozano-Casal, T. Düren, *Assessing Generic Force Fields to Describe Adsorption on Metal-organic Frameworks*, The Royal Society of Chemistry, **2009**, p. 80–87.
14. K. S. Walton y R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8552–8556.
15. T. Düren, F. Millange, G. Férey, K. S. Walton y R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 15350–15356.
16. J. Rouquerol, J. Rouquerol y K. Sing. En: *Adsorption by powders and porous solids*, Academic Press, San Diego, CA, **1999**.
17. A. Rossin, D. Fairen-Jimenez, T. Düren, G. Giambastiani, A. Giannasi, M. Peruzzini y C. Ziparo, *J. Phys. Chem. C. Enviado*.
18. B. Liu, Q. Yang, C. Xue, C. Zhong, B. Chen y B. Smit, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 9854.
19. N. A. Ramsahye, G. Maurin, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, T. Loiseau, C. Serre y G. Férey, *Chem. Commun.* **2007**, 3261–3263.
20. K. Uemura, R. Matsuda y S. Kitagawa, *J. Sol. State Chem.* **2005**, 178, 2420–2429.
21. C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër y G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13519–13526; G. Férey y C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1380–1399.
22. A. Vishnyakov, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, M. Bulow y Q. M. Wang, *Nano Lett.* **2003**, 3, 713–718.
23. A. R. Millward y O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17998–17999.
24. D. Fairen-Jimenez, N. A. Seaton y T. Düren. *Langmuir*, en prensa.