UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Estudio de Superficies de Energía Potencial y Dinámica de Moléculas Encapsuladas en Hidrato-Clatratos

Luz Adriana Cabrera Ramirez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física.
Bogotá, Colombia
2018

Estudio de Superficies de Energía Potencial y Dinámica de Moléculas Encapsuladas en Hidrato-Clatratos

Luz Adriana Cabrera Ramirez

Tesis de grado presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en Ciencias - Física

Director:
Dr. Álvaro Valdés de Luxán

Grupo de Investigación:
Química Cuántica y Computacional

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia
2018

A mis padres...

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas que contribuyeron a la realización de este trabajo. En primer lugar a mi director de tesis, el profesor Álvaro Valdés por sus enseñanzas, apoyo y ánimo durante mi proceso de formación. De igual manera quiero agradecer a Rita Prosmiti, por su acompañamiento, disposición e impulso durante esta investigación.

Agradezco al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de España por el apoyo recibido para la realización de una estancia de investigación en el Instituto de Física Fundamental (IFF-CSIC). De igual manera, por el tiempo de cálculo en cluster al que tuve acceso. Debo dar un agradecimiento a la Universidad Nacional de Colombia que también contribuyó al desarrollo de este trabajo mediante el apoyo para la realización de la estancia en el IFF.

Agradezco al grupo de Química Cuántica y Computacional (QCC) por haberme acogido tan amablemente y por cada uno de sus aportes tanto académicos como personales, también por el tiempo de cálculo en cluster que me ofrecieron.

Por último, quiero dar un agradecimiento especial a mi mamá por su amor y ejemplo de constancia y a mi papá por sus grandes enseñanzas. A mi hermana Juliana y a Samuel por su compañia y alegría. A mis amigos y demás personas que me han acompañado este tiempo.

Resumen

Los hidratos clatratos de dióxido de carbono son compuestos de inclusión que se han propuesto como posibles materiales moleculares en la lucha contra problemas ambientales relacionados con la captura y el almacenamiento de gases de efecto invernadero. A pesar del creciente interés en tales hidratos y sus aplicaciones tecnológicas, el nivel de comprensión molecular de su formación y características aún está lejos de ser completo. El modelado de las interacciones es una tarea costosa computacionalmente, sin embargo es esencial para determinar de manera confiable las propiedades moleculares. Este trabajo tiene como objetivo estudiar las interacciones jaula-huésped dominadas por enlaces de hidrógeno y fuerzas van der Waals en un clatrato con estructura sI y CO_2 encapsulado. Se investigaron sistemáticamente diferentes funcionales de densidad por medio de cálculos periódicos *ab initio* en el marco de la Teoría del Funcional Densidad para lo que se realizó una evaluación comparativa del rendimiento de los funcionales PBE, revPBE, PW86PBE, PW91, BLYP, opt88B y optB86b, considerando correcciones de dispersión locales tales como el modelo de Momento Dipolar de Intercambio (XDM) y el modelo semiempírico de Grimme (DFT-D2), así como funcionales no locales tipo optB88vdW y optB86bvdW.
Las interacciones se estudiaron mediante la estimación de las energías de enlace, de cohesión y saturación para diferentes configuraciones del sistema. Los resultados obtenidos señalan que las interacciones de dispersión son importantes en la estabilización de las energías jaula-huésped y la encapsulación del CO_2 dentro de las jaulas es energéticamente favorable. Ademas se concluye que los funcionales PW86PBE y PBE con dispersión XDM son capaces de predecir la estructura de equilibrio y dar razón de las interacciones del sistema.

Palabras clave: almacenamiento, estructura electrónica, dióxido de carbono, dispersión, hidratos de clatrato, Teoría del Funcional Densidad

Abstract

Clathrate hydrates of CO_2 are inclusion compounds that have been proposed as possible molecular materials in the fight against environmental problems related with greenhouse gases capture and storage. Despite the increasing interest in such hydrates and their technological applications, the molecular level understanding of their formation and characteristics is still far from complete. Modeling of interactions is a challenging and computational demanding task, however it is essential to reliably determine the molecular properties. The objective of this work is to study the cage-host interactions dominated by hydrogen bonds and van der Waals forces in a sI clathrate with encapsulated CO_2. Different density functionals were systematically investigated by periodic ab initio calculations within the framework of the Functional Density Theory. A benchmarking the performance of PBE, revPBE, PW86PBE, PW91, BLYP, opt88B and optB86b functionals was carried out, this work considers local dispersion corrections such as the Exchange-hole Dipole Moment (XDM) and the Grimme semi-empirical model (DFT-D2), as well as the non-local functional optB88vdW and optB86bvdW.

The interactions were studied by estimating the binding, cohesion and saturation energies for different system configurations. The results indicate that the dispersion interactions are important in the stabilization of the cage-host energies, that encapsulation of the CO_2 in the cages is energetically favorable. We may conclude that functionals PW86PBE and PBE with XDM correction are able to predict the equilibrium structure and give a descripcion for the interactions of the system.

Keywords: electronic structure, clathrate hydrate, storage, carbon dioxide, dispersion, density functional theory

Contenido

Agradecimientos vii

Resumen ix

Lista de símbolos xiii

Lista de figuras xiii

Lista de tablas xv

1. Introducción 1

2. Fundamentos teóricos 5
- 2.1. Teoría del Funcional Densidad . . . 8
  - 2.1.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . 8
  - 2.1.2. Ecuaciones de Kohn-Sham . . . 9
  - 2.1.3. Funcionales de correlación e intercambio . . . 10
- 2.2. Resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham . . . 14
  - 2.2.1. Pseudopotenciales . . . 14
  - 2.2.2. PAW . . . 16
- 2.3. Dispersión . . . 18
  - 2.3.1. D2/D3-Grimme . . . 19
  - 2.3.2. Intercambio de momento de dipolo (XDM) . . . 21
- 2.4. Programas . . . 22
  - 2.4.1. Paquete computacional Quantum Espresso . . . 22
  - 2.4.2. Paquete computacional VASP . . . 22

3. Evaluación comparativa del rendimiento de DFT en la descripción de CO_2@ sI 23
- 3.1. Funcionales de densidad empleados y detalles computacionales . . . 25
  - 3.1.1. Funcional PBE usando VASP . . . 25
  - 3.1.2. Funcional PW86PBE usando QE . . . 27
  - 3.1.3. Energías de corte . . . 28
  - 3.1.4. Parámetros de amortiguamiento en el modelo XDM . . . 32

4. Estudio energético: energías de interacción 34

5. Energías de enlace para la ocupación gradual de CO_2@sI **41**

6. Conclusiones **44**

7. Publicaciones **46**

A. Anexos **47**

A.1. Posiciones atómicas CO_2@sI 47

A.2. Archivos de entrada de Quantum Espresso 52

A.3. Tablas de convergencia de energía de saturación para QE 54

Bibliografía **58**

Lista de símbolos

Abreviaturas

Abreviatura	**Término**
atm	Atmósfera *(unidad de presión)*
BO	Born-Oppenheimer
SP	Cálculo de energía de solo un punto
H	Cavidad grande de clatrato tipo sI
P	Cavidad pequeña de clatrato tipo sI
DFT-D2	DFT con método de corrección de Grimme-D2
DFT-D3	DFT con método de corrección de Grimme-D3
ecutwfc	Energía de corte para las ondas planas
ecutrho	Energía de corte para la densidad de carga
E_T	Energía total
HF	Hartree-Fock
HK	Hohemberg-Kohn
$CO_2@sI$	Hidrato de clatrato tipo sI con CO_2
KS	Kohn-Sham
XDM	Momento dipolar de intercambio
APW	Ondas planas aumentadas
PAW	Ondas planas aumentadas por proyector
Pa	Pascal *(unidad de presión)*
a	Parámetro de red
a_0	Parámetro de red de equilibrio
PES	Superficie de energía Potencial
DFT	Teoría del funcional de la densidad
FFT	Transformada rápida de Fourier
QE	Quantum Espresso
vdW	Van der Waals
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package

Lista de Figuras

1-1. Tres estructuras de hidratos de clatrato conocidas en la naturaleza (sI, sII y sH) con sus respectivas cavidades, tomado y adaptado de [1]. 2
1-2. a) Mapa mundial de depósitos de hidratos confirmados (puntos amarillos) e inferidos (puntos rojos). b) Fotografía de hidratos del fondo del lecho marino, tomado de [2]. 2

2-1. Representación de $\psi_n(\vec{r})$ en el esquema PAW. Tomado y adaptado de [3] . . 18

3-1. Cavidad P (5^{12}) de clatrato tipo sI 23
3-2. Cavidad H ($5^{12}6^2$) de clatrato tipo sI 23
3-3. Estructura cristalina del hidrato clatrato CO_2@sI. El cuadro negro representa la celda unitaria, los átomos son rojo=oxigeno, café=carbono y blanco=hidrógeno. 24
3-4. Convergencia de la energía de saturación en función de la energía de corte ecutwfc con E_{cut}^{rho}=240 Ry 28
3-5. Convergencia de la energía de saturación en función de la energía de corte ecutrho con E_{cut}^{wfc}=60 Ry 29
3-6. Convergencia de la energía total del clatrato lleno 30
3-7. Convergencia de la energía total del clatrato vacío 30
3-8. Convergencia de la energía total del CO_2 periódico 31

4-1. Error relativo respecto al valor experimental del parámetro de red de equilibrio $a_0 = 11,819$ Å a T=7k para diferentes funcionales. 37
4-2. Variación de la energía cohesiva por molécula de agua (kcal/mol) del complejo CO_2@sI en función del parámetro de red a utilizando diferentes funcionales de correlación e intercambio. La línea punteada representa el valor de a_0 experimental. 38
4-3. Variación de la energía de enlace (kcal/mol) del sistema Clatrato sI y CO_2 en función del parámetro de red utilizando diferentes funcionales de correlación e intercambio 40

5-1. Energías de enlace por ocupación gradual en la cavidad P (flechas negras) o en la cavidad H (flechas rojas) del clatrato CO_2@sI obtenidas con el funcional PBE-D2 usando VASP 42

5-2. Energías de enlace por ocupación gradual en la cavidad P (flechas negras) o en la cavidad H (flechas rojas) del clatrato CO_2@sI obtenidas con el funcional PBE-xdm usando QE 42
5-3. Energías de enlace por ocupación gradual en la cavidad P (flechas negras) o en la cavidad H (flechas rojas) del clatrato CO_2@sI obtenidas con el funcional PW86PBE-xdm usando QE 42

Lista de Tablas

2-1. Clasificación de funcionales DFT según la escalera de Jacob 13

3-1. Energía de saturación del hidrato de clatrato CO_2@sI considerando interacciones de dispersión D2 y D3. 26
3-2. Convergencia de la Energía de saturación de CO_2@sI en función de la energía de corte de las funciones de onda para el funcional PBE-D2. 27
3-3. Energía de saturación en función de los parámetros de amortiguamiento a_1 y a_2 para distintos funcionales. [4] 32
3-4. Energías de saturación para diferentes funcionales con correcciones de dispersión obtenidas con QE. 33

4-1. Parámetros de amortiguamiento para seis funcionales de correlación e intercambio 35
4-2. Parámetro de red de equilibrio a_0 y error relativo % respecto al parámetro de red experimental. Energía cohesiva del sistema $H_2O@CO_2(a_0)$, energías de enlace del CO_2 al hidrato vacío ΔE_{CO_2} y energía cohesiva del clatrato vacío ΔE_{coh}^{empty} para distintos funcionales. 37

A-1. Energía de saturación en función de la energía de corte ecutwfc con ecutrho = 240 Ry - PW86PBE 54
A-2. Energía de saturación en función de la energía de corte ecutrho con ecutwfc = 60 Ry - PW86PBE 55
A-3. Energía de saturación en funcíon de la energía de corte ecutrho con ecutrho = 60 Ry - PW86PBE con relajación 56
A-4. Energía de saturación en función de la energía de cprte ecutrho con ecutrho = 60 Ry - PBE 56
A-5. Energía de saturación en función de la energía de corte ecutrho con ecutrho = 60 Ry - BLYP 57

1. Introducción

Los hidratos de clatrato son compuestos de inclusión en los cuales moléculas relativamente pequeñas están atrapadas en una cavidad formada por una molécula grande o por una red cristalina de moléculas que se mantienen juntas creando jaulas poliédricas [1,5]. Los antecedentes del estudio de clatratos se remontan a Humphry Davy quien los descubrió en 1810 [6]. Su estudio inicialmente estuvo motivado por la mera curiosidad científica, más tarde, dadas sus aplicaciones, la importancia y el interés por estas estructuras aumentó, principalmente después de que su formación fuera confirmada gracias a los estudios de Hammerschmidt en 1934 [7] y cuatro décadas después por Mokogon [8]. Desde entonces ha tenido lugar un creciente número de investigaciones tanto científicas como académicas, industriales o tecnológicas [9–14], finalmente, a partir del año 1994, se han llevado a cabo diversos estudios para determinar propiedades de los clatratos y sus variaciones frente a cambio de presión, temperatura, ocupación y tipo de estructura, estudios que se han realizado de manera teórica como experimental aplicando técnicas de difracción de rayos X, espectroscopía Raman, difracción de neutrones, entre otros. [15]

Los hidratos de clatrato están formados por moléculas de agua que se mantienen juntas por puentes de hidrógeno y cuyo tamaño depende de la molécula atrapada (hidrógeno, dióxido de carbono, metano, etano e isobutano) de manera tal que pueden cristalizar en varios tipos de estructuras que se diferencian entre sí por su geometría y conectividad [15]. Las estructuras de clatratos conocidas incluyen las tipo I (sI), II (sII) y H (sH), aunque los tipos sI y sII son los que se encuentran principalmente en la naturaleza (especialmente sI), mientras que sH y otros (C0, C1, etc.) se pueden hallar en ambientes de alta presión [16]. En el hidrato sI, la celda unitaria está formada por dos cavidades dodecaédricas pentagonales 5^{12} y seis tetradecaedricas ligeramente mayores $5^{12}6^{2}$ constituidas por un total de 46 moléculas de agua. El hidrato clatrato sII contiene dieciséis cavidades 5^{12} y ocho cavidades $5^{12}6^{4}$ con 136 moléculas de agua en la celda unidad, mientras que el hidrato sH tiene tres cavidades 5^{12}, dos $4^{3}5^{6}6^{3}$ y una $5^{12}6^{8}$, con 34 moléculas de agua por celdad unidad. (Ver Figura **1-1**).

Los clatratos aparecen en grandes cantidades en la naturaleza (Ver Figura **1-2**) y pueden tener diversas aplicaciones tecnológicas e industriales. Estas estructuras tienen un potencial uso como materiales de almacenamiento de hidrógeno cuyas ventajas incluyen los bajos costos, la reversibilidad, la seguridad y la rápida formación y descomposición cinética [15,17].

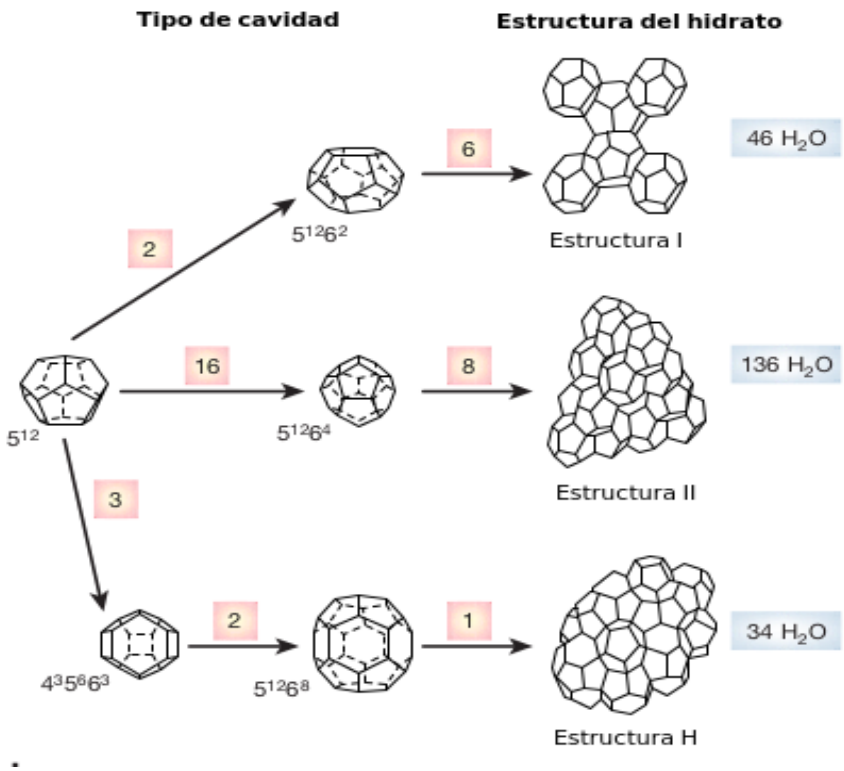

Figura 1-1.: Tres estructuras de hidratos de clatrato conocidas en la naturaleza (sI, sII y sH) con sus respectivas cavidades, tomado y adaptado de [1].

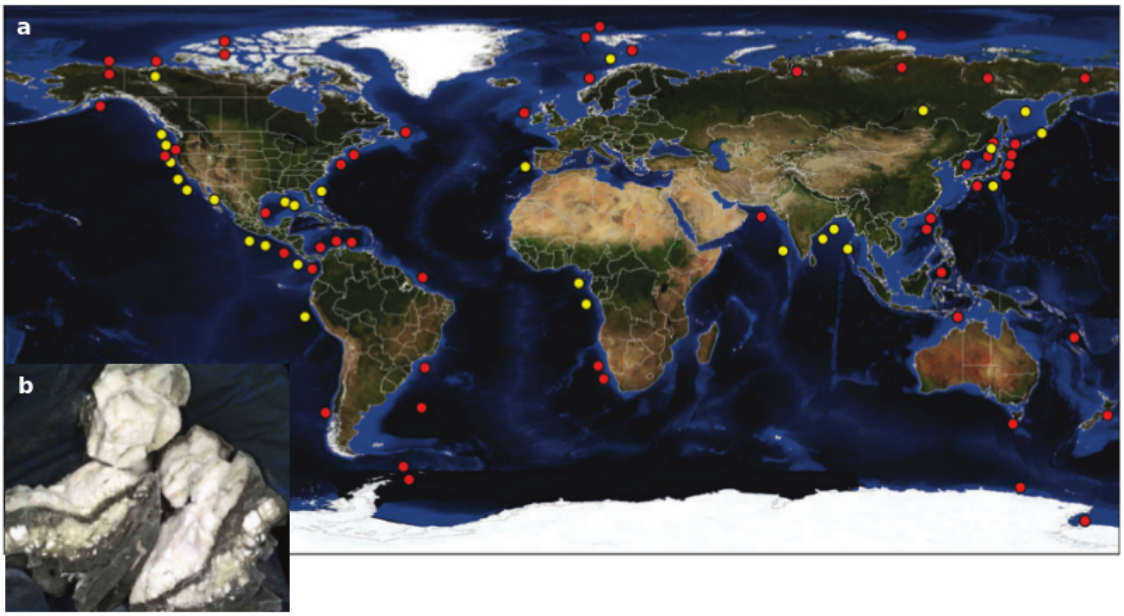

Figura 1-2.: a) Mapa mundial de depósitos de hidratos confirmados (puntos amarillos) e inferidos (puntos rojos). b) Fotografía de hidratos del fondo del lecho marino, tomado de [2].

Las necesidades energéticas actuales y las cantidades importantes de hidratos de gas en la corteza terrestre han impulsado gran parte de la investigación y exploración de hidratos, principalmente porque podrían llegar a considerarse como una fuente de energía en el futuro. [9, 10]

Sin embargo, los hidratos de gas en sedimentos marinos representan un riesgo geológico y ambiental, ya que cualquier cambio en la presión o temperatura en el ambiente puede aumentar o disminuir la estabilidad de estos [9, 18]. Predicciones climáticas incluyen el calentamiento de los océanos, lo que podría causar disociaciones de los hidratos de gas y conllevar a la liberación de gases como el metano en la atmósfera. Contradictoriamente, los hidratos también tienen potencial para la captura de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono, hecho que podría ayudar a contrarrestar el cambio climático [10, 19–24]. Por otra parte, la comprensión de las propiedades físicas y químicas de los hidratos de carbono despierta el interés en astrofísica por sus condiciones de formación en Marte, satélites, cometas y nubes interestelares. [25, 26]

El conocimiento que se tiene de los hidratos de clatrato es producto de numerosos estudios teóricos y experimentales, sin embargo, el hidrato de metano es quien ha recibido la mayor atención, por lo que los estudios sobre el hidrato de CO_2 son limitados, especialmente aquellos de la fase sI con CO_2 a baja presión [16]. En los años recientes, estudios han intentado caracterizar su comportamiento termodinámico y la cinética de su formación [27], así como las energías de interacción entre la jaula y la molécula huésped atrapada [28]. Estas investigaciones incorporan herramientas de simulación computacional que buscan la comprensión a nivel molecular del comportamiento del clatrato, especialmente en términos de la interpretación de los mecanismos subyacentes de diversos procesos físico-químicos. [29]

Actualmente, las investigaciones sobre clatratos con CO_2 son en su mayoría simulaciones de dinámica molecular (MD) que se basan en campos de fuerza empíricos o semiempíricos y buscan entender procesos como la nucleación, crecimiento, organización estructural y ocupación de las cavidades en los hidratos de clatrato, que podrían ser difícilmente accesibles a través de la experimentación [1, 14, 16, 29–34], mientras que para las simulaciones *ab initio* y métodos más precisos como aquellos basados en la función de onda (WF), aspectos como la eficiencia computacional y el escalamiento del tamaño del sistema deben tenerse en cuenta.

Recientemente, la interacción de la molécula de CO_2 en las cavidades sI, sII y sH se ha investigado utilizando dinámica molecular [35] y el método MCTDH (multiconfiguration time-dependent Hartree) [26]. Por otra parte, [4] y [28] han realizado estudios sobre la orientación del CO_2 en las cavidades y las energías de interacción jaula-huesped usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [36–38]. En este contexto, DFT ofrece un valioso enfoque en el estudio de compuestos de inclusión ya que podría aplicarse a numerosos sistemas

de fase molecular y condensada implicando avances significativos en los métodos de estructura electrónica que resulta en el desarrollo de nuevas aproximaciones de funcionales y en la evaluación de su precisión [39–41].
Además, la incorporación de correcciones de dispersión para estimar las interacciones de Van der Waals es un campo muy activo que ha conducido a mejoras significativas en el rendimiento de las aproximaciones de DFT. [39, 42–46].

