



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
COLEGIO DE INGENIERÍA EN MATERIALES

## “Evaluación del fullereno de nitruro de boro ( $B_{16}N_{12}$ ) para separar del gas natural al nitrógeno ( $N_2$ )”

### TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN INGENIERÍA EN MATERIALES

PRESENTA:

**IRMIN DIDIER MENDOZA LÓPEZ**

MATRÍCULA:

**201657982**

DIRECTOR DE TESIS

**DR. ERNESTO CHIGO ANOTA**

CUERPO ACADÉMICO INGENIERÍA EN MATERIALES  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA-BUAP

CO-DIRECTOR DE TESIS

**DR. RICARDO PINO RIOS**

FACULTAD DE INGENIERÍA-UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHILE



Septiembre de 2022

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por acompañarme en mis momentos más alegres y tristes durante mis estudios y que, en mi soledad, siempre es mi mejor amigo.

A mis padres, Clara Luz López Luna y Rufino Mendoza Martínez por todos los días que pasaron trabajando hasta noche, porque a pesar de todos los problemas que tienen siempre entregaron más de lo que tenían para lograr mis metas. Porque sabiendo que no soy el mejor hijo, nunca me dejaron solo y porque todo lo que soy ahora no se hubiera logrado sin ellos.

A mis abuelos, Margarita Martínez, Rufina Luna (Q.E.P.D) y Santiago Aguilar por todas las pláticas y consejos que me entregaron para no perder mi camino en esta vida de adulto.

A mis asesores de tesis, el Dr. Ernesto Chigo Anota y Dr. Ricardo Pino Ríos por su valiosa ayuda durante el desarrollo de este trabajo, así como su orientación, resolución de dudas, paciencia y tiempo dedicado.

Al sistema de cómputo de alto rendimiento del PIDi-UTEM (SCC-PIDi-UTEM - CONICYT - FONDEQUIP - EQM180180) por el apoyo en la realización de esta tesis.

A mi novia, Andrea Cabrera Martínez por su compañía, apoyo y cariño durante estos últimos años. Por entregarme momentos que recordaré por siempre y ser una consejera en todas las decisiones que tomo.

A mis amigos, Brenda Alicia, Irvine Esteban y Jonathan Campuzano por darme los mejores años universitarios llenos de risas, pláticas interesantes y ser parte de los motivos por querer superarme. Porque en todas las tardes que pasamos estudiando siempre aprendía algo nuevo de ustedes.

**Producto obtenido de este trabajo de tesis:**

- **6° Encuentro de Estudiantes de Ciencia e Ingeniería en Materiales**, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 22-23 abril de 2021, "Evaluación de fullereno de nitruro de boro ( $B_{16}N_{12}$ ) como sensor de nitrógeno ( $N_2$ ) un estudio in silico", I. D. Mendoza López, E. Chigo Anota.



## Índice general

<b>Introducción</b> .....	1
<b>1. Planteamiento del problema</b> .....	2
<b>2. Justificación</b> .....	2
<b>3. Objetivos</b> .....	2
<b>4. Hipótesis</b> .....	3
<b>5. Marco teórico</b> .....	3
5.1 Gas natural.....	3
5.1.1 Composición del gas natural.....	3
5.1.2 Procesamiento de gas natural.....	4
5.2 Nanomateriales .....	4
5.2.1 Nanomateriales de nitruro de boro .....	5
5.2.2 Fullerenos de nitruro de boro.....	6
5.2.2.1 Fullerenos $B_{16}N_{12}$ .....	6
5.3 Adsorción de nitrógeno ( $N_2$ ) con nanomateriales .....	7
5.4 Adsorción de metano ( $CH_4$ ) con nanomateriales .....	8
5.5 Teoría del funcional de la densidad.....	8
5.5.1 Funcional de intercambio-correlación .....	9
5.5.1.1 Aproximación de la densidad local (LDA).....	9
5.5.1.2 Aproximación de la densidad de espín local (LSDA) .....	9
5.5.1.3 Aproximación de gradiente generalizado (GGA) .....	9
5.5.1.4 Funcionales Híbridos .....	10
5.6 Software de Química Computacional.....	10
5.6.1 ArgusLab .....	10
5.6.2 Gaussian09.....	10
5.6.3 Multiwfn .....	11
5.7 Propiedades electrónicas .....	11
5.7.1 $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ de energía HOMO-LUMO.....	11
5.7.2 Momento dipolar .....	11
5.7.3 DFT conceptual .....	12
5.7.3.1 Potencial químico electrónico y electronegatividad .....	12

5.7.3.2 Dureza química .....	12
5.7.3.3 Índice de electrofilicidad .....	13
5.8 Tiempo de recuperación de un sensor molecular .....	13
<b>6. Metodología.....</b>	<b>13</b>
6.1 Restricciones para la interacción entre el fullereno y las moléculas .....	14
6.2 Adsorción de moléculas de nitrógeno (N <sub>2</sub> ) y metano CH <sub>4</sub> .....	15
6.3 Interacción de N <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> con el fullereno B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> .....	16
6.4 Cálculo de propiedades electrónicas, fisicoquímicas, energías de adsorción y tiempo de recuperación .....	17
<b>7. Resultados y discusión .....</b>	<b>18</b>
7.1 Estructura y propiedades electrónicas de la molécula de N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> y el fullereno B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> .....	18
7.2 Adsorción de una molécula de nitrógeno (B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> -N <sub>2</sub> ).....	23
7.2.1 Análisis estructural .....	23
7.2.2 Propiedades electrónicas.....	24
7.2.3 Análisis vibracional .....	26
7.3 Adsorción en tendencia de 5, 10, 15 y 30 moléculas de N <sub>2</sub> .....	27
7.3.1 Análisis estructural .....	27
7.3.1.1 Adsorción de 5 moléculas de N <sub>2</sub> (B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> -5N <sub>2</sub> ).....	27
7.3.1.2 Adsorción de 10 moléculas de N <sub>2</sub> (B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> -10N <sub>2</sub> ).....	30
7.3.1.3 Adsorción de 15 moléculas de N <sub>2</sub> (B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> -15N <sub>2</sub> ).....	32
7.3.1.4 Adsorción de 30 moléculas de N <sub>2</sub> (B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> -30N <sub>2</sub> ).....	33
7.3.2 Propiedades electrónicas de la adsorción en tendencia de 5, 10, 15 y 30 moléculas de nitrógeno .....	35
7.3.3 Análisis vibracional .....	41
7.4 Energía de adsorción de nitrógeno .....	43
7.5 Adsorción de una molécula de metano (B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> -CH <sub>4</sub> ).....	45
7.5.1 Análisis estructural .....	45
7.5.2 Propiedades electrónicas.....	47
7.5.3 Análisis vibracional .....	49
7.6 Adsorción en tendencia de 5, 10, 15 y 30 moléculas de CH <sub>4</sub> .....	49
7.6.1 Análisis estructural .....	49

7.6.1.1 Adsorción de 5 moléculas de CH <sub>4</sub> (B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> -5CH <sub>4</sub> ) .....	49
7.6.1.2 Adsorción de 10 moléculas de CH <sub>4</sub> (B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> -10CH <sub>4</sub> ) .....	51
7.6.1.3 Adsorción de 15 moléculas de CH <sub>4</sub> (B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> -15CH <sub>4</sub> ) .....	54
7.6.1.4 Adsorción de 30 moléculas de CH <sub>4</sub> (B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> -30CH <sub>4</sub> ) .....	56
7.6.2 Propiedades electrónicas de la adsorción en tendencia de 5, 10, 15 y 30 moléculas de metano.....	57
7.6.3 Análisis vibracional .....	63
7.7 Energía de adsorción de metano.....	65
7.8 Adsorción de nitrógeno en una mezcla con metano.....	65
7.8.1 Análisis estructural .....	65
7.8.2 Propiedades electrónicas.....	73
7.8.3 Análisis vibracional .....	78
7.9 Análisis termoquímico.....	81
7.10 Tiempo de recuperación .....	84
<b>8. Conclusión.....</b>	<b>85</b>
<b>9. Referencias.....</b>	<b>86</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Fullerenos de nitrato de boro de composición $B_{16}N_{12}$ . Átomo de nitrógeno de color azul y átomo de boro de color rosa .....	7
<b>Figura 2.</b> Composición y estructura de los anillos hexagonales y pentagonales que conforman al fullereno $B_{16}N_{12}$ .....	15
<b>Figura 3.</b> Orientación vertical a) y horizontal b) de la molécula de $N_2$ respecto a la superficie de contacto. c) y d) representan las formas de interacción de la molécula de $CH_4$ . .....	15
<b>Figura 4.</b> a) Distancia de enlace y b) cargas atómicas de la molécula de nitrógeno. c) Distancia del enlace C-H y d) cargas de atómicas de la molécula de metano. ....	18
<b>Figura 5.</b> Distribución de cargas aplicando la teoría NBO. a) Cargas para cada átomo del fullereno y b) representación por escala de colores, el color rojo indica una carga negativa y el color verde una positiva. ....	19
<b>Figura 6.</b> Isosuperficies de los orbitales HOMO y LUMO.....	21
<b>Figura 7.</b> Espectro vibracional de infrarrojo (IR) del fullereno $B_{16}N_{12}$ .....	22
<b>Figura 8.</b> a) Posición 13 inicial de la molécula de $N_2$ sobre el fullereno $B_{16}N_{12}$ con distancia de 2Å a los átomos de boro. b) Optimización geométrica de la posición 13. La línea verde muestra el cambio estructural sobre la región de interacción fullereno- $N_2$ .....	24
<b>Figura 9.</b> Cambio en la distribución de cargas con la teoría NBO después del proceso de adsorción. ....	25
<b>Figura 10.</b> Isosuperficies de los orbitales HOMO y LUMO up y down del sistema $B_{16}N_{12}-N_2$ ...	26
<b>Figura 11.</b> Espectro vibracional del sistema $B_{16}N_{12}-N_2$ .....	27
<b>Figura 12.</b> a) Posición 1 (P1) previo a la optimización geométrica. b) Estructura P1 después de la optimización geométrica. M1 representa la molécula enlazada en el proceso de adsorción de una molécula y M2 representa la formación del nuevo enlace con la molécula de $N_2$ .....	28
<b>Figura 13.</b> Isosuperficies de las interacciones no covalentes. ....	29
<b>Figura 14.</b> a) Posición P4 previo a la optimización geométrica. b) Estructura P4 después de la optimización geométrica. M1 representa la molécula enlazada en el proceso de adsorción de una molécula y M2 representa la molécula enlazada en el proceso de adsorción de cinco moléculas de $N_2$ .....	31
<b>Figura 15.</b> Isosuperficies de las interacciones no covalentes del sistema $B_{12}N_{12}-10N_2$ .....	32
<b>Figura 16.</b> a) Posición P2 previo a la optimización geométrica. b) Estructura P2 después de la optimización geométrica. M1 representa la molécula enlazada en el proceso de adsorción de una molécula y M2 representa la molécula enlazada en el proceso de adsorción de cinco moléculas de $N_2$ .....	33
<b>Figura 17.</b> Isosuperficies de interacciones no covalentes del sistema $B_{16}N_{12}-15N_2$ .....	34

<b>Figura 18.</b> a) Sistema $B_{16}N_{12}-30N_2$ previo a la optimización geométrica. b) Sistema $B_{16}N_{12}-30N_2$ después de la optimización geométrica. M1 representa la molécula enlazada en el proceso de adsorción de una molécula y M2 representa la molécula enlazada en el proceso de adsorción de cinco moléculas de $N_2$ .	34
<b>Figura 19.</b> Isosuperficies del índice de interacciones no covalentes en el sistema $B_{16}N_{12}-30N_2$ .	35
<b>Figura 20.</b> Comparación de la distribución de cargas atómicas NBO del sistema a) $B_{16}N_{12}-N_2$ y b) $B_{16}N_{12}-5N_2$	36
<b>Figura 21.</b> Comparación de la distribución de cargas atómicas NBO del sistema a) $B_{16}N_{12}-5N_2$ y b) $B_{16}N_{12}-10N_2$	36
<b>Figura 22.</b> Distribución de cargas atómicas NBO del sistema a) $B_{16}N_{12}-15N_2$ y b) $B_{16}N_{12}-30N_2$	37
<b>Figura 23.</b> Orbitales HOMO y LUMO de a)-d) el sistema $B_{16}N_{12}-5N_2$ , e)-h) el sistema $B_{16}N_{12}-10N_2$ , i)-l) $B_{16}N_{12}-15N_2$ y m)-p) $B_{16}N_{12}-30N_2$	38
<b>Figura 24.</b> Espectro de infrarrojo (IR) del sistema $B_{16}N_{12}-5N_2$ .	42
<b>Figura 25.</b> Espectro de infrarrojo (IR) del sistema $B_{16}N_{12}-10N_2$ .	42
<b>Figura 26.</b> Espectro de infrarrojo (IR) del sistema $B_{16}N_{12}-15N_2$ .	43
<b>Figura 27.</b> Espectro de infrarrojo (IR) del sistema $B_{16}N_{12}-30N_2$ .	43
<b>Figura 28.</b> a) Posición P6 previo a la optimización geométrica y b) optimización geométrica de la posición P6.	46
<b>Figura 29.</b> Isosuperficies de interacciones no covalentes del sistema $B_{16}N_{12}-CH_4$ .	46
<b>Figura 30.</b> Distribución de carga de a) fullereno aislado, b) sistema $B_{16}N_{12}-CH_4$ y c) $CH_4$ aislado.	47
<b>Figura 31.</b> Isosuperficies de los orbitales HOMO y LUMO del sistema $B_{16}N_{12}-CH_4$ .	48
<b>Figura 32.</b> Espectro IR del sistema $B_{16}N_{12}-CH_4$ .	49
<b>Figura 33.</b> a) Estructura inicial de la posición P11. b) Optimización geométrica de la posición P11.	50
<b>Figura 34.</b> Isosuperficies de interacciones no covalentes del sistema $B_{16}N_{12}-5CH_4$ .	51
<b>Figura 35.</b> a) Sistema $B_{16}N_{12}-5CH_4$ , b) Construcción de la Posición P1 inicial y c) optimización geométrica de la estructura P1	52
<b>Figura 36.</b> Isosuperficies de interacciones no covalentes del sistema $B_{16}N_{12}-10CH_4$ .	53
<b>Figura 37.</b> a) Sistema $B_{16}N_{12}-10CH_4$ , b) Construcción de la Posición P8 inicial y c) optimización geométrica de la estructura P8	55
<b>Figura 38.</b> Isosuperficies de interacciones no covalentes del sistema $B_{16}N_{12}-15CH_4$ .	55
<b>Figura 39.</b> a) Construcción de la posición inicial y b) optimización geométrica de la estructura.	56

<b>Figura 40.</b> Isosuperficies de interacciones no covalentes del sistema $B_{16}N_{12}-30CH_4$ .....	57
<b>Figura 41.</b> Distribución de carga NBO de a) $B_{16}N_{12}-CH_4$ , b) $B_{16}N_{12}-5CH_4$ , c) $B_{16}N_{12}-10CH_4$ , d) $B_{16}N_{12}-15CH_4$ , e) $B_{16}N_{12}-30CH_4$ .....	59
<b>Figura 42.</b> Orbitales HOMO y LUMO de a)-d) el sistema $B_{16}N_{12}-5CH_4$ , e)-h) el sistema $B_{16}N_{12}-10 CH_4$ , i)-l) $B_{16}N_{12}-15 CH_4$ y m)-p) $B_{16}N_{12}-30 CH_4$ . ....	60
<b>Figura 43.</b> Espectro de infrarrojo (IR) del sistema $B_{16}N_{12}-5CH_4$ .....	63
<b>Figura 44.</b> Espectro de infrarrojo (IR) del sistema $B_{16}N_{12}-10CH_4$ .....	64
<b>Figura 45.</b> Espectro de infrarrojo (IR) del sistema $B_{16}N_{12}-15CH_4$ .....	64
<b>Figura 46.</b> Espectro de infrarrojo (IR) del sistema $B_{16}N_{12}-30CH_4$ .....	65
<b>Figura 47.</b> a) Geometría inicial del complejo $B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$ , b) vista superior de la geometría inicial y c) optimización geométrica y formación del complejo $B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$ .....	67
<b>Figura 48.</b> a) Geometría inicial del complejo $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$ , b) vista superior de la geometría inicial y c) optimización geométrica y formación del complejo $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$ .....	68
<b>Figura 49.</b> a) Geometría inicial del complejo $B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$ , b) vista superior de la geometría inicial y c) optimización geométrica y formación del complejo $B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$ .....	69
<b>Figura 50.</b> a) Geometría inicial del complejo $B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$ , y c) optimización geométrica y formación del complejo $B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$ . ....	69
<b>Figura 51.</b> a) Geometría inicial del complejo $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$ , y b) optimización geométrica y formación del complejo $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$ . ....	70
<b>Figura 52.</b> Interacciones no covalentes del complejo a) $B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$ , b) $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$ , c) $B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$ , d) $B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$ y e) $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$ . ....	72
<b>Figura 53.</b> Distribución de cargas atómicas NBO de a) $B_{16}N_{12}$ , b) $B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$ , c) $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$ , d) $B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$ , e) $B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$ y f) $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$ . ....	74
<b>Figura 54.</b> Isosuperficies de los orbitales HOMO y LUMO de a)-d) $B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$ , e)-h) $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$ , i)-l) $B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$ , m)-p) $B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$ y q)-t) $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$ . ....	75
<b>Figura 55.</b> Espectro de infrarrojo (IR) del complejo $B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$ .....	78
<b>Figura 56.</b> Espectro de infrarrojo (IR) del complejo $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$ .....	79
<b>Figura 57.</b> Espectro de infrarrojo (IR) del complejo $B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$ .....	79
<b>Figura 58.</b> Espectro de infrarrojo (IR) del complejo $B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$ .....	80
<b>Figura 59.</b> Espectro de infrarrojo (IR) del complejo $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$ .....	80
<b>Figura 60.</b> Parámetros termoquímicos del proceso de adsorción en tendencia de nitrógeno. ....	82
<b>Figura 61.</b> Parámetros termoquímicos del proceso de adsorción en tendencia de metano. ....	83
<b>Figura 62.</b> Parámetros termoquímicos del proceso de adsorción de nitrógeno con metano. ....	83

## Índice de Gráficas

<b>Gráfica 1.</b> Curva de energía de las 51 estructuras construidas optimizadas geoméricamente.....	23
<b>Gráfica 2.</b> Curva de energía de las 17 estructuras construidas optimizadas geoméricamente.....	28
<b>Gráfica 3.</b> Curva de energía de las 9 estructuras construidas optimizadas geoméricamente.....	31
<b>Gráfica 4.</b> Curva de energía de las 5 estructuras construidas optimizadas geoméricamente.....	32
<b>Gráfica 5.</b> Energía del $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ de los sistemas del proceso de adsorción. ....	39
<b>Gráfica 6.</b> Electronegatividad, potencial químico, dureza y blandura química de los sistemas $B_{16}N_{12-n}N_2$ (n=5, 10, 15 y 30).....	40
<b>Gráfica 7.</b> Energías de adsorción ( $E_{ad}$ ) de los sistemas $B_{16}N_{12-n}N_2$ (n=1, 5, 10, 15 y 30) en eV/molécula .....	44
<b>Gráfica 8.</b> Energías de las posiciones optimizadas geoméricamente de la interacción entre el fullereno $B_{16}N_{12}$ y la molécula de $CH_4$ .....	45
<b>Gráfica 9.</b> Energías de las posiciones optimizadas geoméricamente de la interacción entre el fullereno $B_{16}N_{12}$ y cinco moléculas de $CH_4$ .....	50
<b>Gráfica 10.</b> Energías de las posiciones optimizadas geoméricamente de la interacción entre el fullereno $B_{16}N_{12}$ y diez moléculas de $CH_4$ .....	52
<b>Gráfica 11.</b> Energías de las posiciones optimizadas geoméricamente de la interacción entre el fullereno $B_{16}N_{12}$ y quince moléculas de $CH_4$ .....	54
<b>Gráfica 12.</b> Energía del $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ de los sistemas del proceso de adsorción. ....	61
<b>Gráfica 13.</b> Potencial químico, electronegatividad, dureza y blandura química de los sistemas $B_{16}N_{12-n}CH_4$ (n=5, 10, 15 y 30).....	62
<b>Gráfica 14.</b> Energías de adsorción ( $E_{ad}$ ) de los complejos $B_{16}N_{12-n}N_2$ (n=1, 5, 10, 15 y 30) en eV/molécula .....	66
<b>Gráfica 15.</b> Energía del $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ de los complejos formados.....	76
<b>Gráfica 16.</b> Electronegatividad, potencial químico, dureza y blandura química de los complejos $B_{16}N_{12-N_2-n}CH_4$ (n=3, 4, 6, 9 y 19). ....	77

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Composición típica del gas natural [6].....	4
<b>Tabla 2.</b> Contenido del gas natural procesado en México según la NOM-001-SECRE-2010.....	5
<b>Tabla 3.</b> Concentración de moléculas de N <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> que interactúan con el fullereno B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> . .....	17
<b>Tabla 4.</b> Propiedades electrónicas de fullereno utilizados en el proceso de adsorción. $g\Delta E_{HOMO-LUMO}$ , potencial químico electrónico ( $\mu$ ), dureza química ( $\eta$ ), índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) y electronegatividad ( $\chi$ ) en eV y momento dipolar ( $\rho$ ) en Debyes. ....	22
<b>Tabla 5.</b> Índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) en eV y momento dipolar ( $\rho$ ) en Debye (D). ....	40
<b>Tabla 6.</b> Energías en eV del $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ del fullereno aislado y el sistema B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> -CH <sub>4</sub> . ....	48
<b>Tabla 7.</b> Índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) en eV y momento dipolar ( $\rho$ ) en Debye (D). ....	63
<b>Tabla 8.</b> Orden de enlace de Mayer en los complejos formados.....	71
<b>Tabla 9.</b> Orden de enlace de Wiberg en los complejos formados .....	72
<b>Tabla 10.</b> Índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) en eV y momento dipolar ( $\rho$ ) en Debye (D). ....	78
<b>Tabla 11.</b> Tiempo de recuperación ( $\tau$ ) del fullereno .....	84

## Índice de Esquemas

<b>Esquema 1.</b> Metodología para el proceso de adsorción de moléculas de nitrógeno (N <sub>2</sub> ) .....	16
<b>Esquema 2.</b> Metodología para el proceso de adsorción de moléculas de metano (CH <sub>4</sub> ). .....	16

## Introducción

El gas natural es un componente vital del suministro mundial de energía. Es una de las fuentes de energía más limpias, seguras y útiles [1]. Es una mezcla de hidrocarburos gaseosos que se encuentran en depósitos de roca porosa. Suele asociarse al petróleo, con el que tiene un origen común en la descomposición de la materia orgánica en los depósitos sedimentarios. El gas natural se compone principalmente de metano ( $\text{CH}_4$ ) y etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), además de propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) y butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), algunos alcanos superiores, nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) y a veces helio ( $\text{He}$ ) [2]. Dentro de estos componentes, el  $\text{N}_2$  es considerado la principal impureza porque reduce la calidad del gas natural y afecta a los equipos que se encargan de la extracción y distribución [3].