El objetivo de este estudio fue evaluar los efectos de las moléculas huéspedes sobre la red a partir de cálculos de las energías de cohesión, de enlace y de saturación, así como comparaciones estructurales de la celda unidad. Se llevaron a cabo cálculos DFT de estructura electrónica para la celda unidad del sistema CO_2@sI, que consta de 46 moléculas de H_2O que forman 8 cavidades: 2 pequeñas y 6 grandes, con una molécula de dióxido de carbono en cada una de ellas (ver Figura **1-1**).
Debido a la falta de valores experimentales y teóricos de las energías de interacción de los clatratos de CO_2 para el modelo periódico, se ha realizado una evaluación comparativa del rendimiento de diferentes funcionales considerando el valor experimental del parámetro de red de la celda unidad, y la energía de enlace del CO_2 reportada en [41].
Los funcionales estudiados son los de gradiente generalizado (GGA) PBE, PW91, revPBE, optB88, optB86b e híbridos de correlación e intercambio como BLYP y PW86PBE. Los cálculos se realizan para celdas periódicas de hidratos estimando sistemáticamente los efectos red-huésped y considerando las correcciones de dispersión de las interacciones no covalentes para las cuales se tuvo en cuenta el modelo de momento dipolar de intercambio (XDM) [47] y el esquema de corrección D2 [43], además de correcciones no locales para los funcionales optB88 y optB86b.

Este estudio se llevó a cabo mediante el uso de dos paquetes computacionales para cáculos de estructura electrónica, que son Quantum Espresso [48] y VASP [49].

Esta tesis está organizada de la siguiente manera: el capítulo 2 presenta los fundamentos teóricos de los métodos de estructura electrónica usualmente usados y se profundiza en la Teoría del funcional densidad, los tipos de funcionales de correlación e intercambio y los métodos de corrección de dispersión que se abordaran en el desarrollo de esta tesis. En el capítulo 3 se describen los detalles de computación, su implementación con dos funcionales y el estudio de las energías de corte y la dispersión. El capítulo 4 presenta un estudio energético que evalúa comparativamente las energías de interacción del sistema CO_2@sI. En el capítulo 5 presentamos las energías de enlace de todas las configuraciones del sistema CO_2@sI a medida que se agregan gradualmente moléculas de CO_2 y se evalúa la favorabilidad energética para su formación. Finalmente, el capítulo 6 presenta las conclusiones de este estudio.

2. Fundamentos teóricos

Este estudio sobre arreglos moleculares como los hidratos de clatrato se desarrolla en el marco de la física de la materia condensada que estudia las propiedades fundamentales de sistemas conformados por un número macroscópico de constituyentes (átomos y moléculas) con interacciones fuertes entre sí. Estudiamos esta estructura molecular como una colección de partículas pesadas y cargadas positivamente (núcleos) y unas partículas livianas cargadas negativamente (electrones) que constituyen los átomos que se encuentran densamente distribuidos y ubicados en posiciones regulares formando una red cristalina. Estamos tratando entonces con un problema de muchos cuerpos donde las partículas involucradas interaccionan electromagneticamente entre sí y tienen asociada una energía cinética relativa a su movimiento. [50]

La evolución temporal de este sistema cuántico está determinada por la ecuación de Schrödinger Ec. 2-1 y la energía del sistema representada por el hamiltoniano Ec. 2-2

$$\imath\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = \hat{H}|\Psi(t)\rangle \tag{2-1}$$

$$\begin{aligned}\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{R}_i}}{M_i} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{r_i}}}{m_e} + \\ \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j}\frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r_j}|}\end{aligned} \tag{2-2}$$

$$\widehat{H} = \widehat{T}_N + \widehat{V}_{NN} + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{Ne}$$

donde la masa y las posiciones de los núcleos y electrones son (M_i,$\vec{R}_i$) y (m_e,$\vec{r_i}$) respectivamente. El primer y segundo término de la Ec. 2-2 hacen referencia a los núcleos y corresponden a la energía cinética $\widehat{T}_N$ y al potencial debido a la interacción coulombiana repulsiva $\widehat{V}_{NN}$ respectivamente. El tercer y cuarto término siguen la misma relación, son la energía cinética $\widehat{T}_e$ y el potencial debido a la interacción coulombiana repulsiva relativa a los electrones $\widehat{V}_{ee}$. El último término describe al acople entre electrones y núcleos debido a la interacción coulombiana atractiva $\widehat{V}_{Ne}$. La Ec. 2-2 no incluye las interacciones correspondientes al espín

nuclear y al espín electrónico, una descripción más exacta requeriría un tratamiento relativista basado en la ecuación de Dirac.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la función de onda $\Psi(\vec{R},\vec{r})$ es:

$$\left[\widehat{T}_N(\vec{R}) + \widehat{V}_{NN}(\vec{R}) + \widehat{T}_e(\vec{r}) + \widehat{V}_{ee}(\vec{r}) + \widehat{V}_{Ne}(\vec{R},\vec{r})\right]\Psi(\vec{R},\vec{r}) = E_T\Psi(\vec{R},\vec{r}) \tag{2-3}$$

con E_T siendo la energía total del sistema. Resolver la Ec. 2-3 implica considerar el problema mecano-cuántico de muchos electrones interactuando con muchos núcleos por lo que no es posible hallar una solución analítica con exactitud para este sistema. Separar el movimiento nuclear del movimiento electrónico permitiría tratar el hamiltoniano Ec. 2-2 de forma reducida y por lo tanto soluble para así obtener diferentes soluciones aproximadas. Esta idea es justificada mediante la aproximación de Born-Oppenheimer (BO) que se fundamenta en el hecho de que las masas de los electrones son muy pequeñas comparadas con la masa de los núcleos atómicos en un proporción cercana a 1/1837. Esto implica que el movimiento de los núcleos es entonces mucho más lento que el de los electrones cuya adaptación a cada configuración nuclear puede verse como instantánea y adiabática. Esto permite considerar funciones de onda en las que las coordenadas nucleares aparecen definidas de forma paramétrica y no como una variable, es decir, a los núcleos se les asignan posiciones fijas y se determina el movimiento mecánico cuántico de los electrones en función de estos núcleos fijos. El movimiento rápido de los electrones conduce a una distribución electrónica de manera tal que cuando los núcleos se mueven lo hacen en la energía potencial promedio generada por los electrones. [51]

Esta fuerte separación de escalas de tiempo entre el movimiento electrónico y el nuclear nos permite suponer una separación de la función de onda $\Psi(\vec{R},\vec{r})$ del sistema en una parte nuclear $\chi(\vec{R})$ que únicamente depende de las coordenadas nucleares, y una parte electrónica $\phi(\vec{R},\vec{r})$ dependiente de las coordenadas electrónicas y las coordenadas nucleares parámetricas:

$$\Psi(\vec{R},\vec{r}) = \phi(\vec{R},\vec{r})\chi(\vec{R}) \tag{2-4}$$

Sustituyendo la Ec. 2-4 en la Ec. 2-3 se obtiene:

$$\frac{\left[\widehat{T}_e(\vec{r}) + \widehat{V}_{ee}(\vec{r}) + \widehat{V}_{Ne}(\vec{R},\vec{r})\right]\phi(\vec{R},\vec{r})}{\phi(\vec{R},\vec{r})} = E_T - \frac{\left[\widehat{T}_N(\vec{R}) + \widehat{V}_{NN}(\vec{R})\right]\chi(\vec{R})}{\chi(\vec{R})} \tag{2-5}$$

Los términos del lado izquierdo de la Ec. 2-5 pueden ser función únicamente de $\vec{R}$, por lo tanto los denotamos como la función $\epsilon(\vec{R})$ de manera tal que se tiene

$$\left[\widehat{T}_e(\vec{r}) + \widehat{V}_{ee}(\vec{r}) + \widehat{V}_{Ne}(\vec{R},\vec{r})\right]\phi(\vec{R},\vec{r}) = \epsilon(\vec{R})\phi(\vec{R},\vec{r}) \tag{2-6}$$

La Ec. 2-6 corresponde al hamiltoniano electrónico con $H_e(\vec{R}) = T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{Ne}(\vec{R},\vec{r})$ que generará un conjunto de funcionales propias normalizadas $\phi_n(\vec{R},\vec{r})$ y autovalores $\epsilon_n(\vec{R})$ que dependen paramétricamente de las posiciones nucleares $\vec{R}$. Para cada solución, existirá una ecuación nuclear de la forma:

$$\left[\widehat{T}_N(\vec{R}) + \widehat{V}_{NN}(\vec{R}) + \epsilon_n(\vec{R})\right]\chi(\vec{R}) = E_T\chi(\vec{R}) \tag{2-7}$$

Además, cada valor propio electrónico $\epsilon_n(\vec{R})$ juega el papel de función de energía potencial nuclear efectiva, que dibujada en el espacio de $3N+1$ dimensiones correspondiente genera una *superficie de energía potencial (PES)*. El potencial internuclear completo para cada superficie electrónica viene dado por $\widehat{V}_{NN} + \epsilon_n(\vec{R})$ [52, 53].

El estudio de la PES es esencial para entender los procesos moleculares gracias a que características topológicas como mínimos globales y locales, o puntos de silla dan información sobre la geometría de equilibrio, los niveles energéticos y las propiedades dinámicas de dichos procesos, así como información de rotaciones y vibraciones propias del movimiento nuclear.

Las Ec. 2-6 y Ec. 2-7, aunque son mas sencillas siguen siendo difíciles de manejar numéricamente, por lo que han sido desarrollados enfoques en diferentes niveles de teoría para su solución. Estos métodos cuánticos están basados en la función de onda (WF) y en el funcional densidad.

Los métodos de cálculo *ab initio* basados en la función de onda recurren a diversas aproximaciones matemáticas para resolver la ecuación de Schrödinger, los distintos métodos están caracterizados por la manera en que se enfocan estas aproximaciones y se pueden clasificar como métodos de Hartree-Fock y Post Hartree-Fock. En el primer grupo se encuentra la Teoría de Hartree-Fock y sus variantes para sistemas de capa abierta. El segundo grupo incluye métodos que describen los efectos de la correlación electrónica, entre estos se tiene el método de Interacción de configuraciones (CI), la Teoría de Perturbación de Møller–Plesset (MP) y el Método de clusters acoplados (CC).

El trabajo presentado en esta tesis se enmarca dentro de la Teoría del Funcional Densidad que se describe en la siguiente sección.

2.1. Teoría del Funcional Densidad

La teoría del Funcional Densidad (DFT) es un formalismo teórico que tiene como fundamento el método variacional y que describe de manera adecuada las propiedades del estado base de un sistema mediante la minimización de la energía electrónica respecto a la densidad electrónica que depende únicamente de tres variables (x, y, z), en lugar de utilizar la función de onda que depende de 3N variables sin considerar el espín, siendo N el número de electrones. La teoría se basa formalmente en los teoremas de Hohemberg-Kohn [54] (1964), y en la práctica, DFT es aplicado usado el método de Kohn-Sham [55].

2.1.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

La teoría del Funcional Densidad fue establecida bajo los dos teoremas anunciados a continuación:

Teorema 1 *Existe una correspondencia uno a uno entre la densidad del estado base $\rho(\vec{r})$ de un sistema de muchos electrones (átomo, molécula, solido) y el potencial externo V_{ext}. Como consecuencia se tiene que para un sistema electrónico en su estado basal el valor esperado de cualquier observable $\widehat{O}$ es un funcional único de la densidad.*

$$\langle\Psi|\widehat{O}|\Psi\rangle = O[\rho] \tag{2-8}$$

Teorema 2 *El funcional de energía total del estado base $H[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho]$ es de la forma:*

$$\begin{aligned} E_{V_{ext}}[\rho] &= \underbrace{\langle\Psi|\widehat{T}+\widehat{V}|\Psi\rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle\Psi|\widehat{V}_{ext}|\Psi\rangle \\ &= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \end{aligned} \tag{2-9}$$

donde el funcional de densidad de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ es universal para cualquier sistema de muchos electrones. $E_{V_{ext}}[\rho]$ alcanza su valor mínimo (igual a la energia total del estado base) para la densidad del estado correspondiente a V_{ext}.

El primer teorema nos dice entonces que la densidad contiene tanta información como la función de onda. Todas las cantidades observables se pueden recuperar de una manera única a partir de la densidad, es decir, pueden ser escritas como funcionales de la densidad, el problema es que no se menciona cómo se encuentra este funcional y esto constituye el mayor reto en DFT.

El segundo teorema hace posible el uso del principio variacional para encontrar la densidad del estado base. Del número infinito de posibles densidades, quien minimiza $\mathrm{E}[\rho(\vec{r})]$ es la densidad del estado base que corresponde al potencial externo V_{ext}.

2.1.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Las ecuaciones de Khom y Sham publicadas en 1965 convirtieron DFT en una herramienta práctica que permite obtener la densidad del estado base a partir del funcional de Hohenberg-Kohn F_{HK} (Ec. 2-9). Considerando la energía de correlación, este funcional puede ser reescrito como la Ec. 2-10:

$$F_{HK} = T_0 + V_H + \underbrace{V_x + V_c}_{V_{xc}} \tag{2-10}$$

donde T_0 es el funcional de la energía cinética de una gas electrónico no interactuante, V_H representa la contribución de Hartree, V_x es la contribución de intercambio y V_c es el funcional para la contribución de correlación. En la Ec. 2-10, V_{xc} es el funcional de correlación e intercambio que no es conocido. El funcional de la energía puede ser escrito como:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \tag{2-11}$$

La Ec. 2-11 puede ser interpretada como el funcional de energía de un gas de electrones clásico sin interacción sujeto a dos potenciales externos: uno debido a los núcleos y el otro generado por los efectos de intercambio y correlación [52]. El Hamiltoniano correspondiente, llamado Hamiltoniano de Kohn-Sham es:

$$\widehat{H}_{KS} = \widehat{T}_0 + \widehat{V}_H + \widehat{V}_{xc} + \widehat{V}_{ext} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int \frac{\rho(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|}d\vec{r'} + V_{xc} + V_{ext} \tag{2-12}$$

donde el potencial de intercambio y correlación esta dado por la derivada funcional:

$$\widehat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta\rho} \tag{2-13}$$

Por otra parte, considerando la densidad $\rho(\vec{r})$ del estado base de un sistema de N electrones como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \tag{2-14}$$

donde las funciones de onda $\phi_i(\vec{r})$ representan las N soluciones de menor energía de la ecuación de Kohn-Sham:

$$\widehat{H}_{KS}\phi_i(\vec{r}) = E_i\phi_i(\vec{r}) \tag{2-15}$$

El operador de Hartree V_H y el operador de correlación e intercambio V_{xc} dependen de la densidad $\rho(\vec{r})$, que a su vez depende de las funciones ϕ_i que se quieren encontrar. Esto implica que se tiene un problema de autoconsistencia pues las soluciones ϕ_i determinan V_H y V_{xc} en la Ec. 2-12, que no puede ser resuelta antes de que su solución sea conocida. Esto conduce a un proceso iterativo, donde una densidad de prueba ρ_0 es utilizada y un hamiltoniano H_{KS_1} es construido a partir de esta, como resultado se tiene un conjunto de funciones ϕ_1 con las que es posible construir una nueva densidad ρ_1. Ahora, ρ_1 es usado para construir H_{KS_2} y obtener unas nuevas funciones ϕ_2, por lo tanto una densidad ρ_2. Este procedimiento se repite hasta que el valor de la densidad alcance la convergencia [52].

2.1.3. Funcionales de correlación e intercambio

La energía de correlación e intercambio compensa la autorepulsión en la nube electrónica y las desviaciones de la energía cinética que surgen de los electrones no interactuantes. Hasta el momento, el funcional de correlación e intercambio exacto es desconocido, sin embargo, un funcional apropiado debe contrarrestar el efecto de intercambio y de correlación, y reducir los errores de la autorepulsión. En este sentido, la construcción de nuevos funcionales representa el mayor desafio en DFT, por lo que se suele recurrir a algunas aproximaciones para el diseño de estos.

E_{xc} puede ser estimado como un funcional de la densidad local o cuasi-local, como se presenta a continuación:

1. Local Density Approximation (LDA)

   La energía de correlación e intercambio se obtiene a partir de la siguiente expresión:

   $$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\, \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))\ d\vec{r} \tag{2-16}$$

   donde $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ es la energía correspondiente a un gas homogéneo de electrones con densidad $\rho(\vec{r})$.

   $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ podría ser encontrada dividiendo el material en volúmenes infinitesimalmente pequeños con ρ constante, donde en cada punto de la molécula, la densidad electrónica tiene el mismo valor que el que tendría un gas homogéneo de electrones. Es decir, la E_{xc} por partícula ε_{xc} en el gas de electrones de densidad uniforme es obtenida utilizando las densidades electrónicas reales de cada particula. LDA funciona bien para sistemas con una densidad que varía lentamente.

En el caso más general, la LDA ha sido mejorada por la Local Spin Density Approximation (LSDA), que parte del mismo fundamento, es decir la energía de intercambio y correlación puede ser aproximada mediante una integral sobre todo el espacio con densidad de energía de correlación e intercambio en cada punto igual a la de un gas homogéneo de electrones con tal densidad, sin embargo, la Ec. 2-16 es formulada en términos de dos densidades de spín $\rho(\vec{r})^{\uparrow}$ y $\rho(\vec{r})^{\downarrow}$ o en función de la densidad total ρ y la polarización de espín fraccional. La expresión del funcional en este modelo es:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r})\, \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})^{\uparrow}, \rho(\vec{r})^{\downarrow})\, d\vec{r} \tag{2-17}$$

En LSDA, los electrones de espín contrario se colocan en diferentes orbitales espaciales de Kohn-Sham a fin de obtener funciones de densidad $\rho(\vec{r})^{\uparrow}$ y $\rho(\vec{r})^{\downarrow}$ cumpliendo con $\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})^{\uparrow} + \rho(\vec{r})^{\downarrow}$. Este tipo de funcional es apropiado para sistemas de capa abierta.

2. Generalized Gradient Approximation (GGA)

Es una aproximación más sofisticada para el funcional de correlación e intercambio, es de tipo semi-local ya que toma las contribuciones de cada volumen, dependientes de la densidad local $\rho(\vec{r})$ y de la densidad de los volúmenes vecinos. De esta manera, se tienen en cuenta las desviaciones de las densidades electrónicas no uniformes a partir del gradiente de la densidad total de carga $\nabla\rho(\vec{r})$. El funcional E_{xc} tiene la siguiente forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}] = \int f(\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}, |\nabla\rho^{\uparrow}|, |\nabla\rho^{\downarrow}|)\, d\vec{r} \tag{2-18}$$

La función f, en muchos casos puede ser construida calibrando parámetros libres a un gran conjunto de datos experimentales sobre átomos y moléculas. Sin embargo, existen GGAs que no utilizan estos parámetros.

Uno de los métodos GGA precursores y más populares fue propuesto por A.D. Becke (B o B88) como una corrección a la energía de intercambio LSDA [56]. De igual manera, han surgido funcionales que corrigen la energía de correlación entre los que se encuentra el funcional LYP propuesto por Lee, Yang y Parr [57]. Este último es a menudo combinado con el funcional B88 o el funcional de correlación OPTX para producir el BLYP. [58]

J. P. Perdew y colaboradores han propuesto varios funcionales de correlación e intercambio construidos a partir de diferentes parámetros , los acrónimos asociados a estos son: PW86 (Perdew-Wang 1986) [59] y PW91 (Perdew-Wang 1991) [60]. Estos tres funcionales se consideran como refinamientos del mismo modelo subyacente, es decir, de la versión PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [61] que adopta una forma funcional simple para f en la Ec. 2-18, donde los parámetros involucrados son en su mayoría constantes fundamentales, en lugar de ser ajustado a datos empíricos.

El funcional revPBE es una modificación del funcional PBE propuesta por Zhang y Yang [62] que consiste en cambiar únicamente el valor de una de las constantes relacionadas con el término f de la Ec. 2-18 logrando valores mejorados de energías totales atómicas. Para sistemas moleculares tales como el agua, el cambio es importante porque aumenta la superposición-repulsión entre pares de moléculas. [58]

Por otra parte, si los términos de intercambio son optimizados y se consideran contribuciones no locales (energía no local que representa aproximadamente los efectos de correlación de electrones no locales) se generan los funcionales conocidos como optPBE, optB88 y optB86b [63] que combinados con una corrección de dispersión pueden estimar adecuadamente las energías de enlace. [64]

3. Gradiente de orden superior o método meta-GGA

Permite la extensión de los métodos GGA de funcionales de correlación e intercambio para depender de derivadas de orden superior de la densidad electrónica mediante la incorporación del laplaciano ($\nabla^2\rho$) como un término de segundo orden, alternativamente, el funcional puede ser tomado para depender de la densidad de la energía cinética τ obtenida como la suma de los cuadrados de los gradientes de los orbitales KS. [58]

$$\tau(\vec{r}) = \frac{1}{2}\sum_{i=1} |\nabla\psi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \tag{2-19}$$

La variación de la energía cinética es de la misma forma con respecto a ρ como lo hace el laplaciano de ρ [65]. Los funcionales que incluyen la corrección de energía cinética son: BR (Becke-Roussel) [66], B95 (Becke) [67] y revM06-L [68].

4. Funcionales Híbridos GGA

Esta clase de funcionales es una combinación de orbitales de Hartree-Fock y un funcional explícito de la densidad, de manera que la energía $E_{xc}(\rho)$ puede ser representada

como una suma de la energía de correlación e intercambio de DFT y la energía de intercambio de HF:

$$E_{xc}^{Hib} = E_{xc}^{LSDA} + E_{x}^{HF} \tag{2-20}$$

La contribución de intercambio de HF se obtiene a partir de las funciones de onda de KS para electrones no interactuantes entre sí, y para la contribución DFT se usan los métodos GGA o de nivel superior. Métodos como el modelo de conexión adiabática (ACM) y Becke (B3) son ejemplos de funcionales híbridos, cada funcional se caracteriza de acuerdo con el porcentaje del término de intercambio de HF obtenido a partir de un proceso de optimización con valores teóricos o experimentales, dando lugar a funcionales como el B3LYP [69], el PBE0 [70] obtenido a partir del funcional PBE, y otros funcionales como B3PW91 y O3LYP [58].

5. Métodos de fase aleatoria generalizada (Generalized-RPA)

La información completa de los orbitales de Kohn-Sham es usada. No solo se incluyen los orbitales ocupados sino también los virtuales, lo que contribuye a una mejor estimación de cantidades tales como interacciones de dispersión de Van der Waals (vdW), que son un problema para la mayoría de funcionales actuales. Dentro de este enfoque podemos considerar los métodos de Potencial Efectivo Optimizado (OEP).