Con el objetivo de remover el nitrógeno se han implementado diversas tecnologías para aumentar la pureza de  $\text{CH}_4$  que se entrega a la industria y el uso doméstico. Entre estas se encuentran los nanomateriales adsorbentes como los fullerenos que, por su alta estabilidad química y excelentes propiedades, han aumentado el interés de diversos investigadores. Los fullerenos de nitruro de boro (BN) son materiales tan estables que se debe modificar la estructura para convertirlos en candidatos para la adsorción de diversas moléculas. Dentro de los estudiados se encuentra el  $\text{B}_{16}\text{N}_{12}$  que contiene enlaces homonucleares B-B y N-N, además tiene una carga global aniónica de  $Q = -1|e|$  [4] lo que permite formar enlaces con otras moléculas.

Por tal motivo, se propone en el presente trabajo utilizar al fullereno  $\text{B}_{16}\text{N}_{12}$  con carga aniónica para capturar nitrógeno del gas natural en ambientes donde el metano se encuentra en diferentes concentraciones aplicando cálculos DFT con el funcional HSEH1PBE y la función de base 6-31G(d). Se considera la interacción de dicho nanomaterial con hasta 30 moléculas de  $\text{N}_2$  aisladas y la misma cantidad de  $\text{CH}_4$  por separado para evaluar el comportamiento electrónico, estructural y termoquímico del proceso de adsorción. Además, se estudia la capacidad de adsorción cuando el metano y nitrógeno interactúan sobre la región de mayor atracción en el fullereno para observar la selectividad por  $\text{N}_2$ .

## 1. Planteamiento del problema

La Comisión Reguladora de Energía reportó que actualmente el gas natural inyectado en la zona Sur de México no cumple con las especificaciones establecidas en la Norma NOM-001-SECRE-2010. El gas natural tiene un contenido de nitrógeno ( $N_2$ ) por arriba del especificado en la norma como resultado de la inyección de este gas para mantener la presión de los yacimientos de petróleo en la Regiones Marinas y Sur de México [5]. El alto contenido de  $N_2$  conlleva a variaciones en el poder calorífico del gas, que a su vez afectan la eficiencia de los equipos y generan paros no programados para la reparación de equipos, cambios en el desempeño de los equipos industriales, desgaste del equipo e incremento del mantenimiento de equipos e instalaciones [3]. Por otra parte, en los ductos de transporte de gas natural, el  $N_2$  ocupa espacio sin proporcionar valor calorífico por lo que se requiere de mayor capacidad de compresión para transportar el gas natural con contenido de nitrógeno. 4% adicional de contenido de nitrógeno implica que se requiere un aumento en el diámetro de la tubería de 2%, o bien 13% más capacidad de compresión. Para un ducto de 100 km con un diámetro de 36", implica un costo adicional de capital de \$55 millones de pesos [6].

## 2. Justificación

Los métodos para retener nitrógeno son: la destilación criogénica, adsorción (con sólidos o en solventes) y el uso de membranas [7]. La destilación criogénica es la más utilizada, pero el proceso es demasiado complejo y no es de fácil comercialización [8]. La adsorción con solventes presenta muchos inconvenientes, como la formación de espuma, inundaciones y altos costos de capital [9]. La separación por membranas no es eficaz debido a los tamaños muy similares de sus moléculas, ya que los diámetros cinéticos de  $N_2$  y  $CH_4$  son 3.64 y 3.80 Å, respectivamente [10]. Finalmente, la interacción de  $N_2$  con la mayoría de los sólidos es relativamente débil, por lo que no pueden separar de manera efectiva el nitrógeno del metano [11]. Además, el uso de un material con alta selectividad de nitrógeno significa que la liberación de nitrógeno es difícil, debido a la fuerte interacción entre el nitrógeno y el material, y el adsorbente no se puede reutilizar. Por lo tanto, es muy importante diseñar nuevos materiales con alta selectividad hacia la remoción de nitrógeno del gas natural y fácil recuperación para permitir la reutilización de estos materiales.

## 3. Objetivos

- **General**

Evaluar al fullereno de nitruro de boro ( $B_{16}N_{12}$ ) con carga aniónica como un separador de nitrógeno ( $N_2$ ) del gas natural realizando simulaciones computacionales empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT).

- **Específicos**

1. Estudiar la adsorción en tendencia de 1, 5, 10, 15 y 30 moléculas de  $N_2$  utilizando el fullereno  $B_{16}N_{12}$ .
2. Estudiar la adsorción en tendencia de 1, 5, 10, 15 y 30 moléculas de metano ( $CH_4$ ) utilizando el fullereno  $B_{16}N_{12}$ .

3. Analizar la selectividad de  $N_2$  y  $CH_4$  del fullereno  $B_{16}N_{12}$  a diferentes concentraciones de ambos gases.
4. Calcular las propiedades electrónicas y los parámetros termoquímicos de cada proceso de adsorción.
5. Evaluar la naturaleza de la interacción entre el gas y el fullereno  $B_{16}N_{12}$ .
6. Estimar el tiempo de recuperación del fullereno  $B_{16}N_{12}$  utilizando radiación ultravioleta (UV), luz visible e infrarrojo (IR).

#### 4. Hipótesis

La naturaleza aniónica del fullereno  $B_{16}N_{12}$  genera zonas de mayor concentración electrónica donde se ven atraídas las moléculas de nitrógeno para formar enlaces químicos del tipo covalente con átomos de boro, generando una adsorción exotérmica, espontánea y estable con el ambiente, mientras que las moléculas de metano se alejan de la superficie del fullereno, representando una alta selectividad por moléculas de nitrógeno.

#### 5. Marco teórico

##### 5.1 Gas natural

El gas natural es un combustible fósil gaseoso, rico en hidrocarburos (el mayor componente es metano), encontrado en campos petrolíferos, campos de gas natural y lechos de carbón [12]. El gas natural se origina por tres procesos principales: *procesos termogénicos*, *biogénicos* y *abiogénicos* [13]. En el primer proceso, el gas natural se produce por la descomposición lenta de material orgánico en cuencas sedimentarias, produciendo  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$  y  $N_2$  [14]. En los procesos biogénicos, el metano se forma por la acción de organismos vivos (bacterias metanogénicas) sobre materiales orgánicos durante la deposición de los sedimentos y en la primera parte de su entierro [15]. Finalmente, en los procesos abiogénicos el metano se forma por la reducción de dióxido de carbono durante el enfriamiento del magma, comúnmente en sistemas hidrotermales durante la interacción agua-roca [16].

##### 5.1.1 Composición del gas natural

El gas natural es una mezcla hidrocarburos y no hidrocarburos, cientos de compuestos diferentes pueden estar presentes en cantidades variables, sin embargo, el componente principal es el metano. La composición promedio típica del gas natural se obtuvo en base las composiciones de los yacimientos de Canadá (Alberta), Nuevo México (condado de Rio Arriba), Nigeria (Eleme), el suroeste de Kansas, Texas (Cliffside Field, Amarilla), Túnez (Miskar), Vietnam (Bach Ho) y el oeste de Colorado. En la [Tabla 1](#) se reportan estos valores [9].

*Tabla 1. Composición típica del gas natural [6].*

Componente	Rango de composición (% mol)
Helio	0.0-1.8
Nitrógeno	0.21-26.10
Dióxido de carbono	0.06-42.66
Ácido sulfhídrico	0.0-3.3
Metano	29.98-90.12
Etano	0.55-14.22
Propano	0.23-12.54
Butano	0.14-8.12
Pentano y gases más pesados	0.037-3.0

### 5.1.2 Procesamiento de gas natural

Los dos usos principales del gas natural son como combustible y como materia prima petroquímica y el procesamiento para estos usos [7] se basa en:

- Purificación: Eliminación de materiales, valiosos o no, que inhiban el uso del gas como combustible industrial o residencial.
- Separación: Separación de componentes que tienen mayor valor como materias primas petroquímicas, combustibles independientes (por ejemplo, propano) o gases industriales (por ejemplo, etano, helio).
- Licuefacción: Aumento de la densidad energética del gas para almacenamiento o transporte.

La composición del gas natural procesado en México (según la NOM-001-SECRE-2010) se muestra en la [Tabla 2](#), el cual es gas natural que podemos usar en los hogares o en la industria.

## 5.2 Nanomateriales

Los nanomateriales se han convertido en un componente fundamental de la ciencia e ingeniería de materiales y se utilizan para diversas aplicaciones tecnológicas en las actividades diarias, así como en la industria de alimentos y bebidas, textil, de materiales para construcción, en la electrónica, en el campo de la medicina y para uso con el ambiente [17]. El principal interés de los científicos en los nanomateriales surge de las nuevas propiedades (estructurales, electrónicas, ópticas,

magnéticas, químicas) que adquiere un material (comúnmente a gran escala) cuando su tamaño se reduce a la nanoescala [18].

*Tabla 2. Contenido del gas natural procesado en México según la NOM-001-SECRE-2010.*

Componente	Concentración mínima (% vol)	Concentración máxima (% vol)
Metano	83	100
Etano	nulo	11
Pentano y gases más pesados	nulo	0.5
Nitrógeno	nulo	6 en la zona sur del país y 4 en el resto del país
Dióxido de carbono	nulo	3
Ácido sulfhídrico	6 mg/m <sup>3</sup>	

Los nanomateriales se pueden clasificar según su dimensión, composición, morfología y uniformidad o estado de aglomeración [19]. Pokropivny y Skorokhod propusieron la clasificación de los nanomateriales por su dimensionalidad como 0D (tres dimensiones menores de 100 nm), 1D (dos dimensiones menores de 100 nm), 2D (una dimensión menor a 100 nm) y 3D (ninguna dimensión menor a 100 nm) [20]. Clasificando a los nanomateriales por su composición resultan dos clases, los de material único y los compuestos. Los primeros son aquellas nanopartículas, que pueden ser huecas o compactas, de un solo tipo material y los segundos están constituidos de dos o más materiales. La clasificación por morfología involucra a los nanomateriales de alta y baja relación de aspecto, es decir, se clasifican por su forma (algunas son más complejas que otras). Finalmente, los nanomateriales clasificados por uniformidad pueden ser homogéneos (distribución homogénea del tamaño de partícula) o heterogéneos (distribución heterogénea del tamaño de partícula).

### 5.2.1 Nanomateriales de nitruro de boro

El carbono (C) es un elemento que se puede encontrar en distintas formas (material alótropo) tales como el grafito, diamante, grafeno, fullereno y nanotubos. De forma similar el nitruro de boro (BN) se obtiene en distintas formas con propiedades muy interesantes. En 1842, el nitruro de boro hexagonal (h-BN) fue sintetizado por Balmain [21] en polvo. La estructura es similar a la que posee el grafito, la distancia de enlace de B-N es de 1.45 Å siendo de naturaleza covalente, la distancia del centro de cada anillo al átomo de boro es de 2.5 Å y las constantes de red son a=b=0.2504 nm, c=0.333 nm [22]. Las monocapas del h-BN son denominadas como nanohojas, son análogas al grafeno, y éstas pueden ser obtenidas por deposición química en vapor y una exfoliación mecánica.

Rubio y Blase fueron los primeros en estudiar los nanotubos de BN (BN-NTs, por sus siglas en inglés) aplicando cálculos ab initio doblando una hoja de h-BN [23]. Demostraron que la energía elástica para doblar una hoja en un tubo era menor para el h-BN que para C [24]. Desde entonces se han sintetizado BN-NTs en zig-zag, "armchair", quirales y multi-pared.

El fullereno de BN es un cúmulo cerrado de átomos de boro (B) y nitrógeno (N) alternados que dan como resultado un nanomaterial de dimensión cero, análogo al fullereno de carbono. El fullereno  $B_{12}N_{12}$  ha sido de los primeros estudiados [25] tanto teórica como experimentalmente, además es de los más pequeños descubiertos.

### 5.2.2 Fullerenos de nitruro de boro

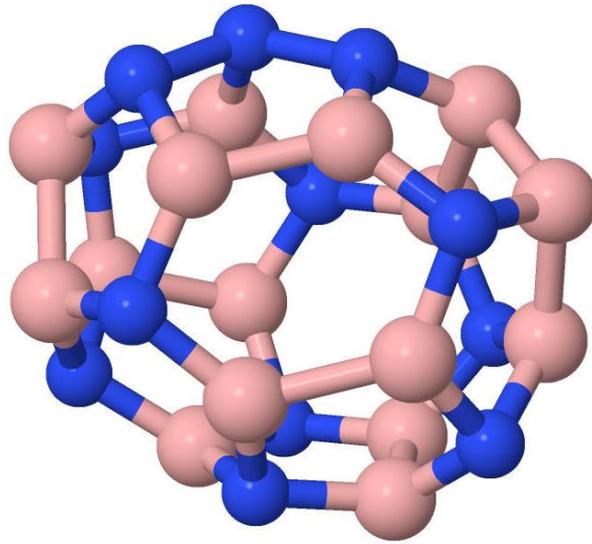
En la actualidad se han sintetizado y estudiado fullerenos de distinta composición, además de variar el orden estructural, para encontrar propiedades electrónicas y mecánicas para aplicaciones muy específicas. Wu et al. estudiaron la estabilidad estructural de fullereno del tipo  $(BN)_n$  ( $n=10-41$ ) [26] mediante cálculos con la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y semi-empíricos. Demostraron que los más estables son donde  $n$  era igual a 12, 16, 18 y 20, en comparación con los demás estudiados. Wu y Jiao estudiaron por cálculos ab initio los fullerenos del tipo  $B_xN_x$  ( $x=12-36$ ) [27] para conocer su estabilidad alternando cuadrados y hexágonos que conforman al fullereno. Los resultados indicaron que el  $B_{20}N_{20}$  y  $B_{24}N_{24}$  octagonales fueron los más estables. El interés por mejorar las propiedades de los fullerenos de BN ha llevado a dopar o modificar la estructura con distintos elementos, por ejemplo, Li y Wang doparon con Titanio (Ti) fullerenos del tipo  $(BN)_n$  ( $n=12-24$ ) [28] realizando cálculos DFT. El dopaje con Ti cambio la topología del fullereno y la disposición de los átomos de B y N, dotando a los compuestos resultantes de potencial para la captura de  $CO_2$  y la fijación de nitrógeno.

Dentro de los estudios más recientes se encuentra el publicado en 2019 donde se analizaron las propiedades electrónicas de fullerenos del tipo  $B_xN_y$  ( $x+y=28$ ) [4], estas estructuras se reportaron con carga aniónica ( $Q=-1|e|$ ) y un estado doblete ( $M=2$ ) utilizando cálculos DFT. La investigación mostró que el fullereno  $B_{16}N_{12}$  es el más estable químicamente con una energía de cohesión de  $-5.75$  eV/átomo. Esto resulta de interés para futuras aplicaciones como sensor molecular.

#### 5.2.2.1 Fullereno $B_{16}N_{12}$

Xi-Tian et al. fue el primero en estudiar el fullereno de composición  $B_{16}N_{12}$  [29] utilizando cálculos ab initio. Obtuvieron dos isómeros de  $B_{16}N_{12}$ , el primero simétrico y el segundo asimétrico, intercalando los átomos de B y N en la estructura del fullereno  $B_{12}N_{16}$ . La carga del sistema se reportó como neutra ( $Q=0$ ) y el resultado indicó que el fullereno simétrico es más estable que el segundo, debido a que su energía era menor. El valor del  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$  es de  $12.23$  eV, deduciendo que el sistema de átomos se comporta como aislante, descartando su uso como posible sensor molecular o semiconductor. Sin embargo, el estudio mencionado en el apartado anterior, donde la carga del sistema  $B_{16}N_{12}$  era aniónica ( $Q=-1|e|$ ), mostró un comportamiento de semiconductor con un  $\Delta E_{HOMO-LUMO-up}=1.11$  eV y un  $\Delta E_{HOMO-LUMO-down}=0.97$  eV, además de tener una polaridad de  $4.34$  D la cual es relativamente alta. Esta última propiedad se relaciona con la alta simetría, con la solubilidad en agua y con potenciales aplicaciones a sistemas biológicos [4].

Debido a esto, en el presente trabajo se propone el uso del fullereno  $B_{16}N_{12}$  como adsorbente de nitrógeno en gas natural y el cual se explicará en los próximos apartados. Este sistema es una nanoestructura 0D que está formada por 4 caras hexagonales y 12 caras pentagonales. Está constituido por 8 enlaces homonucleares B-B, 2 enlaces homonucleares N-N y 39 enlaces heteronucleares B-N, todos con hibridación  $sp^2$ . A diferencia de fullerenos, como  $B_{12}N_{12}$ , este presenta asimetría debido a la distinta cantidad de átomos de boro y nitrógeno que lo componen como se observa en la [Figura 1](#).



*Figura 1. Fullereno de nitruro de boro de composición  $B_{16}N_{12}$ . Átomo de nitrógeno en color azul y átomo de boro en color rosa.*

### 5.3 Adsorción de nitrógeno ( $N_2$ ) con nanomateriales

Arora et al. estudiaron la adsorción de moléculas de  $N_2$  en nanotubos de carbono de una sola pared mediante cálculos de dinámica molecular y Monte Carlo [30]. Se concluyó que la capacidad de adsorción de saturación aumenta con el aumento del diámetro de los nanotubos y, por lo tanto, el aumento del volumen de poros. Wang et al. usaron una superficie de carbono (tipo grafeno) para explorar el mecanismo de adsorción de NO,  $NH_3$  y  $N_2$ , emplearon la teoría funcional de la densidad para investigar las interacciones entre estas moléculas y las superficies de carbono [31]. Las energías de adsorción de  $N_2$  fueron de 27.61 kJ/mol para la superficie de carbono con un sitio tipo silla y con valor de -53.64 kJ/mol para la superficie de carbono con un sitio tipo zig-zag. Indicando que se produce una quimisorción de una sola molécula de  $N_2$  cuando se encuentra presente un sitio tipo zig-zag. Finalmente, Pourabadeh et al. propusieron el fullereno  $B_{36}N_{36}$  dopado con un átomo de germanio (Ge) y un nanotubo de nitruro de boro (BNNT) dopado con un átomo de estaño (Sn) para la oxidación de  $N_2$  aplicando cálculos DFT [32]. El resultado obtenido fue que la energía de adsorción de una molécula de  $N_2$  es de -0.37 eV, además no presentó enlace, por lo que se considera como fisisorción y fue sobre el átomo de Ge. Las investigaciones anteriores han utilizado C y BN para adsorber  $N_2$ , favoreciendo la fisisorción para uso del sistema como sensor molecular, mientras que la quimisorción favorece el almacenamiento (es más difícil retirar el  $N_2$  de la estructura).

## 5.4 Adsorción de metano (CH<sub>4</sub>) con nanomateriales

Gala y Zollo estudiaron la adsorción de metano sobre nanotubos de una sola pared de carbono decorados con calcio (Ca) aplicando cálculos DFT [33]. Demostraron, que los nanotubos de una sola pared decorados con Ca pueden emplearse como medio de almacenamiento de CH<sub>4</sub> porque evidencian una adsorción mejorada de metano (hasta seis moléculas) por impureza de Ca, donde la energía de adsorción es de -2.23 eV. Nagarajan y Chandiramouli utilizaron nanoestructuras de óxido de galio monoclinico ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para adsorber metano aplicando simulaciones DFT [34]. En este estudio, la estructura del óxido de galio fue modificada con átomos de estaño (Sn) y cobre (Cu) para sustituir a tres átomos de galio (Ga) y con nitrógeno (N) para sustituir a tres átomos de oxígeno (O). El resultado fue que los sitios de adsorción más prominentes de CH<sub>4</sub> son cuando el átomo de C se adsorbe en átomos de O (con una energía de adsorción de 9.79 eV), Sn y N de la nanoestructura y cuando el átomo de hidrógeno (H) es adsorbido sobre el átomo de Sn. Finalmente, en un estudio presentado por Ibarra y Sánchez en el año 2020, reportaron el uso de nitruro de carbono funcionalizado con cuatro átomos de boro para la adsorción y separación de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> [35]. Los cálculos mostraron una débil interacción entre la superficie y la molécula de metano, con una energía de adsorción de 2.78 kcal/mol y una fuerte interacción con la molécula de CO<sub>2</sub>. Esto puede concluir en que los sistemas con átomos de nitrógeno y de boro son excelentes para separar moléculas de sistemas que contienen hidrocarburos.

## 5.5 Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es una teoría de la estructura electrónica del estado fundamental [36], donde se resuelve la ecuación de Schrödinger para la densidad electrónica ( $\rho$ ) y no para la función de onda ( $\psi$ ). El principio variacional de la energía fue la base de la formulación de la DFT dada por Hohenberg y Kohn [37]. Donde se menciona que todas las propiedades de una molécula, en un estado electrónico fundamental, están determinadas por el funcional de la densidad electrónica.

Kohn y Sham introdujeron orbitales en la teoría DFT, de tal forma que la energía total es la suma de las energías cinéticas de los electrones, las energías potenciales de atracción núcleo-electrón, las energías potenciales de repulsión de electrones y la energía intercambio-correlación [38], la cual es un funcional y se define como la diferencia entre la energía exacta y la energía calculada numéricamente de todas las otras contribuciones. La ecuación que representa la energía es la siguiente:

$$E[\rho] = T_{ee}[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

### 5.5.1 Funcional de intercambio-correlación

La principal dificultad de la DFT radica en que se desconoce la forma exacta del funcional  $E_{xc}[\rho]$  hasta la fecha. Se usan diversas aproximaciones de este término para aplicar el método de Kohn-Sham.

#### 5.5.1.1 Aproximación de la densidad local (LDA)

Kohn y Sham (1965) [39] propusieron utilizar la aproximación LDA, definida como:

$$E_{XC}^{LDA} = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)]$$

donde  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas electrónico homogéneo con densidad  $\rho(r)$ , es decir, se supone que, en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende solo de la densidad en ese punto (densidad local) y no de sus derivadas. Aquí, la energía de intercambio y correlación es descompuesta en la suma de los términos de intercambio y correlación por separado y se expresa como:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$$

donde  $\varepsilon_x(\rho)$  es la energía de intercambio y  $\varepsilon_c(\rho)$  es la energía de correlación.

#### 5.5.1.2 Aproximación de la densidad de espín local (LSDA)

Von Barth y Hedin (1972) [40] junto con Rajagopal y Callaway (1973) [41] dieron generalizaciones a los sistemas con polarización de espín [42]. La aproximación de densidad de espín local (LSDA) se puede escribir como:

$$E_{XC}^{LDSA} = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)]$$

donde  $\varepsilon_{xc}[\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)]$  es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas de electrones polarizado de espín homogéneo con densidades de espín simétrico y antisimétrico  $\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)$ , respectivamente. La LSDA proporciona resultados aceptables para una gran variedad de sistemas, aun teniendo algunas deficiencias.