Nivel	Nombre	Variables	Ejemplos
1	Densidad local	ρ	LDA, LSDA
2	GGA	ρ, $\nabla\rho$	BLYP, OPTX, PW86, PW91,PBE,revPBE
3	Meta-GGA	ρ, $\nabla\rho$, $\nabla^2\rho$, τ	BR, B95
4	Híbridos-GGA	ρ, $\nabla\rho$, $\nabla^2\rho$, τ, intercambio de HF	B3LYP, PBE0, B3PW91
5	RPA Generalizado	ρ, $\nabla\rho$, $\nabla^2\rho$, τ, intercambio de HF orbitales virtuales	OEP2

Tabla 2-1.: Clasificación de funcionales DFT según la escalera de Jacob [58].

La Tabla **2-1** llamada Escalera de Jacob [71] representa un orden jerárquico que organiza las familias de funcionales de acuerdo con su sofisticación y precisión que aumentan a medida que

el nivel va ascendiendo. Los funcionales mostrados para cada nivel de la escala de Jabob son solo unos pocos funcionales de los mas de 200 que han sido desarrollados a la actualidad [72]. DFT y la creación y prueba de funcionales es hoy en día un área de mucha actividad, ya que por años se ha considerado que aquellos funcionales que mejor describen la energía son las mejores aproximaciones del funcional exacto [39], esto además ha estado acompañado del desarrollo computacional que en los últimos años ha permitido estudiar sistemas que anteriormente no eran accesibles.

2.2. Resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham

La ec. 2-15 puede ser resuelta definiendo un conjunto de bases para los orbitales de Kohn-Sham, a continuación se presentan algunos de los métodos mas utilizados:

1. Ondas planas y funciones base relacionadas
   - Ondas planas aumentadas (APW)
   - Ondas planas aumentadas y linealizadas (LAPW)
   - Orbitales de muffin-tin
   - Proyector de onda aumentada (PAW)
2. Orbitales localizados
   - Orbitales gausianos
   - Orbitales atómicos (LCAO)
3. Conjunto de base mixtas
4. Representación de variables discretas

Este trabajo se desarrolla en el marco de las ondas planas, esquema conveniente para sistemas con condiciones de contorno periódicas, y que permite pasar de la representación del espacio real a la del espacio recíproco (y viceversa) por medio de una Transformada Rápida de Fourier (FFT).
La interacción ión-electrón estará representada por pseudopotenciales o Potenciales de onda aumentada por proyector (PAW).

2.2.1. Pseudopotenciales

El Teorema de Bloch enuncia que cualquier función propia $\psi^n_{\vec{k}}(\vec{r})$ puede ser escrita como un producto de una función $u^n_{\vec{k}}(\vec{r})$ que tiene la periodicidad de la red, y una onda plana $e^{\imath\vec{k}\vec{r}}$ con $\vec{k}$ siendo cualquier vector en la primera zona de Brillouin, es decir:

$$\psi_{\vec{k}}^{n}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^{n}(\vec{r})e^{\imath\vec{k}\cdot\vec{r}} \tag{2-21}$$

Considerando $u_{\vec{k}}^{n}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{\imath\vec{K}\cdot\vec{r}}$ con $\vec{K}$ un vector de la red recíproca, entonces la Ec. 2-21 toma la siguiente forma:

$$\psi_{\vec{k}}^{n}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{\imath(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \tag{2-22}$$

La Ec. 2-22 nos dice que cualquier función propia $\psi_{\vec{k}}^{n}$ de un hamiltoniano periódico puede ser expresada exactamente en la base establecida por medio de un conjunto infinito de coeficientes $c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$.

A fin de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, un conjunto de bases para $\psi_{\vec{k}}^{n}(\vec{r})$ se puede escribir como:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = |\vec{K}\rangle = e^{\imath(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \tag{2-23}$$

En la practica, no es posible utilizar un conjunto de bases infinito, de manera que se hace necesario limitarlo de alguna manera. Para las ondas planas, esto es posible restringiendo el conjunto de todos los $\vec{K}$ con $K \leq K_{max}$, esto corresponde a una esfera con radio K_{max} centrada en el origen del espacio recíproco. Todos los vectores de la red recíproca que se encuentran dentro de la esfera son tomados dentro del conjunto de bases. La energía de electrones libres correspondiente a K_{max} es especificada y define la energía de corte E_{cut}:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{max}^2}{2m_e} \tag{2-24}$$

con m_e la masa de los electrones. Los elementos de la matriz del hamiltoniano de Kohn-Sham son calculados en la base de las ondas planas (que son ortogonales entre sí) y la matriz resultante es diagonalizada, sin embargo, el número de ondas planas necesarias es determinado por las escalas de longitud más pequeña que se describen en el espacio real, conllevando a que el número de ondas planas incremente hasta resultar en un problema inviable computacionalmente.

Consideramos entonces que la parte más oscilante de las funciones de onda son las colas que se extienden hacia la región cercana al núcleo. Sin embargo, esta región está bastante protegida de las regiones más externas de los átomos donde ocurren los procesos químicos, y los electrones no se comportarán de manera muy diferente a los electrones libres del átomo.

Por lo tanto, es posible reemplazar el potencial en estas regiones internas por un *pseudopotencial*, que es diseñado para producir colas suaves de funciones de onda dentro del átomo. En las regiones externas, el pseudopotencial evoluciona continuamente hacia el verdadero potencial, independiente de lo sucedido en la región interna. Esta consideración nos permite utilizar una base de ondas planas de tamaño manejable computacionalmente.

La construcción de un pseudopotencial es posible considerando diversas opciones, es decir, no hay un camino único para esto, sin embargo se deben tener en cuenta dos criterios que permiten evaluar su rendimiento: la *suavidad* y la *transferibilidad*. Un pseudopotencial se llama *suave* cuando se necesitan pocas ondas planas y *ultrasuave* debido a la cantidad muy pequeña de ondas planas que requiere. Hacer que un pseudopotencial suave de un elemento se adapte en un entorno específico, ya sea una molécula, sólido, superficie, etc. se denomina transferibilidad. Un buen pseudopotencial presenta ambas caracterísitcas, que sea (ultra) suave y transferible. [73]

2.2.2. PAW

La descripción del comportamiento oscilatorio en las regiones centrales atómicas requiere un conjunto muy grande de ondas planas, o una red muy fina para ser detallado correctamente. Una forma de resolver este problema es el uso de pseudopotenciales, método presentado en la sección anterior, otro enfoque práctico es el método de Onda plana aumentada (APW), en el que el espacio se divide en esferas de aumento centradas en el átomo dentro de las cuales las funciones de onda son tomadas como ondas parciales, y una región externa fuera de las esferas donde se definen funciones envolventes. El método PAW es una generalización de los métodos de pseudopotenciales y APW, fue propuesto por Blöchl en 1994 [74].

PAW transforma las funciones de onda del core que oscilan rápidamente en funciones de onda más suaves que son más convenientes desde un punto de vista computacional. En este método las funciones de onda de Kohn-Sham $\psi_n(\vec{r})$ se expresan como funciones de onda de todos los electrones escritas como una suma de algunas otras funciones, cada una de las cuales se puede expresar de forma natural en una base. La forma de $\psi_n(\vec{r})$ puede ser escrita como:

$$\psi_n(\vec{r}) = \tilde{\psi}_n(\vec{r}) + \sum_a \sum_i \left(\underbrace{\phi_i^a(\vec{r})}_{1} - \underbrace{\tilde{\phi}_i^a(\vec{r})}_{2} \right) \langle \underbrace{\tilde{p}_i^a}_{3} | \tilde{\psi}_n \rangle \tag{2-25}$$

El término 1 de la Ec. 2-25 es la pseudofunción de onda $\tilde{\psi}_n$, que es idéntica a la función $\psi_n(\vec{r})$ excepto dentro de las esferas de aumento, los terminos restantes en la ecuación representan tal diferencia. Las esferas de aumento centradas en el átomo juegan un papel similar a las esferas de muffin tin en el método APW. El índice a suma sobre todas las esferas de aumento

en la celda unidad. Dentro de estas esferas, la pseudofunción de onda será más suave que la función de onda de todos los electrones. La relación entre estas dos funciones puede ser expresada por el *operador de transformación* $\mathcal{T}^a$, que opera sobre la esfera de aumento correspondiente:

$$\psi_n(\vec{r}) = \underbrace{\left(1 + \sum_a \mathcal{T}^a\right)}_{\mathcal{T}} \tilde{\psi}_n(\vec{r}) \tag{2-26}$$

donde a es un índice atómico, y la transformación centrada en el átomo $\mathcal{T}^a$ no tiene efecto fuera de cierta región $|r - R^a| < r_c^a$, donde r_c^a se denomina radio de corte, y debe ser elergido de manera tal que las esferas de aumento no se solapen. La determinación de este operador está dada por los términos numerados de la Ec. 2-25:

1. $\phi_i^a(\vec{r})$: ondas parciales de todos los electrones. Son funciones base con índice i donde la función de onda de todos los electrones se puede expandir. Como esta expansión es únicamente necesaria dentro de las esferas de aumento, una elección de diferentes funciones base puede ser hecha para cada átomo, de ahí el superíndice a. El mismo operador $\mathcal{T}$ es usado también para crear pseudo versiones de las ondas parciales de todos los electrones, estas reciben el nombre de ondas pseudoparciales $\tilde{\phi}_i^a(\vec{r})$.

2. $\tilde{\phi}_i^a(\vec{r})$: ondas pseudoparciales (fuera de las esferas de aumento). Al estar fuera de las esferas de aumento, se eligen las ondas pseudoparciales para que sean idénticas a las ondas parciales de todos los electrones.

3. $\tilde{p}_i^a$: funciones del proyector (ondas pseudoparciales dentro de las esfera de aumento). Las ondas pseudoparciales se pueden elegir de manera tal que formen una base para la pseudo función de onda dentro de la esfera de aumento (Ec.2-27):

$$\tilde{\psi}_n(\vec{r}) = \sum_i C_{ni}^a \tilde{\phi}_i^a(\vec{r}) \quad \vec{r} \in esfera \tag{2-27}$$

Por otra parte se tiene:

$$\sum_i \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle \, \phi_i^a(\vec{r}) = \psi_n^a(\vec{r}) \tag{2-28}$$

La Ec. 2-28 es una suma sobre las ondas parciales de todos los electrones, puede ser interpretada como la función de onda de Kohn-Sham de todos los electrones con esferas de aumento a. Análogo a esto tenemos la siguiente expresión:

$$\sum_i \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle \, \tilde{\phi}_i^a(\vec{r}) = \tilde{\psi}_n^a(\vec{r}) \tag{2-29}$$

La Ec. 2-29 es una suma sobre las ondas pseudoparciales, $\tilde{\psi}_n^a(\vec{r})$ representa la parte suave de la función de onda de todos los electrones, dentro de la esfera de aumento a. Entonces, la Ec. 2-25 puede ser reeescrita como la suma de tres términos:

$$\psi_n(\vec{r}) = \tilde{\psi}_n(\vec{r}) + \sum_a \psi_n^a(\vec{r}) - \sum_a \tilde{\psi}_n^a(\vec{r}) \tag{2-30}$$

Cuya interpretación es: la función de onda de Kohn-Sham para todos los electrones (no suave cerca de los núcleos y suave en otro lugar) es escrita como la suma de una pseudofunción de onda que es suave en todo lado, mas una función no suave definida únicamente dentro de cada esfera de aumento, menos una función de onda pseudoparcial suave dentro de las esferas. [52, 73, 75] Ver Figura **2-1**.

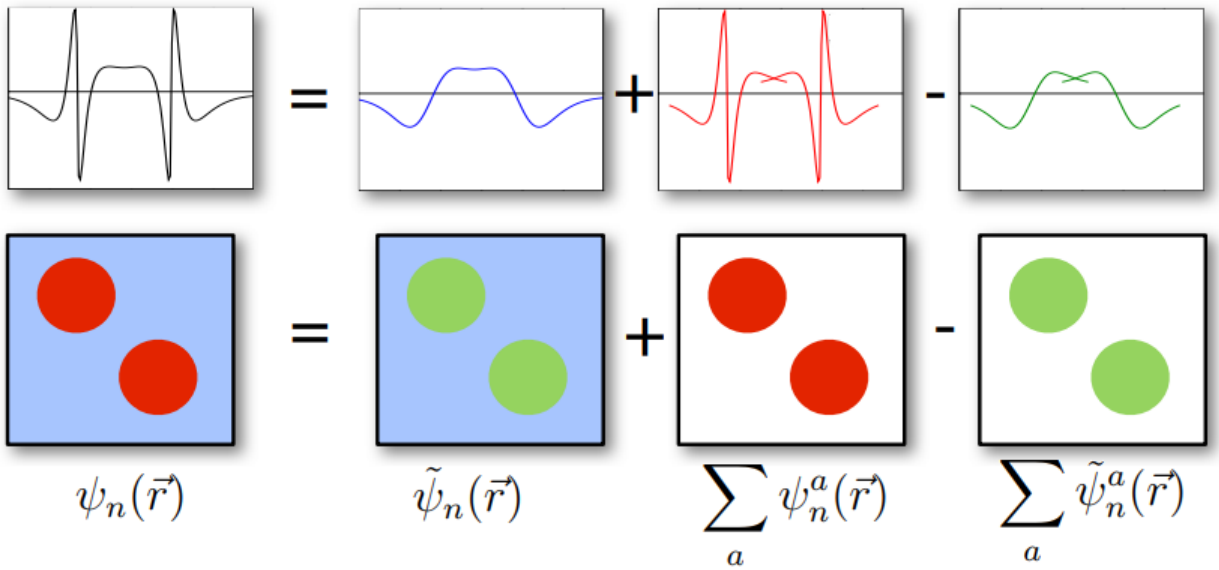

Figura 2-1.: Representación de $\psi_n(\vec{r})$ en el esquema PAW. Tomado y adaptado de [3]

.

2.3. Dispersión

Ha sido demostrado que algunos funcionales tanto híbridos como puros de DFT predicen errores prominentes en la estructura y en las energías de enlace de uniones no covalentes en dímeros y más recientemente en otras estructuras moleculares [76]. Estas interacciones

de dispersión juegan un rol importante en la ciencia de los materiales, los sistemas biológicos, algunas reacciones químicas [56] y en procesos como el autoensamblado de moléculas orgánicas pequeñas y la formación de cristales. Es por esto que se han desarrollado módelos teóricos para tratar sistemas con interacciones significativas de dispersión, que a su vez han estado acompañados de avances en el modelamiento computacional con DFT, teniendo un desarrollo constante en las últimas dos décadas. [76]

La interacción de dispersión es descrita como la atracción electrostática entre los momentos dipolares instantáneos y los inducidos dentro de las distribuciones de electrones de dos átomos o moléculas, esto se puede entender también como una interacción debil resultante del efecto de correlación de electrones de largo alcance [56]. Incluso moléculas no polares pueden formar dipolos instantáneos temporales como resultado de asimetrías aleatorias en su distribución de electrones [77]. A largas distancias donde la superposición de las densidades electrónicas es insignificante, la energía de dispersión cae de acuerdo con la siguiente expresión:

$$E_{disp} = \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} - \dots \tag{2-31}$$

Los coeficientes de dispersión pueden ser determinados experimental o teóricamente, sin embargo en la mayoría de los casos solo se considera el primer término de la serie. A distancias donde la superposición entre las distribuciones de electrones desaparece, los funcionales locales, semilocales e híbridos tienen únicamente en cuenta las interacciones debidas a la electrostática y polarización, y son incapaces de describir el comportamiento $1/R^6$ de la dispersión [64]. Esta interacción es conocida como Fuerza de London y en el campo de la Teoría de Funcional Densidad a menudo es referida como fuerza de Van der Waals.

Funcionales de densidad locales y semilocales no son capaces de describir correctamente las interacciones de Van der Waals. Un método práctico para trabajar alrededor de este problema es adicionar una corrección a la energía DFT de Kohn-Sham de la Ec. 2-32:

$$E_{tot} = E_{DFT} + E_{disp} \tag{2-32}$$

A continuación se presentan dos esquemas de correcciones de dispersión para calcular E_{disp}:

2.3.1. D2/D3-Grimme

Los métodos más simples capaces de cuantificar la dispersión en la región asintótica $1/R^6$ implican la introducción de potenciales de pares átomo-átomo de la forma $-C_{AB}/R^6$ entre cada par de átomos A, B, que son adicionados a los funcionales semilocales o híbridos elegidos y donde el término $1/R^6$ debe ser amortiguado a distancias cortas e intermedias. Esta idea

se remonta casi 20 años y ha sido extensamente desarrollada por Grimme y colaboradores quienes propusieron un esquema de corrección por amotiguamiento, así como un procedimiento para asignar valores a los coeficiente C_{AB} para varias opciones de funcional. Esta aproximación conocida como DFT-D o DFT-D2 ha tenido un uso extenso y logra mejoras valorables en la descripción de interacciones no covalentes en sistemas moleculares. [78] [64].

En el método de Grimme el término de corrección toma la forma: [78]

$$E_{disp} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_{at}}\sum_{j=1}^{N_{at}}\sum_{L}{}' \frac{C_{6ij}}{r_{i,j,L}^{6}} f_{d,6}(r_{i,j,L}) \tag{2-33}$$

Donde las sumatorias se realizan sobre todos los átomos N_{at} y todas las translaciones de la celda unidad $L = (l_1, l_2, l_3)$, la prima indica que $i \neq j$ para $L = 0$, C_{6ij} denota el coeficiente de dispersión para los pares de átomos ij, $r_{i,j,L}$ es la distancia entre el átomo i localizado en $L = 0$ y el átomo j en L, y el término $f(r_{i,j})$ es una función de amortiguamiento cuyo papel es escalar el campo de fuerza para minimizar las contribuciones de las interacciones dentro de las distancias de enlace típicas.

El término (2-33) correspondiente a las interacciones sobre distancias mayores que un cierto radio de corte elegido adecuadamente contribuyen solo de forma insignificante a E_{disp} y se pueden ignorar. Los parámetros C_{6ij} y R_{0ij} se calculan utilizando las siguientes reglas de combinación: [49]

$$C_{6ij} = \sqrt{C_{6ii}C_{6jj}} \tag{2-34}$$

$$R_{0ij} = R_{0i} + R_{0j} \tag{2-35}$$

los valores de C_{6ij} y R_{0ij} son tabulados para cada elemento y son independientes del estado químico donde tengan lugar. La funcíon de amortiguamiento de tipo Fermi es:

$$f_{d,6(r_{ij})} = \frac{s_6}{1 + e^{-d(r_{ij}/(s_R R_{0ij})-1)}} \tag{2-36}$$

El parámetro de escalamiento global s_6 se ha optimizado para varios funcionales DFT tales como PBE ($s_6 = 0{,}75$), BLYP ($s_6 = 0{,}75$), entre otros. [79]

La dependencia de la dispersión con los distintos estados químicos de los átomos se tiene en cuenta para el desarrollo de un nuevo esquema de Grimme conocido como DFT-D3 [80], cuya expresión para la estimación de la energía de vdW Waals es:

$$E_{disp} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_{at}}\sum_{j=1}^{N_{at}}\sum_{L}{}' f_{d,6}(r_{i,j,L})\frac{C_{6ij}}{r_{i,j,L}^6} + f_{d,8}(r_{i,j,L})\frac{C_{8ij}}{r_{i,j,L}^8} \tag{2-37}$$

A diferencia de DFT-D2, los coeficientes de dispersión C_{6ij} son dependientes de la geometría y ajustados de acuerdo al número de coordinación alrededor de los átomos i y j. Algunas modificaciones de D3 han sido reportadas en función de los parámetro de amortiguamiento D3(0) [80], otras como la de Becke-Johnson D3(BJ) [81] y sus variantes D3M(BJ) y D3(OP) [82].

2.3.2. Intercambio de momento de dipolo (XDM)

Modelo propuesto por Becke y Johnson [83] que permite el cálculo ab initio de los coeficientes de dispersión produciendo buenos resultados en la estimación de interacciones moleculares cuando se combina con un funcional puro, generando grandes expectativas para la aplicación en sistemas en fase condensada.

En el modelo XDM, la energía de interacción de dispersión entre fragmentos moleculares se calcula como la interacción electrostática entre dipolos formados por electrones y sus agujeros de intercambio asociados. [84]
Los coeficientes de dispersión se obtienen estrictamente de cantidades de primeros principios, para evitar la aplicación no física de la expansión asintótica a corto alcance se requiere una función de amortiguación. Grimme ha demostrado que la forma de dicha función de amortiguación no es tan importante como lo es que esté correctamente parametrizada por lo que siguiendo el trabajo de Becke y Johnson se tiene que la energía de dispersión por celda es: [84]

$$E_{disp} = -\frac{1}{2}\sum_{L}\sum_{ij}{}' \frac{C_{6,ij}}{R_{vdw,ij}^6 + R_{ijL}^6} + \frac{C_{8,ij}}{R_{vdw,ij}^8 + R_{ijL}^8} + \frac{C_{10,ij}}{R_{vdw,ij}^{10} + R_{ijL}^{10}} \tag{2-38}$$

donde la prima excluye los términos $i = j$ para un vector de red $L = 0$. La cantidad $R_{vdw,ij}$ mide el rango de interacción de el par atómico ij. Éste es calculado como:

$$R_{vdw,ij} = a_1 R_{c,ij} + a_2 \tag{2-39}$$

con $R_{c,ij}$ siendo un promedio de los radios críticos, donde las contribuciones C_6, C_8 y C_{10} son aproximadamente de la misma magnitud:

$$R_{c,ij} = \frac{1}{3}\left[\left(\frac{C_{8,ij}}{C_{6,ij}}\right)^{1/2} + \left(\frac{C_{10,ij}}{C_{6,ij}}\right)^{1/4} + \left(\frac{C_{10,ij}}{C_{8,ij}}\right)^{1/2}\right] \tag{2-40}$$

Además (2-39) tiene dos parámetros ajustables (a_1 y a_2), siendo a_1 una cantidad adimensional, ambos valores dependen del funcional de correlación e intercambio y en menor grado, del conjunto base utilizado. Esto se debe a que están corrigiendo tanto las contribuciones variables al enlace no covalente por parte del funcional, como los efectos de error de superposición de base. [84]

2.4. Programas

Este trabajo se desarrolla utilizando dos paquetes computacionales para cálculos de estructura electrónica, estos son:

2.4.1. Paquete computacional Quantum Espresso

QUANTUM ESPRESSO (https://www.quantum-espresso.org/) es un conjunto integrado de códigos informáticos de acceso de fuente abierta escritos principalmente en Fortran 95, usado para cálculos de estructura electrónica y modelado de materiales, su funcionamiento se basa en la teoría del funcional densidad, utilizando el esquema de ondas planas y pseudopotenciales (ultrasuaves y PAW). Su arquitectura de alto rendimiento esta soportada por bibliotecas matemáticas estandarizadas tipo BLAS y LAPACK, así como diferentes niveles de paralelización que le permiten su desempeño en sistemas hasta con miles de procesadores. [48]

2.4.2. Paquete computacional VASP

Vienna Ab initio simulation package (VASP)(https://www.vasp.at/) es un programa de licencia para realizar simulaciones de dinámicas cuánticas moleculares tipo *ab-initio* usando pseudopotenciales o el método de onda aumentada por proyector PAW y un conjunto base de ondas planas. Permite estudiar energías de interacción entre iones y electrones mediante pseudopotenciales ultrafinos de Vanderbilt o por el método PAW, que permiten una reducción considerable del número de ondas planas por átomo para metales de transición y elementos de la primera fila; además, proporciona información sobre fuerzas y el tensor de tensión para realizar cálculos de relajación atómica y optimizaciones de red. [49]

3. Evaluación comparativa del rendimiento de DFT en la descripción de CO_2@ sI

Los hidratos de clatrato forman comúnmente tres estructuras conocidas como sI, sII y sH. El clatrato con CO_2 cristaliza principalmente en sI, sin embargo existe evidencia espectroscópica de su formación para la estructura de tipo sII [85, 86].
En el hidrato de clatrato CO_2@sI, la red de enlaces de hidrógeno de las moléculas de agua forma dos tipos de cavidades: un dodecaedro pentagonal de 12 lados, llamado 5^{12} o jaula pequeña o P (Figura **3-1**), y una cavidad tetradecaédrica de 14 lados conocida como $5^{12}6^2$ o jaula grande o H (Figura **3-2**)[1].