#### 5.5.1.3 Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

En los métodos LDA y LSDA la energía de correlación-intercambio depende de la densidad electrónica, por el contrario, en los métodos de la aproximación de gradiente generalizado, el funcional de correlación-intercambio depende también del gradiente de la densidad [43]. Basándose en el hecho de que cualquier sistema real es espacialmente heterogéneo; es decir, tiene

una densidad espacial variable  $\nabla\rho$ . La expresión para la energía de intercambio-correlación mediante la GGA es:

$$E_{XC}^{GGA} = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \int F_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr$$

#### 5.5.1.4 Funcionales Híbridos

La característica principal de los funcionales híbridos de la densidad es que combinan la correlación-intercambio de un método GGA con un porcentaje de intercambio exacto de Hartree-Fock. La expresión de la energía de intercambio-correlación queda como:

$$E_{XC}^{hybrid} = E_X^{HF} + E_c$$

donde  $E_X^{HF}$  es el porcentaje de intercambio exacto de Hartree-Fock y  $E_c$  es la energía de correlación.

### 5.6 Software de Química Computacional

Los cálculos de estructura electrónica se llevan a cabo en software que utilizan métodos numéricos para la solución de las ecuaciones previamente descritas. Estos programas permiten obtener los resultados de las energías del sistema, obtención de la estructura de mínima energía, propiedades electrónicas, espectros de infrarrojo (IR, por sus siglas en inglés) o ultravioleta-visible (UV-Vis), así como la construcción de una estructura inicial.

#### 5.6.1 ArgusLab

ArgusLab es un software que permite la construcción de moléculas en tres dimensiones para el cálculo de propiedades a nivel mecánica molecular, mecánica cuántica y empleando métodos semiempíricos. El uso de este programa se limita a sistemas operativos Windows y Linux, sin embargo, la distribución de licencia es gratuita. ArgusLab es utilizado principalmente para el diseño de fármacos o moléculas con una gran cantidad de átomos. Además, permite generar archivos de entrada para cálculos de estructura electrónica en Gaussian09. El programa puede ser descargado desde: [www.arguslab.com](http://www.arguslab.com)

#### 5.6.2 Gaussian09

Gaussian09 es un paquete de química computacional lanzado en 1970 por John Pople y el grupo de investigación de la Universidad de Carnegie-Mellon [44]. Cabe destacar que la licencia es de dominio comercial y está disponible en sistemas UNIX, Linux, Mac y Windows. El programa resuelve la ecuación de Schrödinger basándose en la teoría de orbitales moleculares, en el cual a partir de parámetros iniciales, como el tipo de método ab initio (Hartree-Fock, Möller-Plesset, etc.), teoría del funcional de la densidad (DFT) o semiempírico, funciones base, coordenadas iniciales de la molécula y la carga y multiplicidad, calcula la función de onda molecular y a partir

de ahí se obtienen una serie de propiedades atómicas y moleculares, como la energía de la molécula, optimización de las coordenadas, densidad electrónica, momentos dipolares que resultan útiles para trabajos posteriores.

### 5.6.3 Multiwfn

Multiwfn es un programa para el análisis de funciones de onda. Permite calcular y visualizar la función del espacio real, como el potencial electrostático y la función de localización de electrones en un punto, en una línea, en un plano o en un ámbito espacial. Además, realiza el análisis de población, análisis de orden de enlace y topología para densidad de electrones [45].

## 5.7 Propiedades electrónicas

### 5.7.1 $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ de energía HOMO-LUMO

El  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$  se define como la diferencia de energía entre el orbital de frontera HOMO (por las siglas en inglés de Highest Occupied Molecular Orbital, Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía) y LUMO (por las siglas en inglés de Lowest Unoccupied Molecular Orbital, Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía). La ecuación que lo representa es:

$$\Delta E_{HOMO-LUMO} = |E_{HOMO} - E_{LUMO}|$$

donde  $E_{HOMO}$  es la energía del orbital HOMO y  $E_{LUMO}$  es la energía del orbital LUMO. El  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$  lo podemos interpretar de la siguiente forma:

- Cuando  $\Delta E_{HOMO-LUMO} > 5 \text{ eV}$  el sistema se comportará como aislante
- Si se cumple  $0.5 \text{ eV} < \Delta E_{HOMO-LUMO} < 5 \text{ eV}$  el sistema se comporta como semiconductor
- Cuando  $0 \text{ eV} < \Delta E_{HOMO-LUMO} < 0.5 \text{ eV}$  el sistema se comporta como semi-metal
- Si  $\Delta E_{HOMO-LUMO} = 0$  el sistema se comporta como conductor

Esto sólo se cumple en algunos sistemas, debido a que esta energía es distinta al gap óptico que caracteriza a los semi-conductores en estado sólido [46].

### 5.7.2 Momento dipolar

El momento dipolar químico se define como la magnitud de polaridad de un enlace. Cuando dos átomos se enlazan y la electronegatividad de uno es mayor que la del segundo, entonces el primero atraerá electrones hacia sí produciendo dos cargas opuestas, negativas y positivas.

La ecuación que representa matemáticamente el momento dipolar es:

$$\rho = q \cdot d$$

es decir, el producto entre las cargas  $q$  y la distancia de separación entre ella,  $d$ .

### 5.7.3 DFT conceptual

Desde finales de los 70 y principios de los 80 se desarrolla la denominada “DFT conceptual” por su protagonista, R. G. Parr. Con base en la idea de que la densidad electrónica es la cantidad fundamental para describir los estados fundamentales atómicos y moleculares, Parr y sus colaboradores, pudieron dar definiciones claras de conceptos químicos que ya eran conocidos y utilizados durante muchos años en diversas ramas de la química (siendo la electronegatividad el ejemplo más destacado), lo que permite su cálculo y uso cuantitativo [47].

#### 5.7.3.1 Potencial químico electrónico y electronegatividad

En 1983, Parr definió el potencial químico electrónico  $\mu$  como los cambios de energía del sistema con respecto al número de electrones  $N$  a un potencial externo fijo  $v(r)$ . El potencial químico electrónico  $\mu$  está asociado con la viabilidad de un sistema para intercambiar la densidad de electrones con el entorno en el estado fundamental [48]. Por otro lado, la electronegatividad  $\chi$  se relaciona con la cantidad de carga electrónica, que un átomo, ión o una molécula, puede llegar a admitir o perder. La electronegatividad se define como el negativo del potencial químico electrónico y se expresa como:

$$\chi = -\mu$$

El potencial químico electrónico se puede aproximar a una relación en términos del primer potencial de ionización  $I$  y la afinidad electrónica  $A$  de un átomo o molécula,  $\mu = -\frac{I+A}{2}$ . Aplicando el teorema de Koopmans [49], el  $\mu$  se puede aproximar a los orbitales moleculares HOMO y LUMO como:

$$\mu = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2}$$

donde  $I = -E_{HOMO}$  y  $A = -E_{LUMO}$ .

#### 5.7.3.2 Dureza química

Parr definió, en 1983, una expresión para la dureza química ( $\eta$ ), que puede expresarse como los cambios del potencial químico electrónico  $\mu$  del sistema con respecto al número de electrones  $N$  a un potencial externo fijo  $v(r)$ . Esta propiedad se interpreta como la resistencia de una molécula para intercambiar la densidad de electrones con el medio ambiente [48]. Al igual que el potencial químico, se puede aproximar a los orbitales moleculares como:

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2}$$

### 5.7.3.3 Índice de electrofilicidad

En 1999, Parr definió el índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) es una medida de la estabilización energética de una molécula cuando adquiere una cantidad adicional de densidad electrónica,  $\Delta N$ , del medio ambiente [50]. El índice de electrofilicidad  $\omega$  viene dado por la ecuación:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

y abarca la tendencia de un electrófilo a adquirir una cantidad extra de densidad de electrones, dada por  $\mu$ , y la resistencia de una molécula a intercambiar la densidad de electrones con el medio ambiente, dada por  $\eta$ .

### 5.8 Tiempo de recuperación de un sensor molecular

Un factor importante para la evaluación del rendimiento de un sensor de gas es el tiempo de recuperación del material sensor de gas [51]. Recientemente se investigó teóricamente la adsorción de  $N_2$  sobre clusters de magnesio (Mg) y se propuso el uso de radiación UV para la recuperación del sensor molecular [52]. Para esto, se estima el tiempo de recuperación  $\tau$ , que se puede expresar utilizando la teoría del estado de transición convencional [53] de la siguiente manera:

$$\tau = \nu^{-1} \exp\left(-\frac{E_{ad}}{kT}\right)$$

donde  $\nu$  es la frecuencia de la radiación UV,  $E_{ad}$  es la energía de adsorción,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura.

## 6. Metodología

En el presente trabajo se propone al fullereno de composición  $B_{16}N_{12}$  para separar moléculas de  $N_2$  del gas natural, mediante simulaciones cuánticas empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT) [54] para evaluar las interacciones entre el fullereno  $B_{16}N_{12}$  y las moléculas de  $N_2$  y  $CH_4$ . Los cálculos se realizaron en el paquete computacional GAUSSIAN-09 [55], utilizando la aproximación de gradiente generalizada (GGA) con el funcional híbrido propuesto por Heyd, Scuseria y Ernzerhof (HSEh1PBE), basado en el método PBE, que incluye el 25% de intercambio exacto de Hartree-Fock, lo que permite la descripción de interacciones de amplio rango y de dispersión [56]. El conjunto de base 6-31g(d) [57] fue seleccionado para este trabajo ya que proporciona resultados precisos para las propiedades electrónicas y estructurales, como el  $gap_{HOMO-LUMO}$  y longitudes de enlace [58]. Las interacciones entre el fullereno y las moléculas son analizadas para un caso aniónico ( $Q = -1$  |e|) y una multiplicidad de 2 (estado doblete) debido a que los sistemas de carga aniónica dan mejores resultados de interacción con moléculas [59].

## 6.1 Restricciones para la interacción entre el fullereno y las moléculas

Dentro de los trabajos reportados de adsorción de moléculas orgánicas utilizando fullerenos de nitruro de boro, se analizan todas las posibles interacciones del fullereno y la molécula según sea la geometría de estos sistemas. La asimetría del fullereno  $B_{16}N_{12}$  hace que la interacción con moléculas sea distinta alrededor de este, debido a la presencia de enlaces homonucleares B-B y N-N. Por esta razón, se crean algunas restricciones para crear las posibles interacciones entre el fullereno  $B_{16}N_{12}$  y las moléculas de  $N_2$  y  $CH_4$ .

- Restricción 1:

La primera restricción se basa en la composición y tipos de enlace que conforman a los cuatro anillos hexagonales y doce anillos pentagonales. Como lo muestra la [Figura 2](#), los hexágonos número 1 y 2 son exactamente los mismos, por lo que solo se considera a uno de ellos para la interacción con las moléculas de  $N_2$  y  $CH_4$ . Por otro lado, los hexágonos 3 y 4 son distintos, entonces se deberá estudiar la interacción de las moléculas en cada uno de ellos. Analizando los anillos pentagonales, se observa que la composición y estructura es la misma en los pentágonos 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9 y 11, restringiendo el estudio de interacción a sólo uno de ellos. Mientras que los pentágonos 4, 10 y 12 son distintos y se deberá estudiar la interacción de las moléculas en cada uno de ellos.