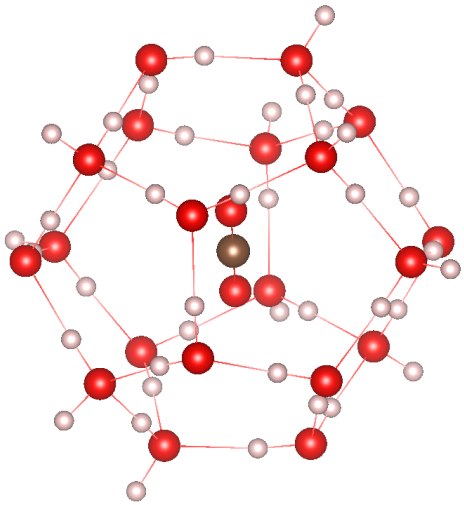

Figura 3-1.: Cavidad P (5^{12}) de clatrato tipo sI

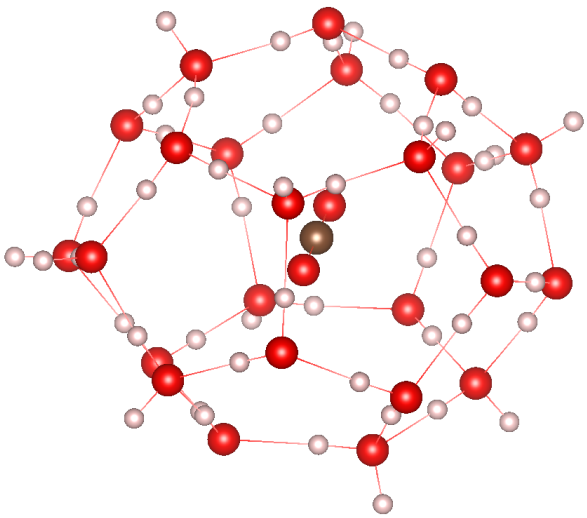

Figura 3-2.: Cavidad H ($5^{12}6^2$) de clatrato tipo sI

La celda unidad que contiene estas estructuras es de tipo cúbica simple, tiene asociado el grupo de simetría $Pm\bar{3}n$ [15] y está compuesta por 46 moléculas de agua formando en total 8 cavidades: dos 5^{12} con 20 moléculas de agua cada una y seis $5^{12}6^2$ con 24 moléculas de agua. La estructura de la celda unidad del complejo CO_2@sI se muestra en la Figura **3-3**.

[1]Todas las representaciones moleculares fueron realizadas usando el programa VESTA. [87]

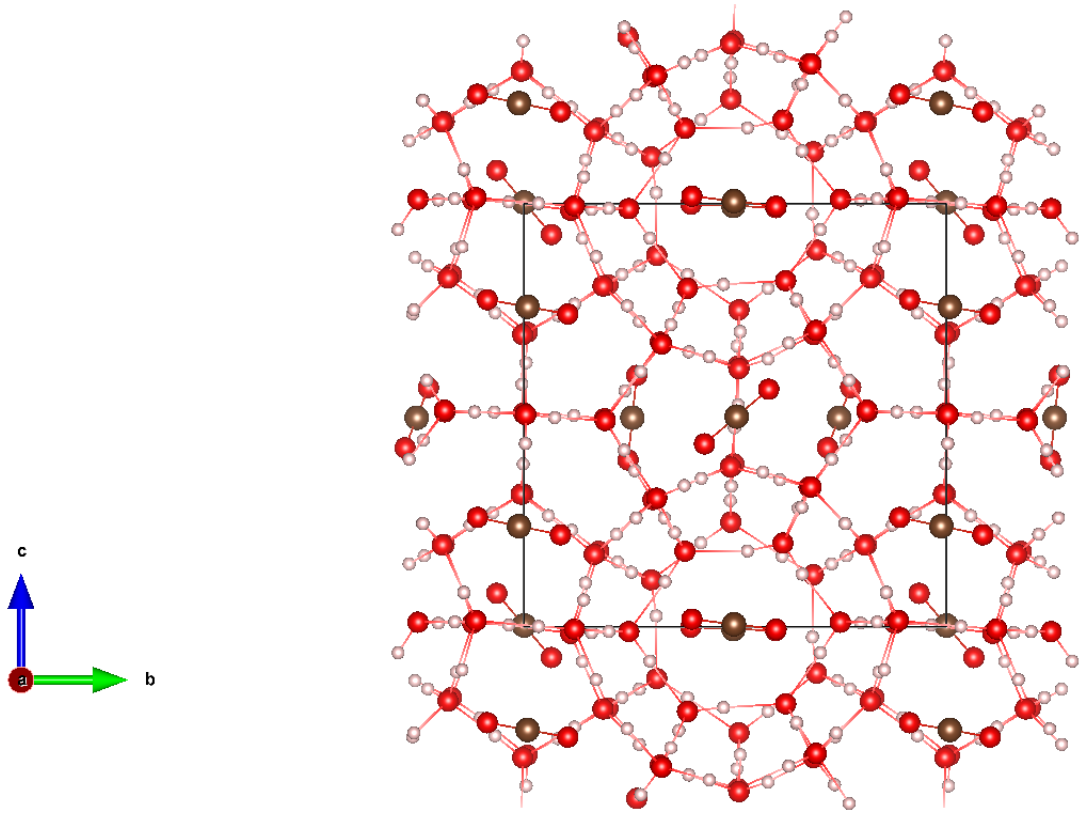

Figura 3-3.: Estructura cristalina del hidrato clatrato CO_2@sI. El cuadro negro representa la celda unitaria, los átomos son rojo=oxigeno, café=carbono y blanco=hidrógeno.

La estructura cristalina inicial o de partida para el hidrato clatrato con 8 moléculas de CO_2 (una por cada cavidad) es tomada de la referencia [37] (Anexo A.1). Este fichero contiene los parámetros de la red y las posiciones atómicas de los átomos en la celda unidad que reproducen el clatrato lleno CO_2@H_2O . Esta geometría incluye las posiciones de los oxígenos [16] para la estructura de la red, mientras que los hidrógenos, debido al desorden protónico, se agregaron siguiendo las reglas de hielo [88] y tratando de minimizar la pérdida de simetría. Además se considera una de las mas de 50000 configuraciones que producen un momento dipolar insignificante de la celda unitaria.

Las moléculas huespedes de dióxido de carbono están dispuestas en su usual configuración lineal con los átomos de carbono posicionados aproximadamente en el centro de las cavidades.

3.1. Funcionales de densidad empleados y detalles computacionales

Todos los cálculos presentados a continuación se llevaron a cabo en los programas computacionales Quantum Espresso (QE) y VASP usados en la evaluación comparativa del rendimiento de diferentes funcionales DFT para describir el sistema CO_2@sI. Se realizaron cálculos periódicos DFT y se analizaron las propiedades estructurales y energéticas de este hidrato de clatrato.

La energía de saturación es una cantidad de interés para este trabajo porque hace referencia a la energía del hidrato sI totalmente ocupado, es decir, con 8 moléculas de CO_2 atrapadas, una por cada cavidad, una expresión para esta energía tiene la forma de la Ec. 3-1:

$$E_{sat}(CO_2@sI) = E_{sI-lleno} - (E_{sI-vacio} + E_{8CO_2}) \tag{3-1}$$

Debido a la escasa literatura sobre estudios DFT periódicos en estructuras CO_2@sI, se ha considerado el valor de energía de saturación reportado en la Ref. [37] equivalente a -46,09 kcal/mol, que se obtuvo a partir de un cálculo periódico de relajación de posiciones atómicas utilizando QE.

Este capítulo inicia con el estudio detallado de dos funcionales: PBE y PW86PBE utilizando VASP y QE respectivamente. Se realizaron cálculos de energía de saturación y se estudió su convergencia considerando las energías de corte para las funciones de onda. Se han tenido en cuenta correcciones de dispersión para ambos funcionales.

3.1.1. Funcional PBE usando VASP

Se ha utilizado el paquete computacional VASP (Versión 5.0) debido a su rendimiento y eficiencia. Los cálculos llevados a cabo dependen principalmente de cuatro archivos de entrada que son:

INCAR, determina que tipo de cálculo se realiza (SCF, relajación de posiciones atómicas con o sin cambio de volumen, dinámica molecular), las energías de corte, criterios de convergencia, entre otros, siendo este el archivo central que establece qué hacer y cómo hacerlo.
POSCAR, archivo que contiene las posiciones atómicas de los iones.
KPOINT, determina la configuración de los puntos k.
POTCAR, contiene los pseudopotenciales para cada uno de los átomos, en este caso, se utilizaron tipo PAW. [49].

Los cálculos de energía en VASP se realizaron con la estructura cristalina anteriormente descrita, se utilizó el funcional PBE con la configuración Monkhorst-Pack 2×2×2 para los puntos k, la energía de corte para las funciones de onda se estableció en 60 Ry. Mediante una relajación de las posiciones atómicas se obtuvo que la energía de saturación para el hidrato ocupado por 8 CO_2 equivale a -8,65 kcal/mol, valor que presenta una diferencia de 37,41 kcal/mol con el reportado. Ahora bien, debido a que no se han considerado correcciones de dispersión, estas se incluyeron por medio de los esquemas DFT-D3 con amortiguamiento de Becke-Jonson [47] y de DFT-D2 Grimme [43] y se realizaron los cálculos con los parámetros ya mencionados. Los valores obtenidos son presentados en la Tabla **3-1**.

Funcional = PBE	
Energía de corte para las func. de onda = 60 Ry	
Puntos k = Monkhorst-Pack 222	
Tipo de cálculo = relajación de posiciones atómicas	
Energía de saturación CO2@sI [kcal/mol]	
Sin corrección de dispersión	
-8,65	
Con corrección de dispersión	
DFT-D2 - Grimme	DFT-D3 - Becke Johnson
-45,55	-50,48

Tabla 3-1.: Energía de saturación del hidrato de clatrato CO_2@sI considerando interacciones de dispersión D2 y D3.

Los valores de la tabla anterior reflejan el fuerte papel de la dispersión sobre la energía de saturación, se evidencia que al considerar estas correcciones, se obtienen valores de energía hasta cinco veces menores que el inicialmente hallado.

Considerando el tiempo de cómputo requerido, el valor de referencia y una futura comparación con el funcional PBE-D2 de QE, se eligió la corrección de dispersión de Grimme para estimar el valor de la energía de saturación, esto sin antes realizar una prueba de convergencia en función de la energía de corte, valores mostrados en la Tabla **3-2**.

De acuerdo con los resultados obtenidos se evidencia que la convergencia es alcanzada cuando la energía de corte equivale a 53 Ry cuyo valor de energía de saturación es 45,55 kcal/mol. A partir de esto, es posible conocer la favorabilidad de los procesos energéticos como la preferencia de ocupación de la molécula huésped para las cavidades P y H, estudio que se realiza en el Capítulo 5, considerando una energía de corte de 60 Ry.

Funcional = PBE	
Puntos k = Monkhorst-Pack 222	
Tipo de cálculo = relajación de posiciones atómicas	
Corrección de dispersión: Grimme DFT-D2	
Energía de corte para las func. de onda [Ry]	Energía de saturacion CO2@sI [kcal/mol]
45	-45,46
53	-45,55
60	-45,55
75	-45,54

Tabla 3-2.: Convergencia de la Energía de saturación de CO_2@sI en función de la energía de corte de las funciones de onda para el funcional PBE-D2.

3.1.2. Funcional PW86PBE usando QE

De manera análoga, el estudio anterior se realizó utilizando el programa Quantum Espresso (QE) (versión 6.1). Si bien los tiempos de cálculo son mayores que para VASP, QE presenta ventajas con relación a la cantidad de funcionales disponibles y a los métodos de corrección de dispersión implementados.

En primer lugar, examinamos el funcional de correlación e intercambio PW86PBE anteriormente reportado por [89] como altamente preciso para complejos vdW. Los cálculos DFT en QE han sido realizados usando la aproximación onda plana/pseudopotencial dentro del método de ondas planas aumentadas por proyector (PAW) como se implementa en el código de QE [48]. Todos los resultados obtenidos utilizaron los potenciales estándar (PAW y ultrasuaves) suministrados dentro de QE y la biblioteca "libxc" [90]. Para este estudio se usa una malla Monkhorst-Pack 2×2×2 de puntos k [91] en el espacio recíproco por celda unidad, las correcciones de dispersión se implentan a través del modelo XDM con parámetros de amortiguamiento $a_1 = 0,136$ y $a_2 = 3,178$ tomados de la Ref. [84].

El archivo de entrada de QE, sample.pw.in, especifica parámetros tales como el tipo de cálculo, la estructura cristalina, el número y especie de átomos, el funcional a utilizar, la energía cinética de las funciones de onda, la energía cinética de la densidad de carga, los potenciales, las correcciones de dispersión, posiciones atómicas, entre otros. (Anexo A.2)

Nos hemos enfocado principalmente en dos parámetros que afectan el valor de la energía de saturación, estos son las energías de corte y los parámetros de amortiguamineto del modelo XDM.

3.1.3. Energías de corte

QE establece dos energías de corte para las ondas planas que deben ser fijadas en el archivo de entrada pw.in para la realización de cualquier tipo de tarea (relajación, dinámica molecular, estructura de bandas, entre otros). [48]

- ecutwfc
  (Requerida para el cálculo)
  Energía cinética de corte (Ry) para las funciones de onda.

- ecutrho
  (Default: 4 * ecutwfc)
  Energía cinética de corte (Ry) para densidad de carga y potencial.

La convergencia de la energía de saturación es estudiada por medio de cálculos tipo *single point* (SP), procedimiento que se realizó para cada una de las energías de corte bajo la consideración de mantener constante una de las dos cantidades, es decir, al variar ecutwfc se fijó ecutrho, y al variar ecutrho se fijó ecutwfc.

Los resultados se presentan en las Figuras **3-4** y **3-5**, y se encuentran en el Anexo A.3.

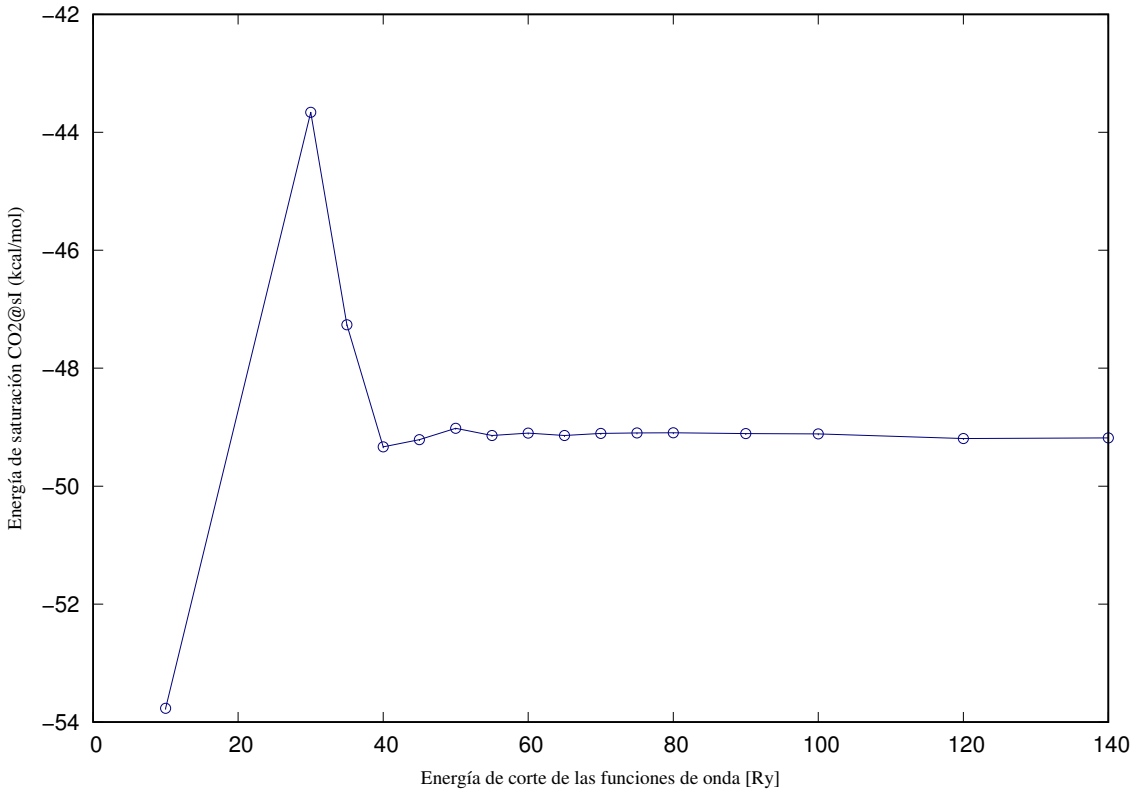

Figura 3-4.: Convergencia de la energía de saturación en función de la energía de corte ecutwfc con E_{cut}^{rho}=240 Ry

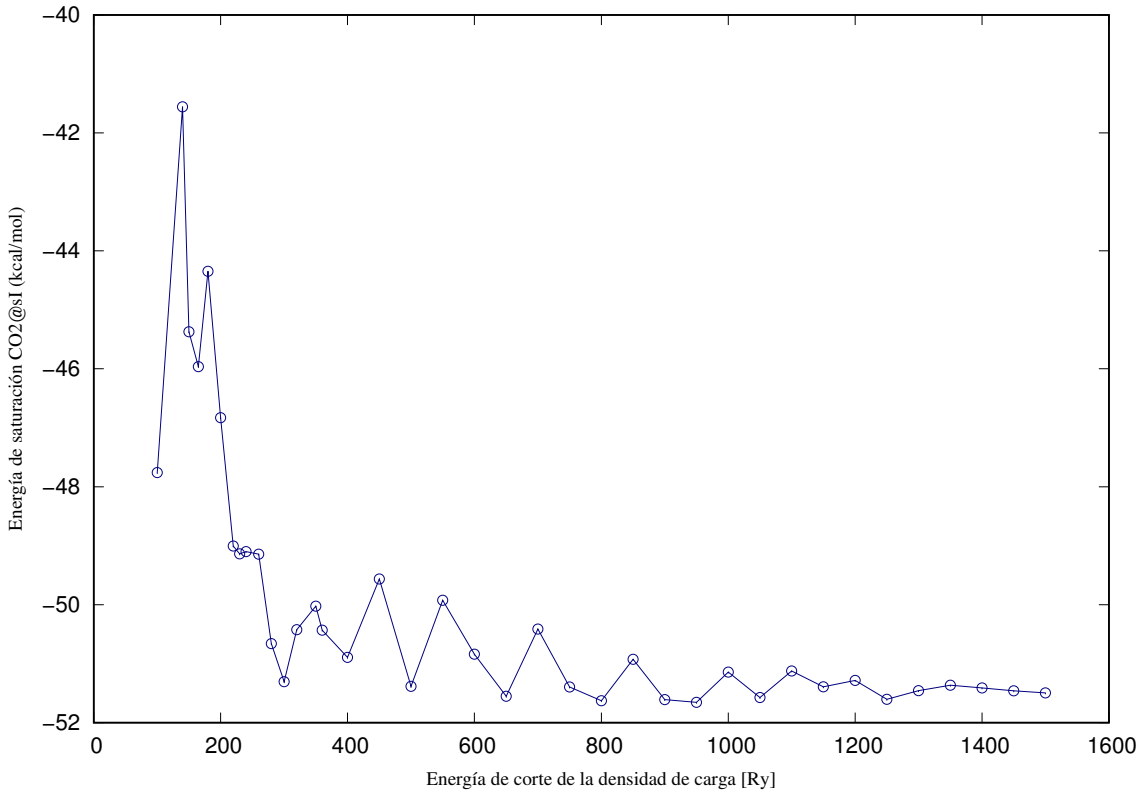

Figura 3-5.: Convergencia de la energía de saturación en función de la energía de corte ecutrho con E_{cut}^{wfc}=60 Ry

De la Figura **3-4** es posible concluir que la energía de saturación alcanza una convergencia a partir de aproximadamente ecutwfc = 50 Ry y mantiene un valor constante a medida que ecutwfc aumenta. El caso contrario ocurre con la energía de corte de la densidad de carga de la Figura **3-5** en la que el valor de la energía de saturación permanece oscilante a partir de ecutrho = 300 Ry, donde consigue un mínimo aproximado en -51,30 kcal/mol, que es alcanzado nuevamente en ecutrho = 500 Ry, 650 Ry, 800 Ry y aproximadamente en 900 Ry.

Una vez convergido el resultado en términos de la ecutwfc, la energía de saturación no presenta cambios significativos, sin embargo, esto solo ocurre con la ecutrho a partir de 1300 Ry.

Para entender mejor este comportamiento se ha realizado una descomposición de la energía de saturación en las contribuciones de la energía total del hidrato de clatrato totalmente ocupado, del hidrato vacío y de las ocho moléculas de agua fijando ecutwfc = 60 Ry de acuerdo con el resultado que se acaba de obtener de la Figura **3-4**.