- Restricción 2:

La molécula de  $N_2$  es lineal y las formas en que puede interactuar en el fullereno son: 1) verticalmente, con un átomo de nitrógeno sobre el fullereno, como se muestra en la [Figura 3a](#), y 2) horizontalmente, con los dos átomos de nitrógeno sobre el fullereno, como se observa en la [Figura 3b](#).

- Restricción 3:

La molécula de  $CH_4$  tiene dos posibles formas en que puede interactuar con el fullereno. La primera es con un átomo de hidrógeno en dirección al fullereno, como se muestra en la [Figura 3c](#). La segunda forma es teniendo los tres átomos de hidrógeno en dirección al fullereno y se observa en la [Figura 3d](#).

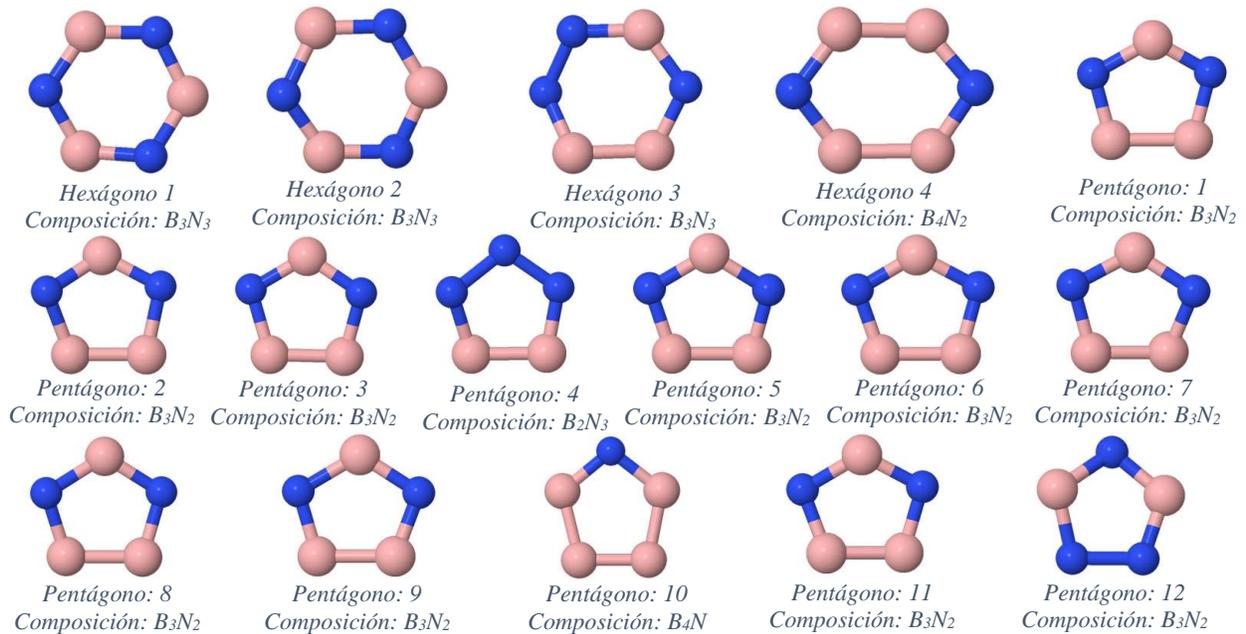


Figura 2. Composición y estructura de los anillos hexagonales y pentagonales que conforman al fullereno  $B_{16}N_{12}$ .

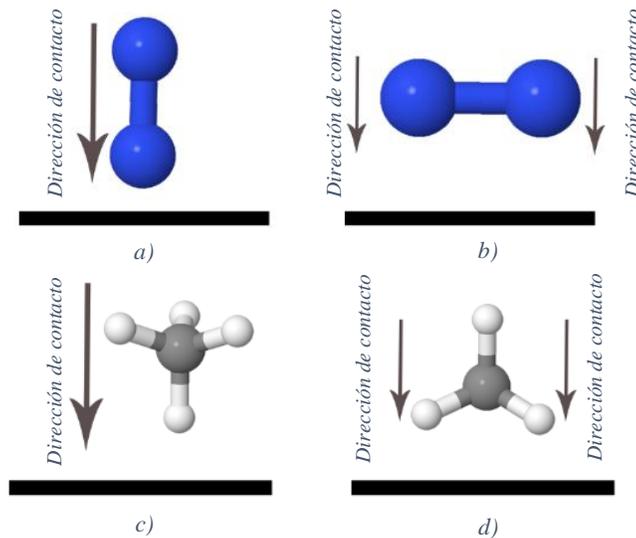
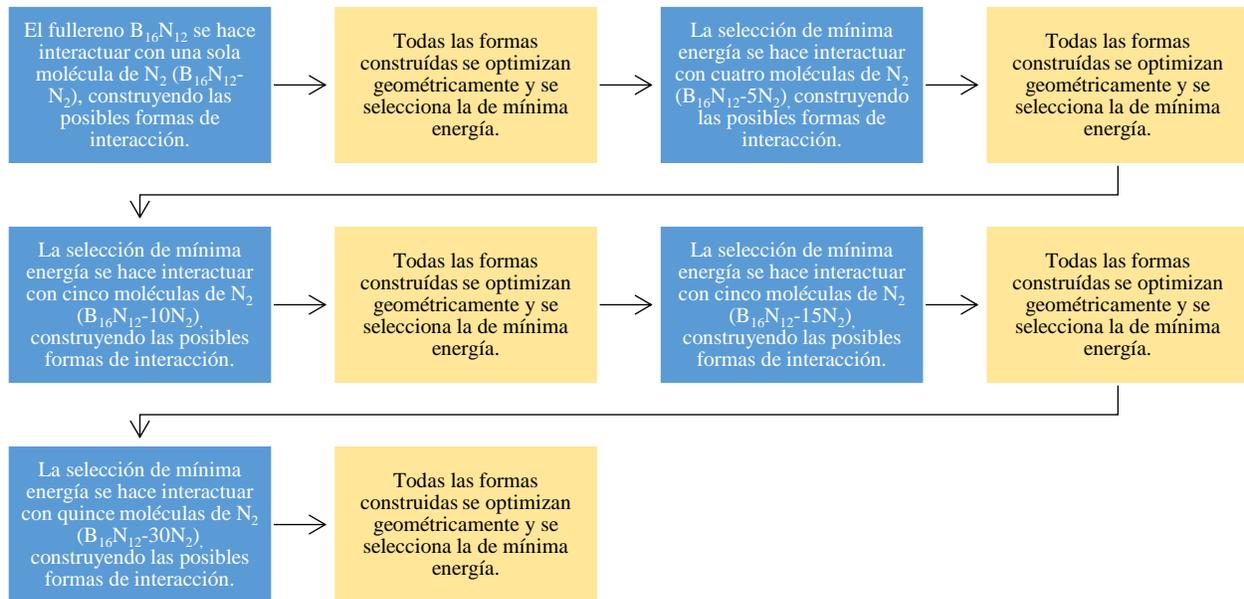


Figura 3. Orientación vertical a) y horizontal b) de la molécula de  $N_2$  respecto a la superficie de contacto. c) y d) representan las formas de interacción de la molécula de  $CH_4$ .

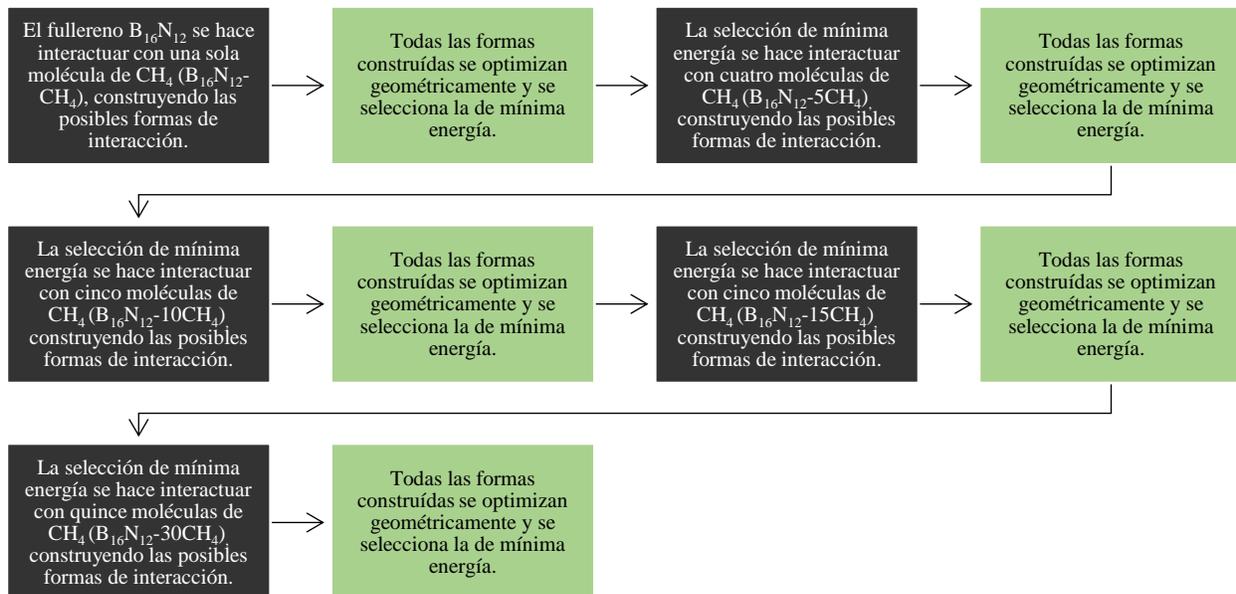
## 6.2 Adsorción de moléculas de nitrógeno ( $N_2$ ) y metano $CH_4$

El estudio teórico parte del análisis de la capacidad de adsorción de moléculas de  $N_2$  y  $CH_4$  por separado y, posteriormente, analizar la retención de moléculas de  $N_2$  a diferentes concentraciones de moléculas de  $CH_4$ . Primero, se analiza el proceso de adsorción en tendencia [60] de  $N_2$  donde el fullereno se hace interactuar con  $nN_2$  ( $n=1, 5, 10, 15$  y  $30$ ). Posteriormente, se estudia la

adsorción de moléculas de  $\text{CH}_4$  siguiendo el mismo proceso de adsorción. El esquema 1 y 2 muestra la metodología de interacción entre las moléculas de  $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$  respectivamente.



*Esquema 1. Metodología para el proceso de adsorción de moléculas de nitrógeno ( $\text{N}_2$ )*



*Esquema 2. Metodología para el proceso de adsorción de moléculas de metano ( $\text{CH}_4$ )*

### 6.3 Interacción de $\text{N}_2$ y $\text{CH}_4$ con el fullereno $\text{B}_{16}\text{N}_{12}$

Para medir la selectividad del fullereno  $\text{B}_{16}\text{N}_{12}$  por moléculas de  $\text{N}_2$ , se construyen las formas de interacción a diferentes concentraciones de  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2$  tomando las mismas tres restricciones

mencionadas anteriormente. Sin embargo, se establece que las moléculas de N<sub>2</sub> están rodeadas de *n* moléculas de CH<sub>4</sub> en el gas natural, por lo que, las interacciones posibles se construyen siguiendo esta restricción adicional. Además, para reducir la cantidad de cálculos y simulaciones, las moléculas de N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> se hacen interactuar sobre las regiones de mayor atracción (las optimizaciones de mínima energía) de moléculas de CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub> en el fullereno B<sub>16</sub>N<sub>12</sub> obtenidas de los procesos de adsorción en tendencia previamente descritos. Las concentraciones y cantidad de moléculas de N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> se muestran en la [Tabla 3](#).

*Tabla 3. Concentración de moléculas de N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> que interactúan con el fullereno B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>.*

Concentración de N <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> (%mol)	Cantidad de moléculas de N <sub>2</sub>	Cantidad de moléculas de CH <sub>4</sub>
5% de N <sub>2</sub> 95% de CH <sub>4</sub>	Una molécula de N <sub>2</sub>	19 moléculas de CH <sub>4</sub>
10% de N <sub>2</sub> 90% de CH <sub>4</sub>	Una molécula de N <sub>2</sub>	9 moléculas de CH <sub>4</sub>
15% de N <sub>2</sub> 85% de CH <sub>4</sub>	Una molécula de N <sub>2</sub>	7 moléculas de CH <sub>4</sub>
20% de N <sub>2</sub> 80% de CH <sub>4</sub>	Una molécula de N <sub>2</sub>	4 moléculas de CH <sub>4</sub>
25% de N <sub>2</sub> 75% de CH <sub>4</sub>	Una molécula de N <sub>2</sub>	3 moléculas de CH <sub>4</sub>

#### 6.4 Cálculo de propiedades electrónicas, fisicoquímicas, energías de adsorción y tiempo de recuperación

Cada sistema se construye utilizando ArgusLab y los archivos de salida de Gaussian09 se visualizan en Jmol y Gaussview. Además, se calcula la energía de adsorción utilizando la expresión:

$$E_{ad} = \frac{(E_T[B_{16}N_{12} + nX] - E_T[B_{16}N_{12}] - nE_T[X])}{n}$$

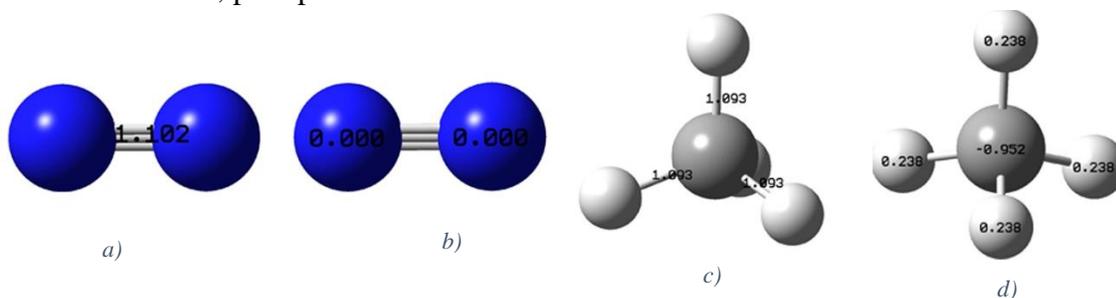
donde *n* es el número de moléculas de N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, X representa a la molécula de N<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub> según sea el caso y *E<sub>T</sub>* es la energía total de sistema fullereno-molécula, fullereno y molécula aislada respectivamente. También se determina el *gap<sub>HOMO-LUMO</sub>*, potencial químico electrónico (*μ*), electronegatividad (*χ*), dureza química (*η*), índice de electrofilicidad (*ω*) y el momento dipolar en cada sistema. Para visualizar la distribución de la densidad electrónica se incluye un análisis de la distribución de cargas, antes y después de proceso de adsorción. Además, se determina el tipo de interacción y orden de enlace para cada caso. Para determinar la estabilidad del sistema, y asegurarnos de que las estructuras son mínimos globales y no locales, se realiza un cálculo de frecuencias vibracionales, obteniendo un espectro de infrarrojo. Por último, se calcula el tiempo de

recuperación del fullereno  $B_{16}N_{12}$  utilizando energía de radiación UV, así como los parámetros termoquímicos ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta G$ ) para cada caso de adsorción.

## 7. Resultados y discusión

### 7.1 Estructura y propiedades electrónicas de la molécula de $N_2$ , $CH_4$ y el fullereno $B_{16}N_{12}$

El análisis de las moléculas de  $N_2$ ,  $CH_4$  y el fullereno  $B_{16}N_{12}$ , se realiza para evaluar el cambio estructural y de la distribución de cargas atómicas, antes y después de la adsorción de los gases. En la [Figura 4a](#) y [4b](#) se muestra que la distancia de enlace entre los átomos de nitrógeno es de 1.10 Å y las cargas son neutras, por lo tanto, la molécula carece de momento dipolar. Por otra parte, las [Figura 4c](#) y [4d](#), indican que la distancia de enlace C-H es de 1.093 Å y las cargas de los átomos de hidrógeno son de 0.238 |e| y de -0.952 |e| para el átomo de carbono. A pesar de que los enlaces C-H presentan polaridad por la distinta electronegatividad, la molécula de metano por su estructura tetraédrica anula el momento dipolar de cada enlace y la molécula carece de esta propiedad. Esto se comprueba en la [Figura 4d](#), al sumar las cargas de los átomos de hidrógeno se iguala la carga del átomo de carbono, pero positiva.



*Figura 4. a) Distancia de enlace y b) cargas atómicas de la molécula de nitrógeno. c) Distancia del enlace C-H y d) cargas de atómicas de la molécula de metano.*

Las distancias del enlace B-B en el fullereno  $B_{16}N_{12}$  tienen una variación máxima de 0.12 Å debido a que se encuentran ubicados en anillos de distintas composiciones, además de que cada átomo de boro se encuentra enlazado a otros átomos distintos. Los enlaces homonucleares B-B, tienen una distancia mínima de 1.649 Å y máxima de 1.768 Å. El anillo de composición  $B_2N_3$ , correspondiente al pentágono 4, contiene los dos enlaces homonucleares N-N del fullereno con distancia de enlace de 1.433 Å y 1.473 Å. Los enlaces heteronucleares B-N distribuidos por todos los anillos del fullereno mantienen una distancia de enlace casi constante, presentando una variación máxima de 0.068 Å. Estas distancias van de 1.422 Å hasta 1.49 Å, debido a los efectos que presentan los enlaces homonucleares cercanos al enlace B-N.

El análisis de la distribución de cargas del fullereno aplicando la teoría NBO (Natural Bond Orbital) [61] se representa en la Figura 5a, donde las cargas atómicas están en el intervalo de -1.186 a 1.189 |e|, siendo los átomos de nitrógeno los que adquieren cargas negativas y los átomos de boro tienen cargas positivas, con excepción de los átomos del enlace homonuclear B-B, mostrado en la Figura 5a, que tienen una carga cercana a cero, lo que se puede interpretar como una transferencia de carga de sus átomos vecinos. En la Figura 5b se representa la distribución de cargas atómicas mediante una escala de colores que van desde el color rojo (átomos con carga negativa) al verde (átomos con carga positiva).

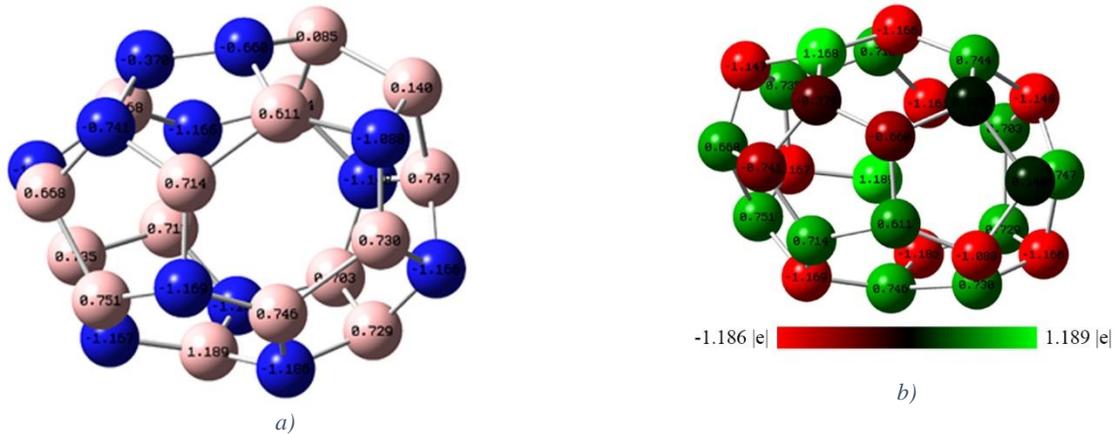


Figura 5. Distribución de cargas aplicando la teoría NBO. a) Cargas para cada átomo del fullereno y b) representación por escala de colores, el color rojo indica una carga negativa y el color verde una positiva.

La carga aniónica global del fullereno B<sub>16</sub>N<sub>12</sub> genera un sistema de capa abierta y densidades de espín-up ( $\rho_{\uparrow}$  o  $\alpha$ ), y espín-down ( $\rho_{\downarrow}$  o  $\beta$ ). Las ecuaciones para calcular las propiedades electrónicas se deben de ajustar para los sistemas de capa abierta para considerar las energías HOMO y LUMO para el espín  $\alpha$  y  $\beta$ . En 1988 Galván et al. publicaron una investigación donde extendían las ecuaciones DFT para calcular propiedades de reactividad química de moléculas polarizadas [62], la ecuación que obtiene el potencial químico electrónico basada en las energías HOMO y LUMO de sistemas de capa abierta es la siguiente:

$$\mu_{prom} = \frac{1}{2} \left( \frac{E_{LUMO\uparrow} + E_{LUMO\downarrow}}{2} + \frac{E_{HOMO\uparrow} + E_{HOMO\downarrow}}{2} \right)$$

donde  $E_{LUMO\uparrow}$  y  $E_{LUMO\downarrow}$  es la energía del orbital LUMO con espín-up y down respectivamente,  $E_{HOMO\uparrow}$  y  $E_{HOMO\downarrow}$  es la energía del orbital HOMO con espín-up y down respectivamente y  $\mu_{prom}$  es el potencial químico electrónico promedio. Por otra parte, la dureza química se calcula utilizando la ecuación:

$$\eta_{prom} = \frac{1}{2} \left( \frac{E_{LUMO\uparrow} + E_{LUMO\downarrow}}{2} - \frac{E_{HOMO\uparrow} + E_{HOMO\downarrow}}{2} \right)$$

donde se utilizan las energías promedio de los orbitales HOMO y LUMO.

Las investigaciones de nanoestructuras de capa abierta como adsorbentes reportan el  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$  para el espín up y down, sin embargo, también se presenta como un promedio de ambas energías. Las ecuaciones tomadas en cuenta para este trabajo son:

$$\Delta E_{HOMO-LUMO\uparrow} = E_{LUMO\uparrow} - E_{HOMO\uparrow}$$

$$\Delta E_{HOMO-LUMO\downarrow} = E_{LUMO\downarrow} - E_{HOMO\downarrow}$$

y también se calcula el  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$  promedio:

$$\Delta E_{HOMO-LUMO_{prom}} = \frac{\Delta E_{HOMO-LUMO\uparrow} + \Delta E_{HOMO-LUMO\downarrow}}{2}$$

Los valores de las energías HOMO y LUMO se muestran en la [Tabla 4](#) para el espín up y down. El  $\Delta E_{HOMO-LUMO_{prom}}$  obtenido para el fullereno B<sub>16</sub>N<sub>12</sub> es de 1.076 eV y en un concepto solidista, el fullereno se comporta como un semiconductor, sin embargo, para los objetivos de esta investigación, esta propiedad se toma como un parámetro de estabilidad química. Cuando la diferencia de energías entre los orbitales HOMO y LUMO es baja, es muy probable que exista una reacción química con otra molécula, ya que no existe una barrera energética que impida el intercambio de electrones [63]. El valor obtenido del  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$  es comparable con otros fullerenos utilizados para la adsorción de metano y de nitrógeno, por ejemplo, el  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$  obtenido aplicando cálculos ab initio para el fullereno B<sub>80</sub> fue de 1.006 eV [64], muy similar al B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>, sin embargo no mostró buenos resultados para la captura de metano o de nitrógeno porque se presentaron energías bajas de adsorción [65]. Dentro de los fullerenos más estudiados es el de composición B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, el cual se reportó con un valor de  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$  de 6.73 eV [66]. Esta propiedad produjo energías bajas de adsorción de -0.03 eV y de -0.01 eV para una molécula de N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> respectivamente [67]. A partir de esto se busca que las nanoestructuras tengan un  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$  bajo para obtener energías de adsorción dentro del intervalo de la quimisorción. Los fullerenos de nitruro de boro con carga aniónica se han estudiado para la adsorción de pequeñas moléculas debido a que reducen la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO, como es el caso del fullereno B<sub>36</sub>N<sub>36</sub>, que al adquirir una carga aniónica (Q= -1 |e|), adsorbe moléculas de nitrógeno con mayor facilidad [68]. Las isosuperficies de los orbitales HOMO y LUMO se observan en la [Figura 6](#), donde se encontró una tendencia en el orbital de la frontera HOMO formado por enlaces  $\pi - \pi$  en los átomos de boro alrededor de toda la superficie del fullereno. Por otro lado, los orbitales LUMO son generados por una combinación de enlaces  $\pi - \pi$  y antienlaces  $\sigma$  mostrados en las superficies [4].