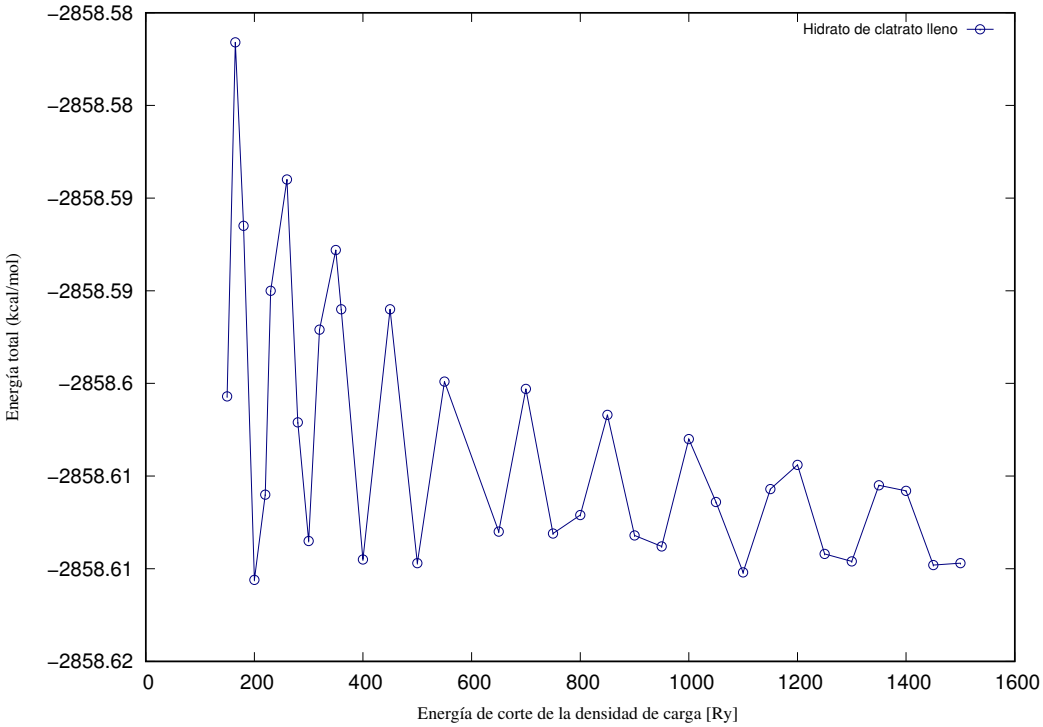

Figura 3-6.: Convergencia de la energía total del clatrato lleno

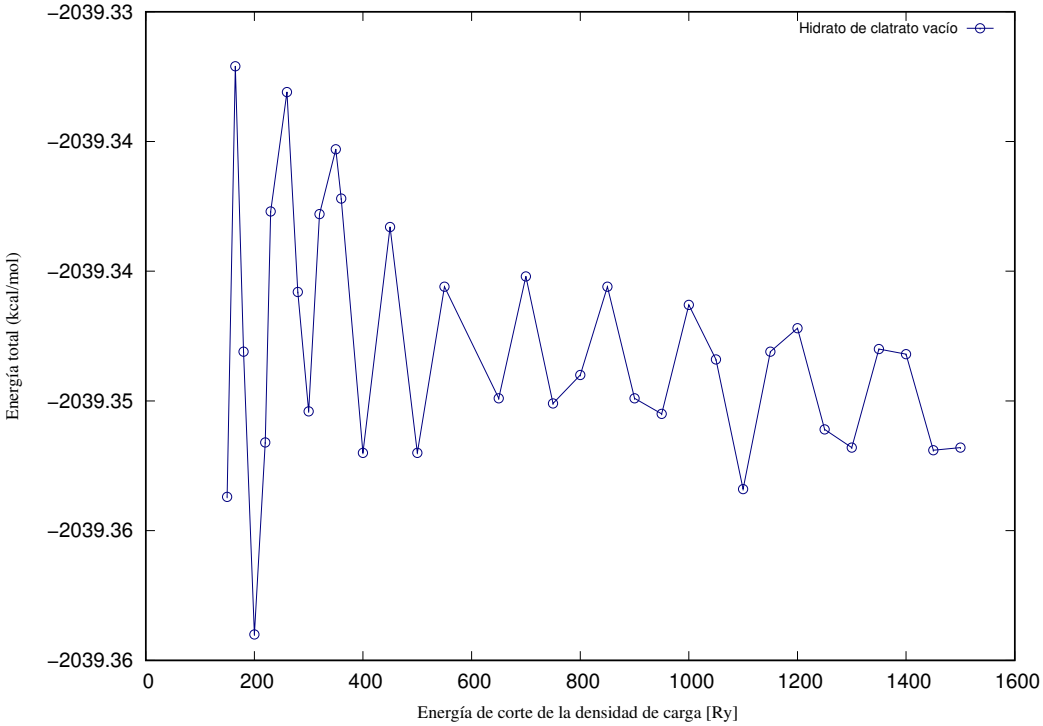

Figura 3-7.: Convergencia de la energía total del clatrato vacío

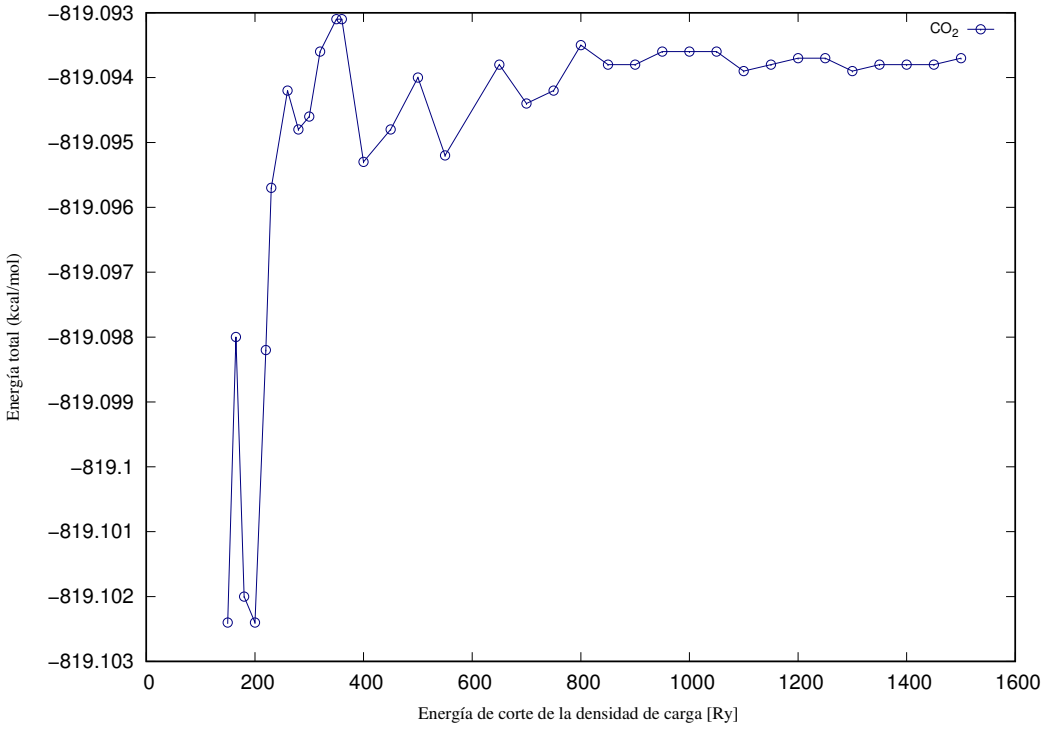

Figura 3-8.: Convergencia de la energía total del CO_2 periódico

La convergencia para el hidrato ocupado (Figura **3-6**) y el vacío (Figura **3-7**) tiene un comportamiento semejante entre sí debido a la misma naturaleza de los átomos (hidrógeno y oxígeno) dominante en ambas estructuras. No obstante, las energías alcanzadas por cada sistema son diferentes; si bien, el SP se logra para energías de corte ecutrho muy altas, cercanas a los 1500 Ry, no es posible alcanzar una convergencia óptima aun cuando se evidencia que los valores van disminuyendo. Por otra parte, la energía total del CO_2 (Figura **3-8**) toma valores constantes a partir de aproximadamente ecutrho = 800 Ry.

La Figura **3-5** refleja una convergencia más satisfactoria y de la cual se establece que la ecutrho que se considerará para los cálculos con el funcional PW86PBE corresponde a 300 Ry, valor en el cual la energía de saturación alcanza el primer mínimo al que finalmente converge después de varias oscilaciones. Tomar un valor mayor, por ejemplo, ecutrho=1300 Ry nos garantizaría que se alcanza tal convergencia sin embargo esto no es computacionalmente práctico. Es importante resaltar que QE por defecto establece un valor para ecutrho = 4*ecutwfc en el caso de realizar cálculos con PAW, este valor podría considerarse como un mínimo puesto que al tomarse un valor mas pequeño al recomendando se puede introducir ruido especialmente sobre las fuerzas y el estrés [48]. Estos efectos de la convergencia se pueden evidenciar en las gráficas anteriores y corroborar en la Tabla **A-3** que presenta los valores de energía de saturación hallados a partir de cálculos de relajación, que en general presentan la misma tendencia que los cálculos tipo SP realizados.

3.1.4. Parámetros de amortiguamiento en el modelo XDM

En la Ref. [84] encontramos que los parámetros a_1 y a_2 pueden tomar valores distintos dependiendo del funcional. La mayoría de estos valores son obtenidos de optimizaciones de conjuntos de dímeros que tienen en cuenta ajustes estadísticos que han sido desarrollados recientemente de forma específica para diferentes programas computacionales [4]. Johnson ha propuesto unos parámetros de amortiguamiento propios para cálculos en QE por lo tanto los consideraremos en esta parte del estudio[2] [47].

Se han realizado cálculos de relajación de posiciones atómicas de la energía de saturación para el funcional PW86PBE-XDM considerando los diferentes parámetros de amortiguamiento correspondientes a varios funcionales. La Tabla **3-3** señala que al tener en cuenta los parámetros de amortiguamiento para los funcionales B86b, PW86 y PW86PBE se obtienen diferencias entre 0,49 kcal/mol y 1,81 kcal/mol respecto al valor reportado anteriormente.

Funcional = PW86PBE				
ecutwfc = 60 Ry				
Puntos k = Monkhorst-Pack 222				
Tipo de cálculo: Relajación				
Parámetros de amortiguamiento		Funcional de correlación e intercambio	Energía de saturación [kcal/mol]	Diferencia relativa %
a1	a2[Å]			
0,136	3,178	B86b	-45,46	1,4
0,881	0,937	PW86	-45,95	0,3
0,6836	1,5045	PW86PBE	-47,27	2,6

Tabla 3-3.: Energía de saturación en función de los parámetros de amortiguamiento a_1 y a_2 para distintos funcionales. [4]

Esta parte del estudio del funcional PW86PBE-xdm nos permite concluir que debido a la convergencia de la energía de saturación que se da en ecutwfc= 60 Ry y ecutrho= 300 Ry, y a los nuevos parámetros de amortiguamiento a_1=0,6836 y a_2=1,5045Å la energía de saturación del hidrato de CO_2@sI corresponde finalmente a -50,17 kcal/mol.

Estas mismas consideraciones se tuvieron en cuenta para calcular las energías de saturación para los funcionales PBE, revPBE, PW86PBE, PW91 con corrección de dispersión D2 y XDM, blyp, blyp-D2, optB88, optB86b, optB88-vdw y optB86b-vdw. Los parámetros de amortiguamiento fueron tomados de [47](Tabla **4-1**) para el modelo XDM.

[2] http://schooner.chem.dal.ca/wiki/XDM

La Tabla **3-4** presenta las energías de saturación para los funcionales anteriormente nombrados.

Tipo de cálculo: Relajación	
Ecutwfc [Ry] = 60	
K-points Automatic (Monkhorst-Pack mesh 222)	
Funcional	Energía de saturación [kcal/mol]
PBE	-5,80
PBE-xdm	-48,86
PBE-D2	-51,32
revPBE	-166,73
revPBE-xdm	-89,06
revPBE-D2	-55,05
PW86PBE	-31,87
PW86PBE-xdm	-50,17
PW86PBE-D2	-43,15
blyp	-29,81
blyp-D2	-2,79
PW91	-9,41
PW91-xdm	-59,54
PW91-D2	-60,99
optB88	15,18
optB86b	-9,76
optB88-vdw	-99,04
OptB86b-vdw	-100,07

Tabla 3-4.: Energías de saturación para diferentes funcionales con correcciones de dispersión obtenidas con QE.

4. Estudio energético: energías de interacción

La evaluación del rendimiento de diferentes funcionales DFT para describir el sistema CO_2@sI se realiza a partir del estudio de la energía cohesiva por molécula de agua, así como las energías de enlace de las moléculas de dióxido de carbono al hidrato vacío y la energía cohesiva de este último.

Los resultados presentados a continuación se obtienen considerando los parámetros establecidos en el capítulo anterior. Los cálculos basados en el funcional PBE se realizaron en el marco del esquema PAW y los cálculos basados en el funcional BLYP con pseudopotenciales ultrasuaves.

Se establecen cortes de energía cinética para las funciones de onda ecutwfc y para la densidad de carga ecutrho equivalentes a 60 Ry y 240 Ry respectivamente, valores tomados teniendo en cuenta la convergencia de esta magnitud para los funcionales PBE y BLYP y especificaciones propias del código de QE. (Anexos **A-4** y **A-5**).

Los funcionales estudiados son PBE, revPBE, PW86PBE, PW91, BLYP, optB88 y optB86b incluidos en QE usando la implementación estándar de la biblioteca LIBXC [90] y el repositorio PSlibrary [92].

Las correcciones vdW fueron implementadas usando el esquema semiempírico de Grimme DFT-D2 y el modelo XDM donde los parámetros de amortiguamiento (Ec. 2-39) son tomados del código POSTG [4] y para el funcional PW91 de [84] (Tabla **4-1**).

Las energías cohesivas por molécula de agua son obtenidas como la diferencia de la energía total del hidrato CO_2@sI totalmente ocupado con constante de red a y las energías de las moléculas de agua y CO_2 aisladas (Ec. 4-1).

$$\Delta E_{coh}^{sI}(a) = \frac{E_{sI}(a) - 46E_{H_2O} - 8E_{CO_2}}{46} \tag{4-1}$$

Mientras la energía de enlace está dada por:

$$\Delta E_{CO_2} = \frac{E_{sI}(a_0) - E_{empty}(a_0) - 8E_{CO_2}}{8} \tag{4-2}$$

Con la energía cohesiva para el hidrato vacío siendo:

$$\Delta E_{coh}^{empty} = \frac{E_{empty}(a_0) - 46E_{H_2O}}{46} \tag{4-3}$$

Donde a_0 corresponde a la constante de equilibrio de la red.

Funcional	a_1	a_2(Å)
PBE	0,3275	2,7673
revPBE	0,3454	1,9225
PW86PBE	0,6836	1,5045
BLYP	0,4502	1,6210
PW86*	0,881	0,937

Tabla 4-1.: Parámetros de amortiguamiento para seis funcionales de correlación e intercambio

Las energías de cohesión y enlace se obtuvieron para diferentes parámetros de red a utilizando los funcionales PBE, revPBE, PW86PBE, blyp, PW91, optB88 y optB86b, las correcciones de dispersión Grimme DFT-D2 y XDM se implementaron así: PBE-D2, revPBE-D2, PW86PBE-D2, BLYP-D2, PW91-D2 y PBE-xdm, revPBE-xdm, PW86PBE-xdm, PW91-xdm. Los funcionales no locales vdW-DF (optB88-vdW y optB86b-vdW) también se tuvieron en cuenta.

Para los cálculos de energía del clatrato lleno E_{sI} y el vacío E_{empty} se utilizaron las condiciones descritas anteriormente con relación a las energías de corte y puntos k (ecutwfc = 60 Ry, ecutrho = 240 Ry y Monkhorst-Pack 2×2×2), es importante aclarar que para el funcional PW86PBE se tomó ecutrho=300 Ry. Los cálculos de energía de las moléculas aisladas (CO_2 y H_2O) se llevaron a cabo en una celda cúbica de 20×20×20 Å^3 con puntos k únicamente en $k = 0$ (Γ-point only) [93].

En la Figura **4-2** se presentan las energías de cohesión de CO_2@sI como función de la constante de red a, los valores son obtenidos de la ecuación 4-1 donde las energías del clatrato lleno $E_{coh}^{sI}(a)$, de las moléculas de agua E_{H_2O} y del dióxido de carbono E_{CO_2} se obtienen por medio de una optimización geométrica mediante la relajación de todas las posiciones

atómicas.

Para realizar una comparación con el valor de la constante de red experimental se tienen las siguientes referencias: a T=14 K el valor de a es $11,8194$ Å [94], para T=173 K es $a = 11,893$ Å [95], para T=163 K es $a = 11,879$ Å [96] y para T=7 K se tiene $a = 11,819$ Å [97] (ver Figura 3 de la referencia [95] y Figura 2 de [97] para la dependencia del parámetro de red como función de la temperatura). Estos valores experimentales se obtienen de estudios de difracción neutrones [95] donde las muestras han sido preparadas a presiones desde 10 hasta 90 atm (6 MPa), que son valores superiores a la presión de equilibrio P_0. El parámetro de red responderá de una manera desconocida al aumentar la ocupación de la jaula y la compresión de la red bajo presión. La discusión sobre el parámetro de red en CO_2@sI que se efectúa en [98] donde simulaciones de dinámica molecular NPT a P=1 atm obtienen $a = 11,6$Å que es $\sim$ 0,2 Å menor que el valor experimental reportado por [97] a P=1,3 MPa (12,8 atm). También se realiza una comparación con la referencia [99] que reporta un valor de $a = 11,90$ Å obtenido de cálculos DFT con el funcional revPBE, y la referencia [37] donde $a = 11,642$ Å con el funcional PW86PBE-xdm.

Considerando que los valores experimentales del parámetro de red a bajas temperaturas deben ser acordes con los datos de referencia, se ha optado por comparar estos valores con las constantes de red de equilibrio a_0 calculadas para cada funcional DFT y obtenidas por medio del ajuste de la ecuación de estado de Murnaghan (ecuación 4-4) [100]:

$$E(V) = E_0 + V\left(\frac{B}{B'}\right)\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'/(B'-1)} + 1\right] - \frac{BV_0}{(B'-1)} \tag{4-4}$$

La presión correspondiente $P = -dE(V)/dV$ equivale a:

$$P(V) = \left(\frac{B}{B'}\right)\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - 1\right] \tag{4-5}$$

Donde E_0, V_0, B, B' son parámetros del ajuste: E_0 es el mínimo de energía, V_0 es el volumen de equilibrio de la celda, B es el módulo de volumen y $B' = dB/dP$ es la derivada del módulo de volumen respecto a la presión.

Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras **4-1** y **4-2**, que muestran respectivamente el error relativo respecto al valor experimental de a_0 para cada uno de los funcionales, y las curvas de energía cohesiva por molécula de agua para diferentes valores de a.

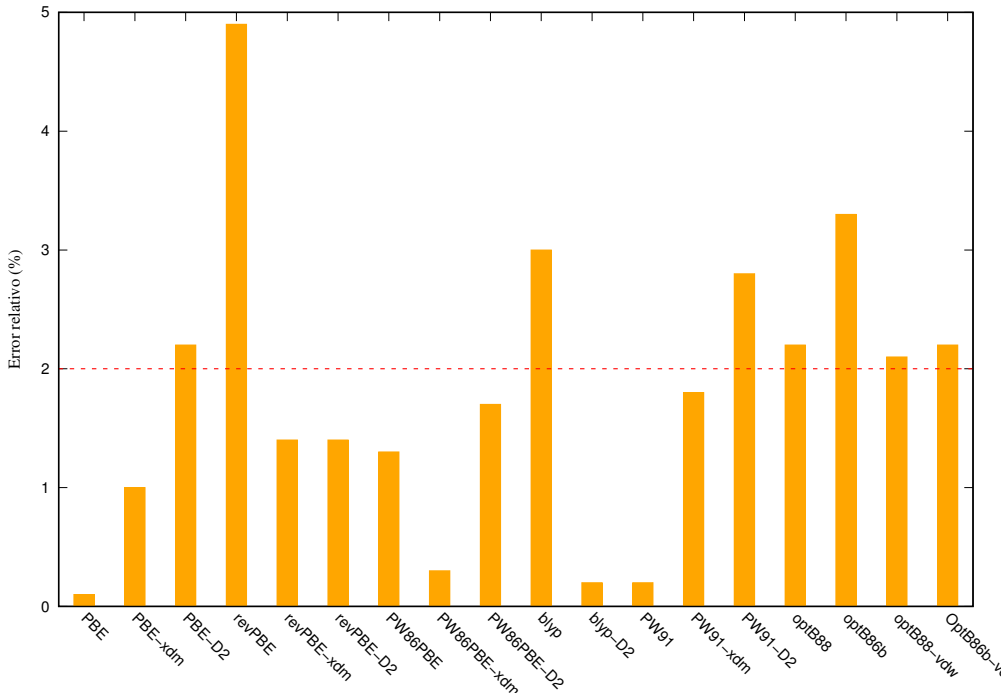

Figura 4-1.: Error relativo respecto al valor experimental del parámetro de red de equilibrio $a_0 = 11,819$ Å a T=7k para diferentes funcionales.

Funcional	a_0 (Å)	Error relativo %	$\Delta E^{sI}_{coh}(a_0)$ (kcal/mol)	ΔE_{CO_2} (kcal/mol)	ΔE^{empty}_{coh} (kcal/mol)
PBE	11,803	0,1	-14,485	-0,725	-14,364
PBE-xdm	11,696	1,0	-16,985	-6,108	-15,932
PBE-D2	11,562	2,2	-17,739	-6,415	-16,644
revPBE	12,393	4,9	-9,837	-20,842	-6,213
revPBE-xdm	11,983	1,4	-14,644	-11,132	-12,692
revPBE-D2	11,990	1,4	-12,532	-6,882	-11,335
PW86PBE	11,978	1,3	-13,829	-3,983	-13,127
PW86PBE-xdm	11,783	0,3	-17,045	-7,795	-15,702
PW86PBE-D2	11,622	1,7	-16,949	-5,394	-16,001
blyp	12,172	3,0	-10,952	-3,727	-10,273
blyp-D2	11,790	0,2	-13,856	-0,349	-13,807
PW91	11,796	0,2	-15,189	-1,176	-14,994
PW91-xdm	11,603	1,8	-18,427	-7,442	-17,131
PW91-D2	11,489	2,8	-18,513	-7,623	-17,180
optB88	11,556	2,2	-15,129	1,897	-15,472
optB86b	11,424	3,3	-15,370	-1,220	-15,160
optB88-vdw	11,573	2,1	-17,878	-12,380	-15,724
OptB86b-vdw	11,563	2,2	-18,017	-12,509	-15,852

Tabla 4-2.: Parámetro de red de equilibrio a_0 y error relativo % respecto al parámetro de red experimental. Energía cohesiva del sistema $H_2O@CO_2(a_0)$, energías de enlace del CO_2 al hidrato vacío ΔE_{CO_2} y energía cohesiva del clatrato vacío ΔE^{empty}_{coh} para distintos funcionales.

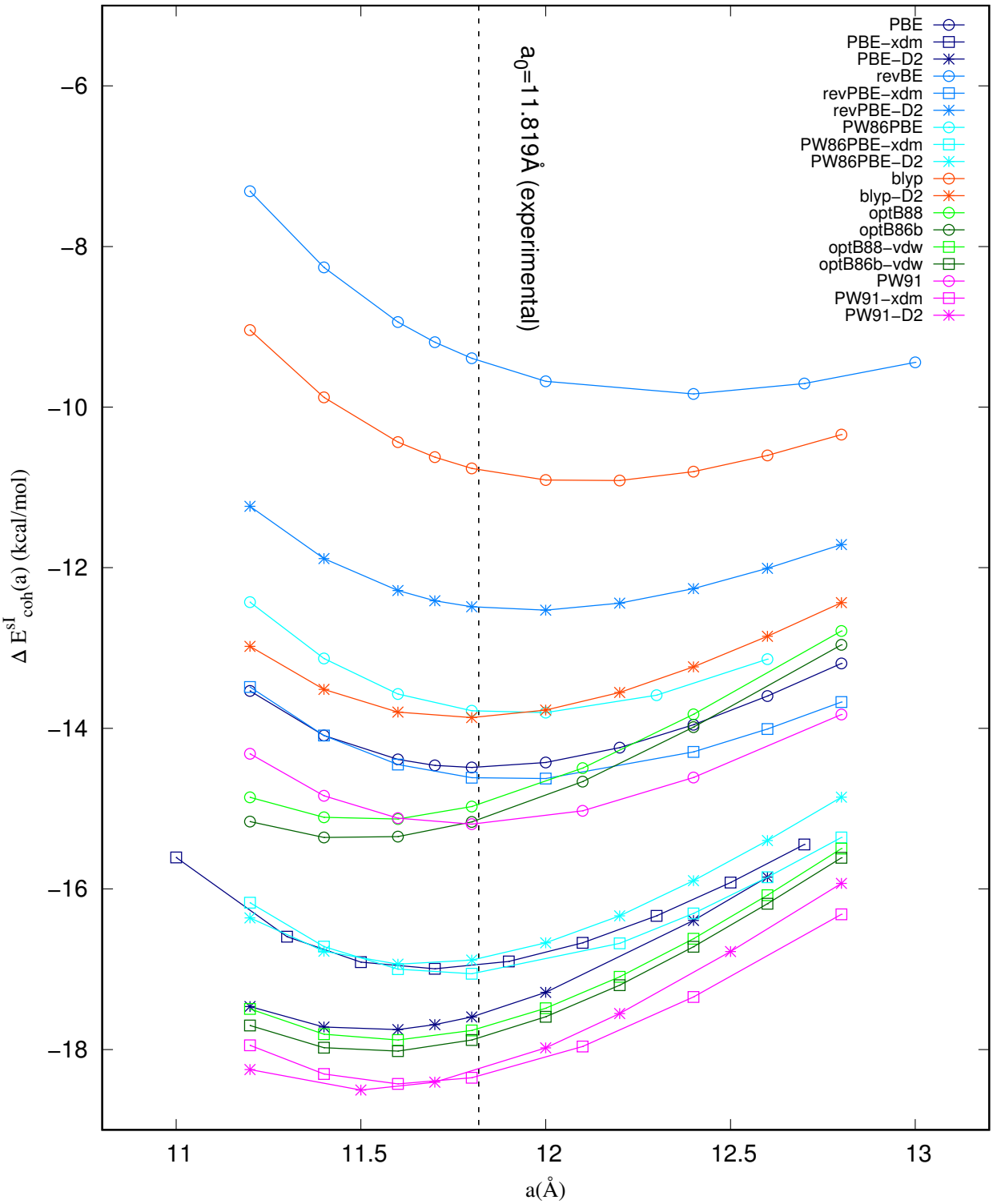

Figura 4-2.: Variación de la energía cohesiva por molécula de agua (kcal/mol) del complejo CO_2@sI en función del parámetro de red a utilizando diferentes funcionales de correlación e intercambio. La línea punteada representa el valor de a_0 experimental.

De acuerdo a los resultados presentados en las figuras **4-1**, **4-2** y la tabla **4-2** se evidencia que funcionales tales como el revPBE, blyp, PW91-D2 y optB86b se encuentran lejos de predecir el parámetro de red, en cambio, quienes mejor lo hacen son los funcionales PBE, PW86PBE-xdm, PW91 y blyp-D2. Como parámetro de filtro se ha establecido un error relativo igual o menor al 2 % considerando la Ref. [93], esto nos lleva a que los funcionales PBE, PBE-xdm, revPBE-D2, revPBE-xdm, PW86PBE, PW86PBE-D2, PW86PBE-xdm, BLYP-D2, PW91 y PW91-xdm sean los que predicen el parámetro de red dentro del 2 % comparado con el valor experimental $a_0 = 11,819$ Å [97].

Al examinar la variación de la energía de cohesión por molécula de agua para la celda unidad ocupada por el complejo CO_2@sI (ver Fig. **4-2**) debemos notar el funcional PW91-D2 presenta la estructura cristalina más estable con un valor de energía cohesiva de -17,180 kcal/mol, contrario a esto, el funcional que arroja una energía menos estable es el revPBE, con un valor de -6,213 kcal/mol, que como describimos anteriomente, presenta un error relativo cercano al 5 % para el parámetro de red.

Con el objetivo de entender mejor el rendimiento de los funcionales y tener una mayor comprensión en su descripción de las interacciones subyacentes, se calcularon la energía de enlace del CO_2 al hidrato sI $\Delta E^{CO_2@sI}$ (Ec. 4-2) y la energía del hidrato sI vacío $E_{coh}^{empty(sI)}$ (ec. 4-3). El término $E_{sI}(a_0)$ se obtuvo por medio de una relajación de posiciones atómicas considerando el parámetro de red de equilibrio hallado. El término $E_{empty}(a_0)$ se obtuvo de un cálculo SP, es decir, las moléculas de agua estan "fijas" en sus posiciones dentro del hidrato. [93].

La tabla **4-2** y la figura **4-3** presentan las energías obtenidas para cada funcional DFT en el correspondiente valor de equilibrio de la red cristalina, es posible ver que el funcional optB88 predice una energía de enlace equivalente a 1,897 kcal/mol, que al contrario del resto de funcionales, no tiene en cuenta las interacciones de vdW.

Teniendo en cuenta el valor de las energías de enlace para el CO_2 obtenidas a partir de los funcionales resultantes del primer filtro, se realiza una comparación con los valores de las energías de enlace para las cavidades 5^{12} y $5^{12}6^2$ del CO2@sI equivalentes a -6,148 y -6,779 kcal/mol respectivamente, resultados obtenidos para un *cluster* de tamaño finito con cálculos DF-MP2/CBS [41].

Considerando como criterio los valores reportados en [41] para energías de enlace, los funcionales que presentan resultados consistentes con estos valores de energía son PBE-xdm, revPBE-D2, PW86PBE-D2, PW86PBE-XDM y PW91-XDM, que tienen en común el uso de correcciones de dispersión.

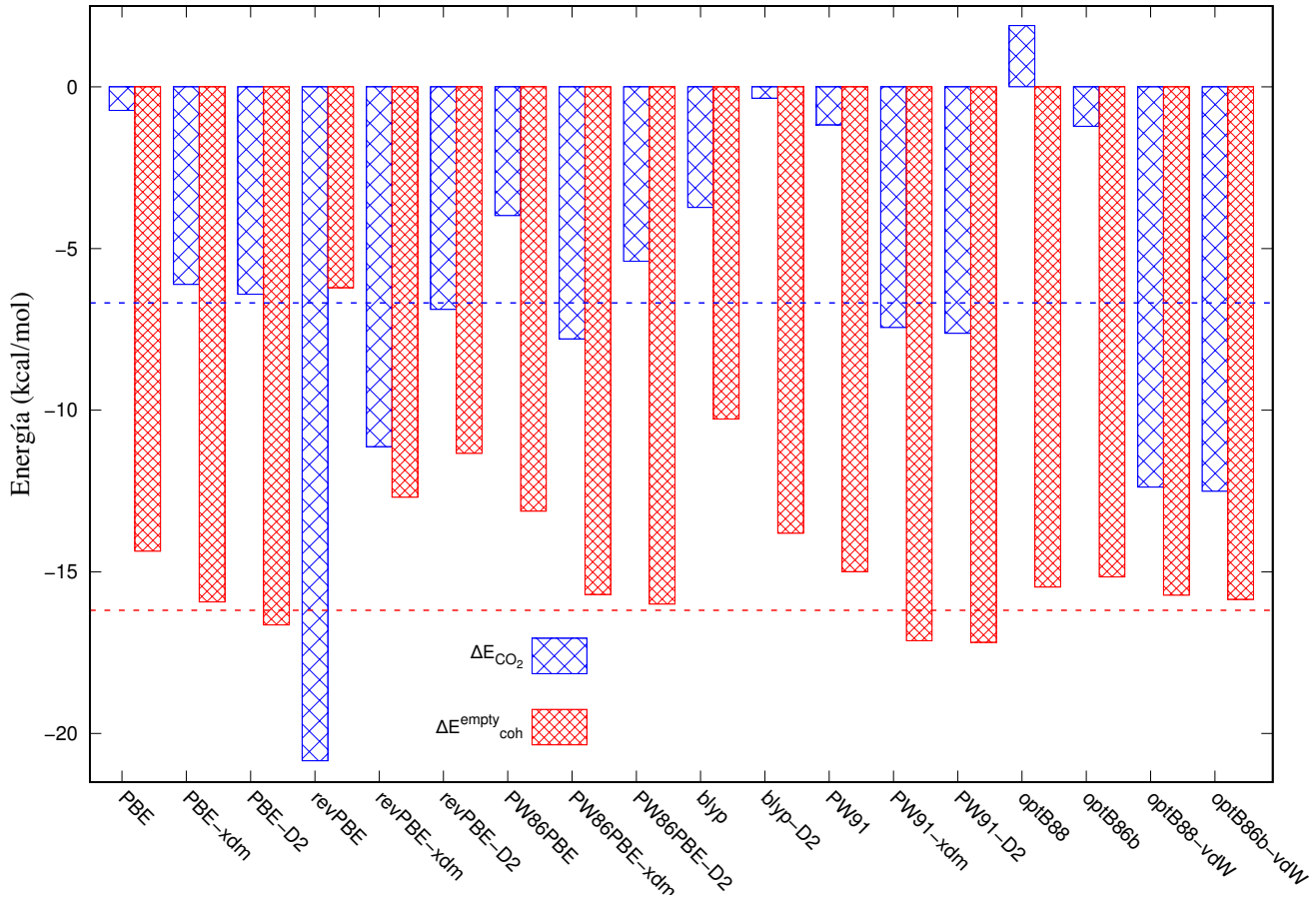

Figura 4-3.: Variación de la energía de enlace (kcal/mol) del sistema Clatrato sI y CO_2 en función del parámetro de red utilizando diferentes funcionales de correlación e intercambio

Para la elección de los funcionales que se emplearán en el capítulo siguiente se ha considerado el valor medio de las energías cohesivas del clatrato vacío y las energías de enlace del CO_2 cuyos valores son $-16,1915$ y $-6,68475$ kcal/mol respectivamente (líneas discontinuas en la Figura **4-3**). Estos valores se obtuvieron a partir de las energías de los funcionales PBE-xdm, revPBE-D2, PW86PBE-D2, PW86PBE-XDM y PW91-XDM.
A partir de esto, se realiza una revisión comparativa de los valores de energía cohesiva y de enlace para los cinco funcionales que cumplieron los dos criterios anteriores (1. Discrepancia con el parámetro de red experimental y 2. Consistencia con los valores de energía reportados), de manera tal que los funcionales PBE-xdm y PW86PBE-xdm son elegidos al tener valores cercanos a la media y cumplir con los dos criterios. Además debemos mencionar que los funcionales PBE-D2/PBE-D3 y B3LYP-D3 podrían proporcionar una mejor descripción en el sistema de tamaño finito $CO_2@5^{12}$ y $CO_2@5^{12}6^2$ para el hidrato sI reportado en [41].

5. Energías de enlace para la ocupación gradual de CO_2@sI

La evaluación del rendimiento de diferentes funcionales en el capítulo anterior nos permitió elegir los funcionales PW86PBE y PBE con dispersión XDM que estiman adecuadamente las energías de interacción entre las cavidades y las moléculas huésped, y a su vez predicen un parámetro de red cercano al valor experimental. En este sentido, a continuación se presenta un análisis de las energías de enlace para el hidrato de clatrato sI ocupado por 8 moléculas de CO_2 donde cada una ha sido agregada gradualmente. Los cálculos se han realizado llevando a cabo una relajación de posiciones atómicas para cada una de las configuraciones de la celda unidad, es decir, cuando una molécula de CO_2 es encapsulada en una cavidad específica del sistema, ya sea pequeña (P1, P2) o grande (H1, H2, H3, H4, H5, H6), en este estudio se consideran todas las posibles combinaciones de ocupación.

Para el funcional PBE con corrección de dispersión D2 investigado con VASP se realizó este mismo estudio utilizando los parámetros y procedimientos descritos anteriormente y considerando una energía de corte para las funciones de onda igual a 60 Ry, el parámetro de red utilizado equivale a a=11,673 Å reportado en la Ref. [37]. Los resultados se presentan en la Figura **5-1**.

De la misma forma, el estudio de las energías de enlace fue llevado a cabo con los funcionales elegidos PBE-xdm y PW86PBE-xdm en QE bajo el mismo procedimiento (relajación de posiciones atómicas para cada ocupación y las posibles combinaciones). Las energías de corte de las funciones de onda y densidad de carga fueron respectivamente 60 Ry y 240 Ry para el funcional PBE-xdm, mientras que para PW86PBE se utilizó 60 Ry y 300 Ry por los criterios de convergencia discutidos en el capítulo 3. Los cálculos se realizaron teniendo en cuenta el parámetro de red de equilibrio a_0 de la celda unidad optimizada, $a = 11,783$Å para el funcional PW86PBE-xdm y $a = 11,696$Å para PBE-xdm.

Las Figuras **5-1**, **5-3** y **5-2** presentan un diagrama de flechas para la energía (kcal/mol) cuando una molécula de CO_2 es adicionada a la cavidad P o H de la celda unidad de CO_2@sI [37].

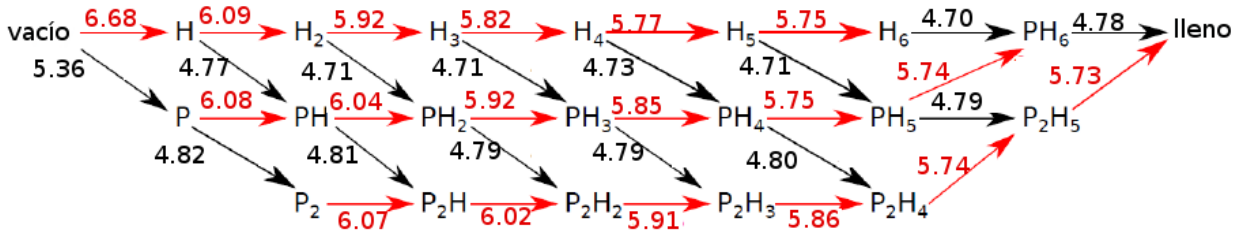

Figura 5-1.: Energías de enlace por ocupación gradual en la cavidad P (flechas negras) o en la cavidad H (flechas rojas) del clatrato CO_2@sI obtenidas con el funcional PBE-D2 usando VASP

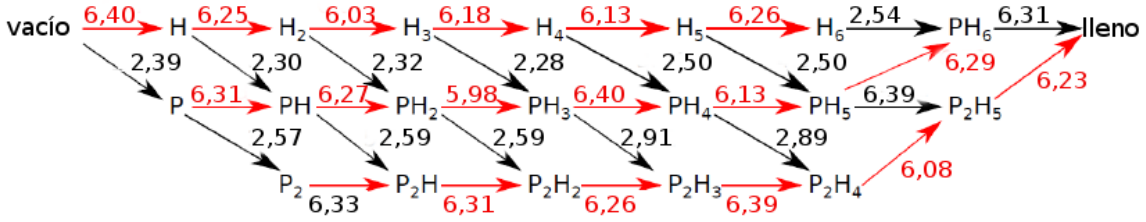

Figura 5-2.: Energías de enlace por ocupación gradual en la cavidad P (flechas negras) o en la cavidad H (flechas rojas) del clatrato CO_2@sI obtenidas con el funcional PBE-xdm usando QE

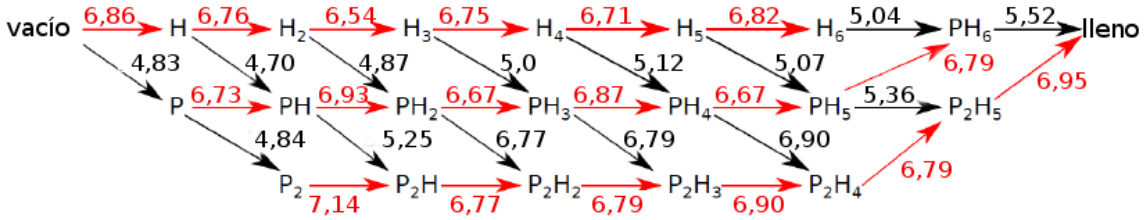

Figura 5-3.: Energías de enlace por ocupación gradual en la cavidad P (flechas negras) o en la cavidad H (flechas rojas) del clatrato CO_2@sI obtenidas con el funcional PW86PBE-xdm usando QE

Los resultados de la Figura **5-1** muestran la diferencia en energía de enlace entre las dos cavidades, se obtiene un promedio de -4,42 kcal/mol para P y -5,93 kcal/mol para H, si bien la diferencia es pequeña, esta es relevante ya que da cuenta de la preferencia de ocupación en la cual la energía de enlace será mas favorable para la cavidad H donde el CO_2 será atrapado preferentemente, conclusión que coincide con los resultados experimentales de [95] para sus

estudios de difracción de rayos X para hidratos de CO_2. La energía de saturación del sistema equivale a -45,55 kcal/mol, obtenida a partir de la Ec. 3-1 y de la Figura **5-1** con la suma gradual de las ocupaciones en las 2 cavidades P y las 6 cavidades H.

Para los funcionales PW86PBE-xdm y PBE-xdm se obtienen resultados análogos que muestran la preferencia de ocupación por H al obtenerse energías más favorables para esta cavidad. Sin embargo, la diferencia entre las energías promedio para los dos funcionales es considerable cuando se hace referencia a una cavidad más pequeña. En el caso de PW86PBE, resultan valores de -5,43 kcal/mol y -6,80 kcal/mol para P y H respectivamente. En el caso de PBE se obtiene -3,07 kcal/mol para la cavidad P y -6,23 kcal/mol para la cavidad H.
Las diferencias de energía de enlace calculadas por los tres funcionales para la cavidad H no superan los 0,9 kcal/mol, hecho que soporta la afirmación de que la ocupación se da preferentemente en la cavidad H. Contrario a esto, revisamos los promedios para la cavidad P y hallamos que la diferencia entre ellos para los tres funcionales es de aproximadamente 2.5 kcal/mol, presentando una discrepancia considerable entre sí. Estos valores hallados, nos sugieren que el funcional PBE-D2 predice que aunque existe una preferencia por la cavidad H, el llenado de la cavidad P es energéticamente posible y probable ya que la diferencia entre ambas energías de enlace, en P y H, es poca, característica que comparte el funcional PW86PBE-xdm. Sin embargo, el funcional PBE-xdm contradice esto ya que presenta una diferencia entre las energías de P y H igual a 3,22 kcal/mol, que nos permite afirmar que la predicción para el llenado de la cavidad P es más desfavorable que para los otros dos funcionales. La preferencia por la cavidad H puede ser explicada debido a las diferentes interacciones con la red de moléculas de agua, la cavidad pequeña tiene un volumen menor que la cavidad grande lo que hace que las distancias intermoleculares (CO_2 - H_2O) sean menores y afecten la energía de enlace, tal vez por energías repulsivas que buscan la estabilización de la estructura. Experimentalmente esta conclusión se ha evidenciado en pruebas a 173 K donde se encontró que todas las cavidades H son llenadas mientras que las P solo lo hacen de manera parcial [95].

Estos cálculos nos permiten afirmar que, siempre que haya un exceso de moléculas de CO_2 en el ambiente, el proceso de llenado de la estructura CO_2@sI es energéticamente favorable, conclusión respaldada por las energías de saturación obtenidas correspondientes a -45,55 kcal/mol, -42,57 kcal/mol y -51,01 kcal/mol para los funcionales PBE-D2, PBE-xdm y PW86PBE-xdm respectivamente considerando el parámetro de red de equilibrio.

6. Conclusiones

En esta tesis se ha desarrollado una evaluación comparativa entre diferentes familias de funcionales de la Teoría del Funcional Densidad con el objetivo de describir la naturaleza de las interacciones entre jaula y huésped dominada principalmente por enlaces de hidrógeno y fuerzas vdW. El estudio sistemático de los funcionales PBE, revPBE, PW86PBE, PW91,BLYP,opt88B y optB86b con las correcciones de dispersión locales del modelo XDM y del modelo semiempírico de Grimme (DFT-D2) se realizó teniendo en cuenta diferentes parámetros que afectan las energías totales de los sistemas tratados. Nosotros hemos usado dos programas computacionales (VASP y Quantum Espresso) y se ha realizado una comparación preliminar entre ellos, eligiendo QE para el desarrollo de este estudio tomando como referencia la literatura disponible.

La evaluación de los funcionales considera diferentes parámetros de cálculo asociados a variables físicas como la energía de corte de las funciones de onda y de densidad de carga, y los parámetros de amortiguamiento del modelo XDM. Se estudia como cambia la energía de saturación en función de estas variables y se determinan valores óptimos a fin de garantizar la convergencia, estos son ecutrho=60 Ry y ecutrho=300 Ry para PW86PBE y 240 Ry para el resto de funcionales. Los parámetros de amortiguamiento estudiados se tomaron de [4] y [101], eligiendo los valores de referencia dispuestos en [101] debido a que estos fueron establecidos considerando el esquema de cálculo propio de Quantum Espresso.

Con estos parámetros definidos, se realizó la evaluación comparativa entre los funcionales, para aquellos que están basados en PBE y BLYP se llevó a cabo un cálculo de convergencia y una elección de valores reportados para a_1 y a_2 en el modelo XDM, en caso de que este fuese incluido. Se consideraron 18 funcionales en total incluida la corrección de dispersión para los que se evaluaron energías cohesivas, de enlace y de saturación, así como el parámetro de red de equilibrio.

Los resultados obtenidos señalan que las interacciones de dispersión son importantes en la estabilización de las energías jaula-huésped. La cuantificación de las energías de enlace y de cohesión pueden dar información del rendimiento de un funcional por medio del establecimiento de un criterio combinado adaptado a sistemas periódicos como el CO_2@sI del que poco se ha estudiado. El criterio propuesto, considera el valor experimental del parámetro de red (a=11,819 Å) y las energías de cohesión del CO_2 que son comparadas con valores

reportados para un cálculo DF-MP2/CBS [41].

El primer filtro nos permite excluir aquellos funcionales que estiman un parámetro de red distante al experimental, aquellos que lo predicen con un error relativo menor al 2 % son los funcionales PBE, PBE-xdm, revPBE-D2, revPBE-xdm, PW86PBE, PW86PBE-D2, PW86PBE-xdm, BLYP-D2, PW91 y PW91-xdm. El segundo filtro toma la energía de enlace del CO_2 reportada en [41] y descarta los funcionales PBE, revPBE-xdm, PW86PBE, BLYP-D2 y PW91 que en su mayoria la subestiman. Lo anterior conlleva a considerar los funcionales PBE-xdm, revPBE-D2, PW86PBE-D2, PW86PBE-xdm y PW91-xdm.

Se eligen los funcionales PW86PBE y PBE con dispersión XDM al tener en cuenta los valores medios de la energía de enlace del CO_2 y de la energía de cohesión del clatrato vacío de los cinco funcionales finalistas, observamos además que estos incorporan correcciones de dispersión, ya sea XDM o D2.

Con la elección de los dos funcionales, junto con el funcional PBE-D2 para VASP, se realizó un cálculo de energía de enlace que se obtiene a partir de la adición gradual de una molécula de CO_2 al hidrato. Este procedimiento buscó entender la ocupación de preferencia mediante un diagrama de flechas que reporta las energías para todas las configuraciones posibles. Los resultados señalan que siempre que hay un exceso de moléculas de CO_2 en el ambiente, el proceso de llenado de CO_2@sI es energérticamente favorable, y la cavidad H es la de ocupación preferente.

Las perspectivas de este estudio están orientadas a la evaluación de nuevos funcionales e implementación de otros modelos de corrección de dispersión que logren cuantificar las interacciones vdW. También es importante empezar a abordar el desarrollo de cálculos tipo *cluster* desde diferentes niveles de teoría, especialmente aquellos cálculos basados en modelado de interacciones desde primeros principios, lo que abre posibilidades interesantes en la búsqueda de errores en DFT, y su conexión con simulaciones computacionales realistas en sistemas de materia condensada.

7. Publicaciones

A. Cabrera-Ramírez, D.J. Arismendi- Arismendi-Arrieta, A. Valdés, R. Prosmiti, "Computational Density-Functional Approaches on Guest-Lattice Effects in CO_2@sI Clathrate Hydrate"', Journal of Physical Chemistry C, enviado (2018).

A. Anexos

A.1. Posiciones atómicas CO_2@sI

```
#======================================================================

# CRYSTAL DATA

#----------------------------------------------------------------------

sI_clathrate_structure_with_co2


_pd_phase_name                         'XCrySDen XSF file'
_cell_length_a                         11.64189
_cell_length_b                         11.64189
_cell_length_c                         11.64189
_cell_angle_alpha                      90
_cell_angle_beta                       90
_cell_angle_gamma                      90
_symmetry_space_group_name_H-M         'P 1'
_symmetry_Int_Tables_number            1

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
   'x, y, z'

loop_
   _atom_site_label
   _atom_site_occupancy
   _atom_site_fract_x
   _atom_site_fract_y
   _atom_site_fract_z
   _atom_site_adp_type
   _atom_site_B_iso_or_equiv
```

```
_atom_site_type_symbol
O1          1.0     0.385667      0.997474      0.314353     Biso  1.000000 O
O2          1.0     0.618122     -0.006469      0.313524     Biso  1.000000 O
O3          1.0     0.611466      0.997159      0.690880     Biso  1.000000 O
O4          1.0     0.378566      0.007442      0.696427     Biso  1.000000 O
O5          1.0     0.749506     -0.000843      0.505316     Biso  1.000000 O
O6          1.0     0.249020      0.004223      0.501795     Biso  1.000000 O
O7          1.0     0.499992      0.489897      0.247312     Biso  1.000000 O
O8          1.0     0.502207      0.508973      0.749229     Biso  1.000000 O
O9          1.0     0.693896      0.489259      0.378127     Biso  1.000000 O
O10         1.0     0.310750      0.496900      0.385154     Biso  1.000000 O
O11         1.0     0.310196      0.507581      0.617085     Biso  1.000000 O
O12         1.0     0.690575      0.509105      0.610497     Biso  1.000000 O
O13         1.0     0.683610      0.166739      0.171341     Biso  1.000000 O
O14         1.0     0.322348      0.177015      0.178593     Biso  1.000000 O
O15         1.0     0.311540      0.198871      0.808326     Biso  1.000000 O
O16         1.0     0.685001      0.187317      0.805870     Biso  1.000000 O
O17         1.0     0.114401      0.192496      0.487710     Biso  1.000000 O
O18         1.0     0.879972      0.190602      0.491781     Biso  1.000000 O
O19         1.0     0.117961      0.812043      0.512243     Biso  1.000000 O
O20         1.0     0.884379      0.812660      0.508241     Biso  1.000000 O
O21         1.0     0.690490      0.806682      0.193149     Biso  1.000000 O
O22         1.0     0.316758      0.811332      0.194484     Biso  1.000000 O
O23         1.0     0.320831      0.828463      0.832590     Biso  1.000000 O
O24         1.0     0.679347      0.820308      0.824778     Biso  1.000000 O
O25         1.0     0.813270      0.686328      0.691053     Biso  1.000000 O
O26         1.0     0.187535      0.691859      0.700811     Biso  1.000000 O
O27         1.0     0.181264      0.680109      0.330585     Biso  1.000000 O
O28         1.0     0.825138      0.675346      0.330726     Biso  1.000000 O
O29         1.0     0.498282      0.692698      0.890600     Biso  1.000000 O
O30         1.0     0.501552      0.685374      0.123031     Biso  1.000000 O
O31         1.0     0.502764      0.314465      0.877691     Biso  1.000000 O
O32         1.0     0.505155      0.301781      0.111001     Biso  1.000000 O
O33         1.0     0.814676      0.323260      0.673105     Biso  1.000000 O
O34         1.0     0.177101      0.326169      0.668394     Biso  1.000000 O
O35         1.0     0.185457      0.314473      0.303942     Biso  1.000000 O
O36         1.0     0.811993      0.305844      0.300728     Biso  1.000000 O
O37         1.0     0.811786      0.110619      0.984690     Biso  1.000000 O
O38         1.0     0.192900      0.119562     -0.005162     Biso  1.000000 O
O39         1.0     0.997282      0.387317      0.799959     Biso  1.000000 O
```

O40	1.0	-0.002108	0.381190	0.178715	Biso	1.000000	O
O41	1.0	-0.000220	0.619723	0.818137	Biso	1.000000	O
O42	1.0	1.003436	0.613057	0.197873	Biso	1.000000	O
O43	1.0	0.188464	0.886441	0.014627	Biso	1.000000	O
O44	1.0	0.808249	0.878957	0.008597	Biso	1.000000	O
O45	1.0	-0.001136	0.248384	0.988564	Biso	1.000000	O
O46	1.0	1.001691	0.749164	0.010788	Biso	1.000000	O
H1	1.0	0.471254	0.996793	0.320435	Biso	1.000000	H
H2	1.0	0.300943	0.003512	0.433521	Biso	1.000000	H
H3	1.0	0.349826	0.112528	0.228016	Biso	1.000000	H
H4	1.0	0.364574	0.926988	0.269930	Biso	1.000000	H
H5	1.0	0.665212	-0.001717	0.384956	Biso	1.000000	H
H6	1.0	0.643387	0.057976	0.262831	Biso	1.000000	H
H7	1.0	0.662080	0.872324	0.240358	Biso	1.000000	H
H8	1.0	0.525722	0.999296	0.686854	Biso	1.000000	H
H9	1.0	0.697672	0.995170	0.573612	Biso	1.000000	H
H10	1.0	0.653519	0.120022	0.763077	Biso	1.000000	H
H11	1.0	0.632144	0.931751	0.742494	Biso	1.000000	H
H12	1.0	0.332655	0.005333	0.624186	Biso	1.000000	H
H13	1.0	0.355859	0.080429	0.735852	Biso	1.000000	H
H14	1.0	0.340517	0.897228	0.784918	Biso	1.000000	H
H15	1.0	0.833764	0.118765	0.499544	Biso	1.000000	H
H16	1.0	0.800219	0.929751	0.507607	Biso	1.000000	H
H17	1.0	0.198629	0.073313	0.494594	Biso	1.000000	H
H18	1.0	0.165182	0.883489	0.508052	Biso	1.000000	H
H19	1.0	0.621453	0.490967	0.332333	Biso	1.000000	H
H20	1.0	0.431389	0.488632	0.298425	Biso	1.000000	H
H21	1.0	0.501976	0.611580	0.166658	Biso	1.000000	H
H22	1.0	0.498681	0.419270	0.198574	Biso	1.000000	H
H23	1.0	0.381796	0.504469	0.664128	Biso	1.000000	H
H24	1.0	0.570433	0.512210	0.697742	Biso	1.000000	H
H25	1.0	0.503740	0.577866	0.800364	Biso	1.000000	H
H26	1.0	0.503763	0.387238	0.832639	Biso	1.000000	H
H27	1.0	0.685758	0.506717	0.525012	Biso	1.000000	H
H28	1.0	0.777136	0.606260	0.347616	Biso	1.000000	H
H29	1.0	0.736835	0.419916	0.350752	Biso	1.000000	H
H30	1.0	0.318704	0.498841	0.470581	Biso	1.000000	H
H31	1.0	0.262984	0.565776	0.366125	Biso	1.000000	H
H32	1.0	0.231848	0.379657	0.334034	Biso	1.000000	H
H33	1.0	0.234529	0.626990	0.670974	Biso	1.000000	H

H34	1.0	0.263287	0.438801	0.638068	Biso	1.000000	H
H35	1.0	0.736801	0.578154	0.633265	Biso	1.000000	H
H36	1.0	0.766557	0.390466	0.649923	Biso	1.000000	H
H37	1.0	0.574421	0.254239	0.129303	Biso	1.000000	H
H38	1.0	0.733215	0.218851	0.218829	Biso	1.000000	H
H39	1.0	0.732021	0.145644	0.103687	Biso	1.000000	H
H40	1.0	0.391499	0.221520	0.153441	Biso	1.000000	H
H41	1.0	0.238727	0.265808	0.257301	Biso	1.000000	H
H42	1.0	0.239542	0.141699	0.063396	Biso	1.000000	H
H43	1.0	0.431813	0.273202	0.852643	Biso	1.000000	H
H44	1.0	0.258604	0.244624	0.758873	Biso	1.000000	H
H45	1.0	0.266074	0.170794	0.875098	Biso	1.000000	H
H46	1.0	0.616916	0.232281	0.833058	Biso	1.000000	H
H47	1.0	0.764217	0.273285	0.721947	Biso	1.000000	H
H48	1.0	0.765318	0.138876	0.918196	Biso	1.000000	H
H49	1.0	0.029103	0.185288	0.487818	Biso	1.000000	H
H50	1.0	0.150468	0.276754	0.603454	Biso	1.000000	H
H51	1.0	0.135346	0.237500	0.417531	Biso	1.000000	H
H52	1.0	0.857211	0.239768	0.558244	Biso	1.000000	H
H53	1.0	0.840701	0.262639	0.369103	Biso	1.000000	H
H54	1.0	0.969840	0.819196	0.509717	Biso	1.000000	H
H55	1.0	0.143923	0.770104	0.582525	Biso	1.000000	H
H56	1.0	0.153645	0.728447	0.396101	Biso	1.000000	H
H57	1.0	0.842112	0.735426	0.626871	Biso	1.000000	H
H58	1.0	0.865680	0.762052	0.441541	Biso	1.000000	H
H59	1.0	0.740179	0.759769	0.244848	Biso	1.000000	H
H60	1.0	0.571101	0.728454	0.148885	Biso	1.000000	H
H61	1.0	0.764316	0.858245	0.079692	Biso	1.000000	H
H62	1.0	0.268218	0.760965	0.244054	Biso	1.000000	H
H63	1.0	0.383306	0.763963	0.168036	Biso	1.000000	H
H64	1.0	0.234205	0.858033	0.081493	Biso	1.000000	H
H65	1.0	0.239456	0.739740	0.749421	Biso	1.000000	H
H66	1.0	0.430441	0.742233	0.872680	Biso	1.000000	H
H67	1.0	0.271555	0.853667	0.898185	Biso	1.000000	H
H68	1.0	0.764141	0.736982	0.740077	Biso	1.000000	H
H69	1.0	0.614027	0.772283	0.853391	Biso	1.000000	H
H70	1.0	0.726634	0.840646	0.893655	Biso	1.000000	H
H71	1.0	0.932848	0.645735	0.771219	Biso	1.000000	H
H72	1.0	0.069220	0.645310	0.774333	Biso	1.000000	H
H73	1.0	0.113360	0.657801	0.283067	Biso	1.000000	H

H74	1.0	0.889920	0.649385	0.280652	Biso	1.000000	H
H75	1.0	0.499119	0.682929	0.975902	Biso	1.000000	H
H76	1.0	0.504858	0.313021	0.025994	Biso	1.000000	H
H77	1.0	0.926887	0.366873	0.755051	Biso	1.000000	H
H78	1.0	0.107832	0.347907	0.714427	Biso	1.000000	H
H79	1.0	0.067123	0.356996	0.223025	Biso	1.000000	H
H80	1.0	0.881423	0.332387	0.257722	Biso	1.000000	H
H81	1.0	0.814591	0.964113	0.004127	Biso	1.000000	H
H82	1.0	0.882080	0.160040	0.986618	Biso	1.000000	H
H83	1.0	0.184143	0.034754	0.001038	Biso	1.000000	H
H84	1.0	0.070307	0.201057	0.989006	Biso	1.000000	H
H85	1.0	0.996640	0.472727	0.809325	Biso	1.000000	H
H86	1.0	0.001536	0.298216	0.919084	Biso	1.000000	H
H87	1.0	0.001925	0.529425	0.179335	Biso	1.000000	H
H88	1.0	-0.000610	0.334418	0.106647	Biso	1.000000	H
H89	1.0	1.000043	0.702165	0.938860	Biso	1.000000	H
H90	1.0	1.001654	0.658672	0.124900	Biso	1.000000	H
H91	1.0	0.118372	0.836558	0.011741	Biso	1.000000	H
H92	1.0	0.930994	0.797592	1.008810	Biso	1.000000	H
C1	1.0	0.497567	0.000354	0.003193	Biso	1.000000	C
O47	1.0	0.485008	0.065050	-0.072584	Biso	1.000000	O
O48	1.0	0.510328	0.935765	0.079045	Biso	1.000000	O
C2	1.0	0.002703	0.503706	0.496948	Biso	1.000000	C
O49	1.0	0.013743	0.579750	0.561589	Biso	1.000000	O
O50	1.0	-0.008530	0.427538	0.432409	Biso	1.000000	O
C3	1.0	0.000548	-0.011716	0.237851	Biso	1.000000	C
O51	1.0	-0.004444	0.086688	0.217485	Biso	1.000000	O
O52	1.0	0.005398	0.889980	0.258637	Biso	1.000000	O
C4	1.0	0.487225	0.746272	0.494185	Biso	1.000000	C
O53	1.0	0.421806	0.773737	0.565496	Biso	1.000000	O
O54	1.0	0.552813	0.718754	0.423022	Biso	1.000000	O
C5	1.0	-0.008806	0.008576	0.756418	Biso	1.000000	C
O55	1.0	0.018537	0.103870	0.739287	Biso	1.000000	O
O56	1.0	-0.035906	0.913185	0.773324	Biso	1.000000	O
C6	1.0	0.506226	0.256862	0.494325	Biso	1.000000	C
O57	1.0	0.498958	0.267010	0.594144	Biso	1.000000	O
O58	1.0	0.513150	0.246515	0.394481	Biso	1.000000	O
C7	1.0	0.245279	0.497343	0.006088	Biso	1.000000	C
O59	1.0	0.239096	0.597040	-0.005856	Biso	1.000000	O
O60	1.0	0.251503	0.397638	0.017995	Biso	1.000000	O

```
  C8        1.0     0.757890      0.495975     -0.004946     Biso  1.000000 C
  O61       1.0     0.756296      0.596493     -0.009116     Biso  1.000000 O
  O62       1.0     0.759414      0.395480     -0.000836     Biso  1.000000 O
```

A.2. Archivos de entrada de Quantum Espresso

```
 &CONTROL
                      title = 'CO2@sI-full' ,
                calculation = 'relax' ,
               restart_mode = 'from_scratch' ,
              outdir = './' ,
                 pseudo_dir = './' ,
 /
 &SYSTEM
                      ibrav = 1,
                          A = 11.642 ,
                        nat = 162,
                       ntyp = 3,
                    ecutwfc = 60 ,
                    ecutrho = 240 ,
                   vdw_corr = 'xdm' ,
                     xdm_a1 = 0.3275 ,
                     xdm_a2 = 2.7673 ,
 /
 &ELECTRONS
 /
 &IONS
 /
ATOMIC_SPECIES
    H    1.00000  H.pbe-kjpaw_psl.0.1.UPF
    O   16.00000  O.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF
    C   12.00000  C.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF
ATOMIC_POSITIONS alat
    O      0.385667000    0.997474000    0.314353000
    O      0.618122000   -0.006469000    0.313524000
    O      0.611466000    0.997159000    0.690880000
    O      0.378566000    0.007442000    0.696427000
    O      0.749506000   -0.000843000    0.505316000
    O      0.249020000    0.004223000    0.501795000
    O      0.499992000    0.489897000    0.247312000
```

```
    0       0.502207000    0.508973000    0.749229000
    0       0.693896000    0.489259000    0.378127000
    0       0.310750000    0.496900000    0.385154000
    0       0.310196000    0.507581000    0.617085000
    0       0.690575000    0.509105000    0.610497000
    0       0.683610000    0.166739000    0.171341000
    0       0.322348000    0.177015000    0.178593000
    0       0.311540000    0.198871000    0.808326000
    0       0.685001000    0.187317000    0.805870000
    0       0.114401000    0.192496000    0.487710000
    0       0.879972000    0.190602000    0.491781000
    .            .              .              .
    .            .              .              .
    .            .              .              .
K_POINTS automatic
  2 2 2   1 1 1
```

A.3. Tablas de convergencia de energía de saturación para QE

Funcional = PW86PBE					
ecutrho [Ry] = 240					
Corrección vdW = xdm, a_1=0,136 a_2=3,178					
Puntos k = Monkhorst-Pack 222)					
Tipo de cálculo: SP					
ecutwfc [Ry]	Lleno [Ry]	Vacío [Ry]	CO_2	$E_{saturacion}$ [Ry]	$E_{saturacion}$ [kcal/mol]
10	-2638,3532	-1883,3626	-754,8192	-0,1714	-53,7679
15	-2750,7443	-1964,0099	-786,0964	-0,6380	-200,1758
20	-2815,2273	-2008,3853	-806,3548	-0,4872	-152,8491
25	-2843,9936	-2028,4310	-815,2774	-0,2852	-89,4884
30	-2854,4194	-2036,2403	-818,0400	-0,1392	-43,6592
35	-2857,5359	-2038,5512	-818,8341	-0,1506	-47,2628
40	-2858,3505	-2039,1562	-819,0370	-0,1572	-49,3340
45	-2858,5139	-2039,2810	-819,0760	-0,1569	-49,2127
50	-2858,5403	-2039,3022	-819,0818	-0,1562	-49,0199
55	-2858,5601	-2039,3168	-819,0867	-0,1566	-49,1408
60	-2858,5887	-2039,3380	-819,0942	-0,1565	-49,1007
65	-2858,6192	-2039,3606	-819,1020	-0,1566	-49,1419
70	-2858,6434	-2039,3788	-819,1081	-0,1565	-49,1055
75	-2858,6588	-2039,3903	-819,1120	-0,1565	-49,0963
80	-2858,6667	-2039,3962	-819,1140	-0,1565	-49,0937
90	-2858,6711	-2039,3995	-819,1151	-0,1565	-49,1092
100	-2858,6733	-2039,4012	-819,1156	-0,1565	-49,1143
120	-2858,6814	-2039,4071	-819,1175	-0,1568	-49,1923
140	-2858,6848	-2039,4097	-819,1183	-0,1567	-49,1810

Tabla A-1.: Energía de saturación en función de la energía de corte ecutwfc con ecutrho = 240 Ry - PW86PBE

Funcional = PW86PBE					
ecutwfc [Ry] = 60					
Corrección vdW = xdm, a_1=0,136 a_2=3,178					
Puntos k = Monkhorst-Pack 222)					
Tipo de cálculo: SP					
ecutrho [Ry]	Lleno [Ry]	Vacío [Ry]	CO_2 [Ry]	$E_{saturacion}$ [Ry]	$E_{saturacion}$ [kcal/mol]
100	-2859,1403	-2039,7620	-819,2260	-0,1522	-47,7599
130	-2858,6458	-2039,3963	-819,1170	-0,1325	-41,5579
150	-2858,6007	-2039,3537	-819,1024	-0,1446	-45,3707
165	-2858,5816	-2039,3371	-819,0980	-0,1465	-45,9631
180	-2858,5915	-2039,3481	-819,1020	-0,1413	-44,3469
200	-2858,6106	-2039,3590	-819,1024	-0,1493	-46,8293
220	-2858,6060	-2039,3516	-819,0982	-0,1562	-49,0055
230	-2858,5950	-2039,3427	-819,0957	-0,1566	-49,1390
240	-2858,5887	-2039,3380	-819,0942	-0,1565	-49,1007
260	-2858,5890	-2039,3381	-819,0942	-0,1566	-49,1426
280	-2858,6021	-2039,3458	-819,0948	-0,1615	-50,6592
300	-2858,6085	-2039,3504	-819,0946	-0,1635	-51,3063
320	-2858,5971	-2039,3428	-819,0936	-0,1607	-50,4243
350	-2858,5928	-2039,3403	-819,0931	-0,1594	-50,0240
360	-2858,5960	-2039,3422	-819,0931	-0,1607	-50,4328
400	-2858,6095	-2039,3520	-819,0953	-0,1622	-50,8944
450	-2858,5960	-2039,3433	-819,0948	-0,1580	-49,5633
500	-2858,6097	-2039,3520	-819,0940	-0,1638	-51,3840
550	-2858,5999	-2039,3456	-819,0952	-0,1591	-49,9241
650	-2858,6080	-2039,3499	-819,0938	-0,1643	-51,5525
700	-2858,6003	-2039,3452	-819,0944	-0,1607	-50,4127
750	-2858,6081	-2039,3501	-819,0942	-0,1638	-51,3949
800	-2858,6071	-2039,3490	-819,0935	-0,1646	-51,6293
850	-2858,6017	-2039,3456	-819,0938	-0,1623	-50,9244
900	-2858,6082	-2039,3499	-819,0938	-0,1645	-51,6087
950	-2858,6088	-2039,3505	-819,0936	-0,1646	-51,6560
1000	-2858,6030	-2039,3463	-819,0936	-0,1630	-51,1434
1050	-2858,6064	-2039,3484	-819,0936	-0,1644	-51,5728
1100	-2858,6102	-2039,3534	-819,0939	-0,1629	-51,1227
1150	-2858,6057	-2039,3481	-819,0938	-0,1638	-51,3927
1200	-2858,6044	-2039,3472	-819,0937	-0,1635	-51,2844
1250	-2858,6092	-2039,3511	-819,0937	-0,1645	-51,6029
1300	-2858,6096	-2039,3518	-819,0939	-0,1640	-51,4585
1350	-2858,6055	-2039,3480	-819,0938	-0,1637	-51,3652
1400	-2858,6058	-2039,3482	-819,0938	-0,1639	-51,4118
1450	-2858,6098	-2039,3519	-819,0938	-0,1640	-51,4609
1500	-2858,6097	-2039,3518	-819,0937	-0,1641	-51,4953

Tabla A-2.: Energía de saturación en función de la energía de corte ecutrho con ecutwfc = 60 Ry - PW86PBE

Funcional = PW86PBE					
ecutwfc [Ry] = 60					
Corrección vdW = xdm, a_1=0,136 a_2=3,178					
Puntos *k* = Monkhorst-Pack 222)					
Tipo de cálculo: Relajación					
Criterio de convergencia = 1.D-6					
ecutrho [Ry]	Lleno	Vacío	CO_2	$E_{saturacion}$ [Ry]	$E_{saturacion}$ [kcal/mol]
240	-2858,589	-2039,350	-819,094	-0,145	-45,462
260	-2858,589	-2039,350	-819,094	-0,145	-45,508
270	-2858,595	-2039,353	-819,095	-0,147	-46,144
280	-2858,602	-2039,357	-819,095	-0,150	-47,021
300	-2858,609	-2039,362	-819,095	-0,152	-47,688
320	-2858,597	-2039,354	-819,094	-0,149	-46,809
400	-2858,610	-2039,363	-819,096	-0,152	-47,572
800	-2858,607	-2039,361	-819,094	-0,153	-48,003
1000	-2858,603	-2039,358	-819,094	-0,151	-47,518

Tabla A-3.: Energía de saturación en funcíon de la energía de corte ecutrho con ecutrho = 60 Ry - PW86PBE con relajación

Funcional = PBE					
ecutwfc [Ry] = 60					
Corrección vdW = D2-Grimme					
Puntos *k* = Monkhorst-Pack 222)					
Tipo de cálculo: Relajación					
ecutrho [Ry]	Lleno	Vacío	CO_2	$E_{saturacion}$ [Ry]	$E_{saturacion}$ [kcal/mol]
240	-2842,6942	-2028,3119	-814,2456	-0,1367	-42,8753
260	-2842,6944	-2028,3121	-814,2457	-0,1366	-42,8602
300	-2842,6947	-2028,3123	-814,2458	-0,1366	-42,8438
500	-2842,6949	-2028,3125	-814,2458	-0,1366	-42,8486

Tabla A-4.: Energía de saturación en función de la energía de cprte ecutrho con ecutrho = 60 Ry - PBE

Funcional = BLYP					
ecutwfc [Ry] = 60					
Puntos k = Monkhorst-Pack 222					
Tipo de cálculo: Relajación					
ecutrho [Ry]	Lleno	Vacío	CO_2	$E_{saturacion}$ [Ry]	$E_{saturacion}$ [kcal/mol]
240	-2188,7670	-1585,2537	-603,7074	-1585,0596	60,8951
280	-2188,7614	-1585,2486	-603,7042	0,1914	60,0585
320	-2188,7601	-1585,2473	-603,6992	0,1865	58,5046
400	-2188,7582	-1585,2420	-603,7070	2188,9491	59,9009

Tabla A-5.: Energía de saturación en función de la energía de corte ecutrho con ecutrho = 60 Ry - BLYP

Bibliografía

[1] E. D. Sloan Jr, "Fundamental principles and applications of natural gas hydrates," *Nature*, vol. 426, no. 6964, p. 353, 2003.

[2] M. Torres, K. Wallmann, A. Tréhu, G. Bohrmann, W. Borowski, and H. Tomaru, "Gas hydrate growth, methane transport, and chloride enrichment at the southern summit of hydrate ridge, cascadia margin off oregon," *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 226, no. 1-2, pp. 225–241, 2004.

[3] P. E. Blöchl, "Projector augmented wave implementation." urlhttp://www2.pt.tu-clausthal.de/atp/education.html, 2010. Accedido 13-08-2018.

[4] A. Otero-de-la Roza and E. R. Johnson, "Non-covalent interactions and thermochemistry using XDM-corrected hybrid and range-separated hybrid density functionals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, no. 20, p. 204109, 2013.

[5] J. Zhu, S. Du, X. Yu, J. Zhang, H. Xu, S. C. Vogel, T. C. Germann, J. S. Francisco, F. Izumi, K. Momma, *et al.*, "Encapsulation kinetics and dynamics of carbon monoxide in clathrate hydrate," *Nature Communications*, vol. 5, p. 4128, 2014.

[6] H. Davy *et al.*, "I. the bakerian lecture. on some of the combinations of oxymuriatic gas and oxygene, and on the chemical relations of these principles, to inflammable bodies," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 101, pp. 1–35, 1811.

[7] E. Hammerschmidt, "Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 26, no. 8, pp. 851–855, 1934.

[8] Y. F. Mokogon, A. Trofimuk, V. Tsarov, and N. Cherskiy, "Possible origin of natural gas hydrates at floor of seas and oceans," *International Geology Review*, vol. 16, no. 5, pp. 553–556, 1974.

[9] E. D. Sloan Jr and C. Koh, *Clathrate hydrates of natural gases.* CRC press, 2007.

[10] C. A. Koh, E. D. Sloan, A. K. Sum, and D. T. Wu, "Fundamentals and applications of gas hydrates," 2011.

[11] C. A. Koh, "Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates," *Chemical Society Reviews*, vol. 31, no. 3, pp. 157–167, 2002.

[12] P. Englezos, "Clathrate hydrates," *Industrial & Engineering Chemistry research*, vol. 32, no. 7, pp. 1251–1274, 1993.

[13] I. Chatti, A. Delahaye, L. Fournaison, and J.-P. Petitet, "Benefits and drawbacks of clathrate hydrates: a review of their areas of interest," *Energy Conversion and Management*, vol. 46, no. 9-10, pp. 1333–1343, 2005.

[14] S. Alavi and J. A. Ripmeester, "Effect of small cage guests on hydrogen bonding of tetrahydrofuran in binary structure ii clathrate hydrates," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 5, p. 054712, 2012.

[15] T. A. Strobel, K. C. Hester, C. A. Koh, A. K. Sum, and E. D. Sloan Jr, "Properties of the clathrates of hydrogen and developments in their applicability for hydrogen storage," *Chemical Physics Letters*, vol. 478, no. 4-6, pp. 97–109, 2009.

[16] J. Loveday and R. Nelmes, "High-pressure gas hydrates," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, no. 7, pp. 937–950, 2008.

[17] W. L. Mao and H.-k. Mao, "Hydrogen storage in molecular compounds," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 101, no. 3, pp. 708–710, 2004.

[18] M. Maslin, M. Owen, R. Betts, S. Day, T. D. Jones, and A. Ridgwell, "Gas hydrates: past and future geohazard?," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 368, no. 1919, pp. 2369–2393, 2010.

[19] C. Rochelle, A. Camps, D. Long, A. Milodowski, K. Bateman, D. Gunn, P. Jackson, M. Lovell, and J. Rees, "Can CO2 hydrate assist in the underground storage of carbon dioxide?," *Geological Society, London, Special Publications*, vol. 319, no. 1, pp. 171–183, 2009.

[20] M. Marshall, "Ice that burns could be a green fossil fuel," *New Scientist (Daily News 26 March 2009). https://www. newscientist. com/article/dn16848-ice-thatburns-could-be-a-green-fossil-fuel*, 2009.

[21] D. M. D'Alessandro, B. Smit, and J. R. Long, "Carbon dioxide capture: prospects for new materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 35, pp. 6058–6082, 2010.

[22] K. M. Sabil, N. Azmi, and H. Mukhtar, "A review on carbon dioxide hydrate potential in technological applications," *Journal of Applied Sciences*, vol. 11, no. 21, pp. 3534–3540, 2011.

[23] D. Broseta, L. Ruffine, and A. Desmedt, *Gas Hydrates 1: Fundamentals, Characterization and Modeling*. John Wiley & Sons, 2017.

[24] L. Yang, C. Tulk, D. Klug, I. Moudrakovski, C. Ratcliffe, J. Ripmeester, B. Chakoumakos, L. Ehm, C. Martin, and J. Parise, "Synthesis and characterization of a new structure of gas hydrate," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106, no. 15, pp. 6060–6064, 2009.

[25] J. Kargel, K. Tanaka, V. Baker, G. Komatsu, and D. MacAyeal, "Formation and dissociation of clathrate hydrates on mars: polar caps, northern plains and highlands," in *Lunar and Planetary Science Conference*, vol. 31, 2000.

[26] A. Valdés, D. J. Arismendi-Arrieta, and R. Prosmiti, "Quantum dynamics of carbon dioxide encapsulated in the cages of the sI clathrate hydrate: Structural guest distributions and cage occupation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 8, pp. 3945–3956, 2015.

[27] A. Falenty, A. Salamatin, and W. Kuhs, "Kinetics of co2-hydrate formation from ice powders: Data summary and modeling extended to low temperatures," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 16, pp. 8443–8457, 2013.

[28] H. K. Srivastava and G. N. Sastry, "Viability of clathrate hydrates as co2 capturing agents: A theoretical study," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, no. 26, pp. 7633–7637, 2011.

[29] N. J. English and J. MacElroy, "Perspectives on molecular simulation of clathrate hydrates: Progress, prospects and challenges," *Chemical Engineering Science*, vol. 121, pp. 133–156, 2015.

[30] M. R. Walsh, C. A. Koh, E. D. Sloan, A. K. Sum, and D. T. Wu, "Microsecond simulations of spontaneous methane hydrate nucleation and growth," *Science*, vol. 326, no. 5956, pp. 1095–1098, 2009.

[31] A. Witt, F. Sebastianelli, M. E. Tuckerman, and Z. Bacić, "Path integral molecular dynamics study of small H2 clusters in the large cage of structure II clathrate hydrate: Temperature dependence of quantum spatial distributions," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 48, pp. 20775–20782, 2010.

[32] S. Y. Willow and S. S. Xantheas, "Enhancement of hydrogen storage capacity in hydrate lattices," *Chemical Physics Letters*, vol. 525, pp. 13–18, 2012.

[33] F. Takeuchi, M. Hiratsuka, R. Ohmura, S. Alavi, A. K. Sum, and K. Yasuoka, "Water proton configurations in structures I, II, and H clathrate hydrate unit cells," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, no. 12, p. 124504, 2013.

[34] N. J. English and E. T. Clarke, "Molecular dynamics study of CO2 hydrate dissociation: Fluctuation-dissipation and non-equilibrium analysis," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139, no. 9, p. 094701, 2013.

[35] S. Alavi and T. Woo, "How much carbon dioxide can be stored in the structure H clathrate hydrates?: A molecular dynamics study," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, no. 4, p. 044703, 2007.

[36] Á. Vidal-Vidal, M. Pérez-Rodríguez, J.-P. Torré, and M. M. Piñeiro, "Dft calculation of the potential energy landscape topology and raman spectra of type I CH4 and CO2 hydrates," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 10, pp. 6963–6975, 2015.

[37] F. Izquierdo-Ruiz, A. Otero-De-La-Roza, J. Contreras-García, O. Prieto-Ballesteros, and J. M. Recio, "Effects of the CO2 guest molecule on the sI clathrate hydrate structure," *Materials*, vol. 9, no. 9, p. 777, 2016.

[38] M. Pérez-Rodríguez, A. Vidal-Vidal, J. Míguez, F. Blas, J.-P. Torré, and M. Piñeiro, "Computational study of the interplay between intermolecular interactions and CO2 orientations in type i hydrates," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 4, pp. 3384–3393, 2017.

[39] M. G. Medvedev, I. S. Bushmarinov, J. Sun, J. P. Perdew, and K. A. Lyssenko, "Density functional theory is straying from the path toward the exact functional," *Science*, vol. 355, no. 6320, pp. 49–52, 2017.

[40] N. Mardirossian and M. Head-Gordon, "Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals," *Molecular Physics*, vol. 115, no. 19, pp. 2315–2372, 2017.

[41] R. Prosmiti, D. J. Arismendi-Arrieta, and A. Valdés de Luxán, "A systematic protocol for benchmarking guest-host interactions by first-principles computations: Capturing CO2 in clathrate hydrates," *Chemistry–A European Journal*, 2018.

[42] J. Klimeš and A. Michaelides, "Perspective: Advances and challenges in treating van der waals dispersion forces in density functional theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 12, p. 120901, 2012.

[43] S. Grimme, A. Hansen, J. G. Brandenburg, and C. Bannwarth, "Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods," *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 9, pp. 5105–5154, 2016.

[44] D. G. Smith, L. A. Burns, K. Patkowski, and C. D. Sherrill, "Revised damping parameters for the D3 dispersion correction to density functional theory," *The Journal of Physical Chemistry letters*, vol. 7, no. 12, pp. 2197–2203, 2016.

[45] J. Hermann, R. A. DiStasio Jr, and A. Tkatchenko, "First-principles models for van der Waals interactions in molecules and materials: concepts, theory, and applications," 2017.

[46] J. Witte, N. Mardirossian, J. B. Neaton, and M. Head-Gordon, "Assessing DFT-D3 damping functions across widely used density functionals: Can we do better?," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 13, no. 5, pp. 2043–2052, 2017.

[47] A. D. Becke and E. R. Johnson, "Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 15, p. 154104, 2005.

[48] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, *et al.*, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," *Journal of physics: Condensed matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009.

[49] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Physical Review B*, vol. 54, no. 16, p. 11169, 1996.

[50] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, "Solid state physics (holt, rinehart and winston, new york, 1976)," *Google Scholar*, vol. 403, 2005.

[51] D. Campos, *Fundamentos de física atómica y molecular.* Univ. Nacional de Colombia, 1997.

[52] S. Cottenier, "Density functional theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction," *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, vol. 4, no. 0, p. 41, 2002.

[53] I. N. Levine, D. H. Busch, and H. Shull, *Quantum chemistry*, vol. 6. Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2009.

[54] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.

[55] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.

[56] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Physical Review A*, vol. 38, no. 6, p. 3098, 1988.

[57] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Physical Review B*, vol. 37, no. 2, p. 785, 1988.

[58] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry.* John wiley & sons, 2013.

[59] J. P. Perdew, "Jp perdew and y. wang, phys. rev. b 33, 8800 (1986).," *Phys. Rev. B*, vol. 33, p. 8800, 1986.

[60] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, no. 11, p. 6671, 1992.

[61] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.

[62] Y. Zhang and W. Yang, "Comment on "generalized gradient approximation made simple"," *Physical Review Letters*, vol. 80, no. 4, p. 890, 1998.

[63] J. Klimeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides, "A critical assessment of theoretical methods for finding reaction pathways and transition states of surface processes," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, no. 7, p. 074203, 2010.

[64] M. J. Gillan, D. Alfè, and A. Michaelides, "Perspective: How good is DFT for water?," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 144, no. 13, p. 130901, 2016.

[65] M. Brack, B. Jennings, and Y. Chu, "On the extended thomas-fermi approximation to the kinetic energy density," *Physics Letters B*, no. 65 B, pp. 1–4, 1976.

[66] A. Becke and M. Roussel, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model," *Physical Review A*, vol. 39, no. 8, p. 3761, 1989.

[67] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. iv. a new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, no. 3, pp. 1040–1046, 1996.

[68] Y. Wang, X. Jin, S. Y. Haoyu, D. G. Truhlar, and X. He, "Revised M06-L functional for improved accuracy on chemical reaction barrier heights, noncovalent interactions, and solid-state physics," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 114, no. 32, pp. 8487–8492, 2017.

[69] P. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski, and M. J. Frisch, "Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 45, pp. 11623–11627, 1994.

[70] M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, "Assessment of the perdew–burke–ernzerhof exchange-correlation functional," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, no. 11, pp. 5029–5036, 1999.

[71] B. G. Janesko, "Rung 3.5 density functionals: Another step on jacob's ladder," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 113, no. 2, pp. 83–88, 2013.

[72] N. Mardirossian and M. Head-Gordon, "Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals," *Molecular Physics*, vol. 115, no. 19, pp. 2315–2372, 2017.

[73] R. M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods.* Cambridge university press, 2004.

[74] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Physical review B*, vol. 50, no. 24, p. 17953, 1994.

[75] C. Rostgaard, "The projector augmented-wave method," *arXiv preprint arXiv:0910.1921*, 2009.

[76] E. R. Johnson, I. D. Mackie, and G. A. DiLabio, "Dispersion interactions in density-functional theory," *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 22, no. 12, pp. 1127–1135, 2009.

[77] K. D. Shimizu, "Intermolecular forces: A solution to dispersion interactions," *Nature chemistry*, vol. 5, no. 12, p. 989, 2013.

[78] S. Grimme, "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, 2006.

[79] G. Kresse and D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," *Physical Review B*, vol. 59, no. 3, p. 1758, 1999.

[80] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 15, p. 154104, 2010.

[81] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, "Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 32, no. 7, pp. 1456–1465, 2011.

[82] J. Witte, N. Mardirossian, J. Neaton, and M. Head-Gordon, "Assessing DFT-D3 damping functions across widely used density functionals: Can we do better?," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 13, no. 5, pp. 2043–2052, 2017.

[83] A. D. Becke and E. R. Johnson, "Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction revisited," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, no. 15, p. 154108, 2007.

[84] A. Otero-de-la Roza and E. R. Johnson, "Van der Waals interactions in solids using the exchange-hole dipole moment model," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 136, no. 17, p. 174109, 2012.

[85] H. Hirai, K. Komatsu, M. Honda, T. Kawamura, Y. Yamamoto, and T. Yagi, "Phase changes of CO2 hydrate under high pressure and low temperature," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 133, no. 12, p. 124511, 2010.

[86] F. Fleyfel and J. P. Devlin, "Carbon dioxide clathrate hydrate epitaxial growth: spectroscopic evidence for formation of the simple type-II carbon dioxide hydrate," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, no. 9, pp. 3811–3815, 1991.

[87] K. Momma and F. Izumi, "Vesta: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 41, no. 3, pp. 653–658, 2008.

[88] J. Bernal and R. Fowler, "A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 1, no. 8, pp. 515–548, 1933.

[89] A. A. Arabi and A. D. Becke, "Assessment of the PW86+PBE+XDM density functional on van der Waals complexes at non-equilibrium geometries," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 1, p. 014104, 2012.

[90] M. A. Marques, M. J. Oliveira, and T. Burnus, "Libxc: A library of exchange and correlation functionals for density functional theory," *Computer Physics Communications*, vol. 183, no. 10, pp. 2272–2281, 2012.

[91] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, no. 12, p. 5188, 1976.

[92] "Pseudopotentials periodic table: From H to Pu, author=Dal Corso, Andrea, journal=Computational Materials Science, volume=95, pages=337–350, year=2014, publisher=Elsevier,"

[93] S. J. Cox, M. D. Towler, D. Alfè, and A. Michaelides, "Benchmarking the performance of density functional theory and point charge force fields in their description of sI methane hydrate against diffusion monte carlo," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 140, no. 17, p. 174703, 2014.

[94] R. W. Henning, A. J. Schultz, V. Thieu, and Y. Halpern, "Neutron diffraction studies of CO2 clathrate hydrate: Formation from deuterated ice," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, no. 21, pp. 5066–5071, 2000.

[95] K. A. Udachin, C. I. Ratcliffe, and J. A. Ripmeester, "Structure, composition, and thermal expansion of CO2 hydrate from single crystal x-ray diffraction measurements," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 19, pp. 4200–4204, 2001.

[96] S. Takeya, K. A. Udachin, I. L. Moudrakovski, R. Susilo, and J. A. Ripmeester, "Direct space methods for powder X-ray diffraction for guest- host materials: applications to cage occupancies and guest distributions in clathrate hydrates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 2, pp. 524–531, 2009.

[97] T. Ikeda, O. Yamamuro, T. Matsuo, K. Mori, S. Torii, T. Kamiyama, F. Izumi, S. Ikeda, and S. Mae, "Neutron diffraction study of carbon dioxide clathrate hydrate," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 60, no. 8-9, pp. 1527–1529, 1999.

[98] H. Jiang and K. Jordan, "Comparison of the properties of xenon, methane, and carbon dioxide hydrates from equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 12, pp. 5555–5564, 2009.

[99] Z. M. Jendi, A. D. Rey, and P. Servio, "Ab initio DFT study of structural and mechanical properties of methane and carbon dioxide hydrates," *Molecular Simulation*, vol. 41, no. 7, pp. 572–579, 2015.

[100] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, no. 9, pp. 244–247, 1944.

[101] E. R. Johnson, I. D. Mackie, and G. A. DiLabio, "Dispersion interactions in density-functional theory," *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 22, no. 12, pp. 1127–1135, 2009.