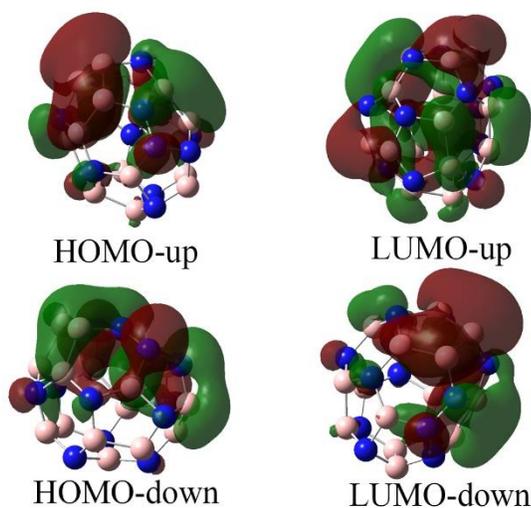


Figura 6. Isosuperficies de los orbitales HOMO y LUMO.

El potencial químico electrónico del fullereno fue de  $-6.78$  eV, lo que indica una gran estabilidad de la nanoestructura porque no tiende a disociarse en los átomos que lo conforman. Este resultado no tiene una amplia variación con el obtenido por Rodríguez Juárez et al. donde utilizaron el mismo funcional aplicado en este trabajo, pero con el conjunto de base 6-311G(d,p). El valor que registraron fue de  $-6.46$  eV, siendo de las estructuras más estables que estudiaron [4]. El fullereno  $B_{16}N_{12}$  aniónico resulta ser más estable que el nanocluster de composición  $Mg_{17}$  con carga aniónica ( $Q = -1 |e|$ ), utilizado para adsorber nitrógeno, donde el potencial químico es de  $-0.55$  eV [52], el cual por su inestabilidad resulta ser un mal retenedor de moléculas de nitrógeno. Por otra parte, dentro de la DFT conceptual, los valores altos del potencial químico indican que las moléculas son buenas aceptores de electrones cuando se lleva a cabo una reacción [48], este hecho es interesante ya que el par de electrones libres de la molécula de nitrógeno puede ser compartido con el fullereno y formar un enlace covalente.

El fullereno  $B_{16}N_{12}$  actúa como un ácido blando de Lewis [69] frente a las moléculas de nitrógeno y metano debido a su bajo valor de dureza, y por lo tanto, tiene un alto valor de blandura; es importante aclarar que la blandura química es el recíproco de la dureza química,  $S = \frac{1}{\eta}$ . Además, presenta una polaridad relativamente alta de 4.06 Debyes y energías del orbital HOMO mayores que las LUMO, lo que le da la característica de ser una molécula blando químicamente [70].

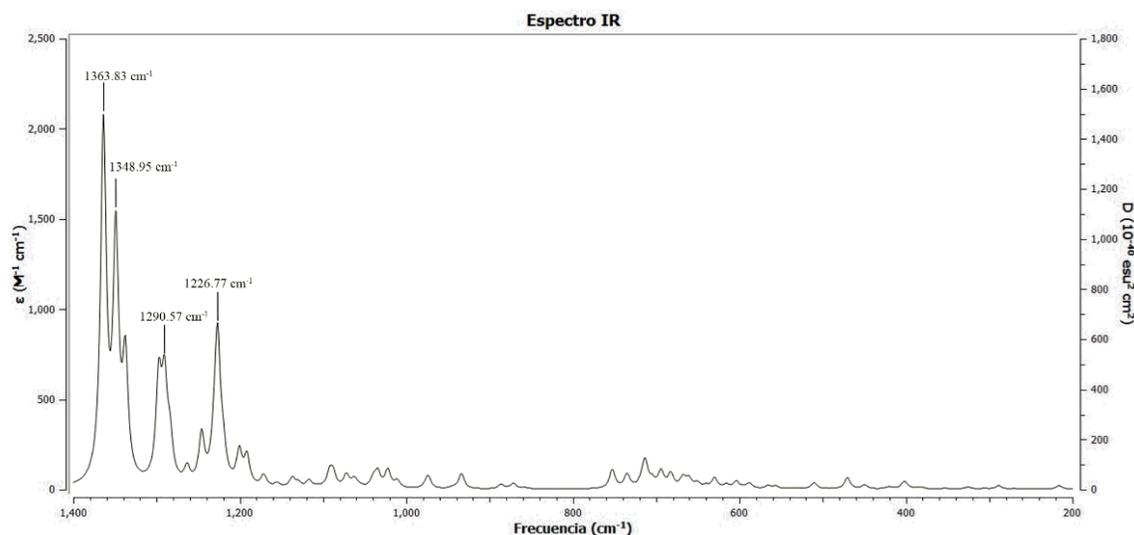
El índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) es una herramienta para el estudio de la reactividad de moléculas que participan en reacciones [71]. La investigación de Domingo et al. permitió establecer una escala para predecir el comportamiento electrófilo de las moléculas [72]. A partir de esto, el valor del índice de electrofilicidad del fullereno es de 42.56 eV, lo que lo convierte en un electrófilo fuerte y se verá atraído a moléculas que son ricas en electrones. Este hecho aumenta las posibilidades de la formación de enlaces con la molécula de nitrógeno, ya que tiene un par de electrones libres.

Por otro lado, el análisis vibracional del fullereno  $B_{16}N_{12}$  no mostró frecuencias imaginarias, asegurando que la estructura obtenida es de mínima energía y no un estado de transición. Además, se obtiene el espectro infrarrojo (IR) característico del fullereno, como lo muestra la [Figura 7](#), observando que las principales señales de vibración se localizan en  $1226.77\text{ cm}^{-1}$ ,  $1290.57\text{ cm}^{-1}$ ,  $1348.95\text{ cm}^{-1}$  y  $1363.83\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al movimiento de estiramiento (stretching) simétrico de los enlaces B-N.

*Tabla 4. Propiedades electrónicas de fullereno utilizados en el proceso de adsorción.  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ , potencial químico electrónico ( $\mu$ ), dureza química ( $\eta$ ), índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) y electronegatividad ( $\chi$ ) en eV y momento dipolar ( $\rho$ ) en Debyes.*

Fullereno	HOMO	LUMO	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$	$\rho$	$\mu$	$\eta$	$\omega$	$\chi$
$B_{16}N_{12}$	-6.79 ↑	-5.70 ↑	1.09 ↑	4.06	-6.78	0.54	42.56	6.78
	-7.86 ↓	-6.79 ↓	1.07 ↓					
			1.08 <sub>prom</sub>					
$B_{16}N_{12}$ [26]*	NR	NR	1.11 ↑	4.34	-6.46	NR	NR	6.46
			0.97 ↓					
			1.04 <sub>prom</sub>					
$Mg_{17}$ [45]**	-1.6833 ↑	0.6158 ↑	2.2991 ↑	NR	-0.55	1.19	0.12	0.55
	-1.8071 ↓	0.6596 ↓	2.4667 ↓					
			2.3829 <sub>prom</sub>					

\* Al nivel de teoría HSEh1PBE/6-311G(d,p). \*\*Al nivel teoría CAM-B3LYP/6-311+G(d).

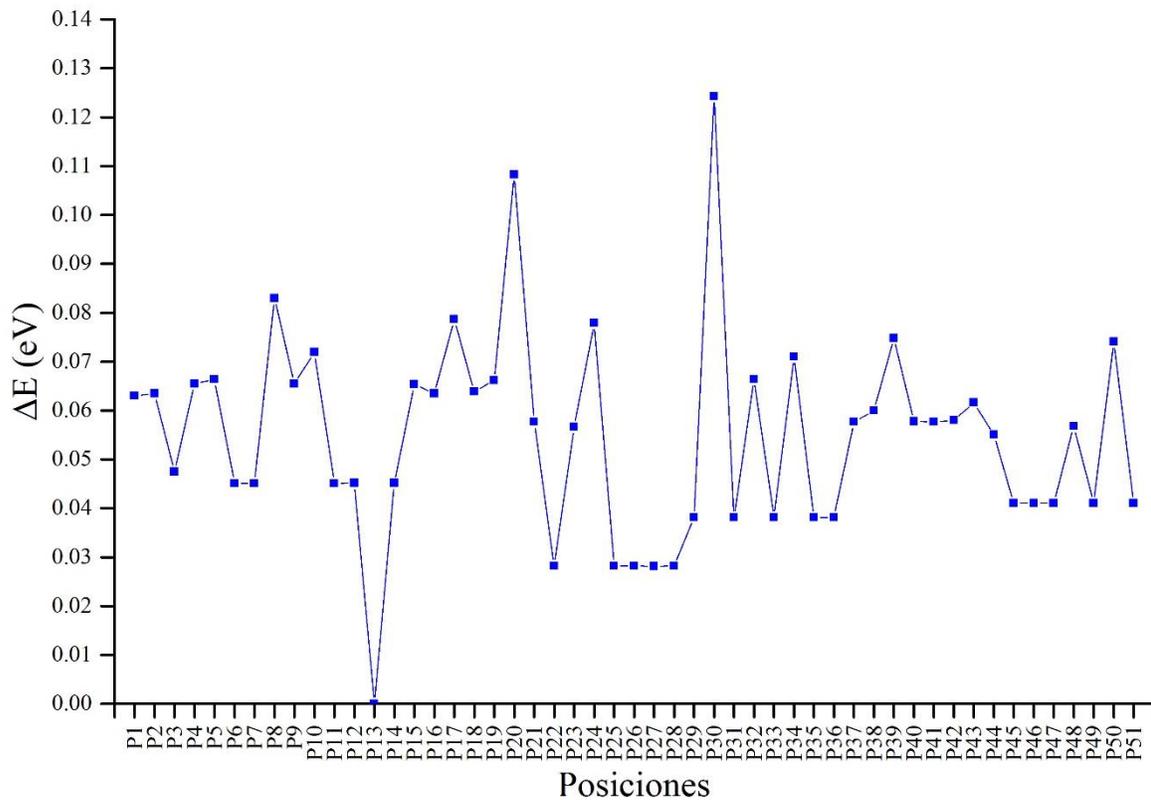


*Figura 7. Espectro vibracional de infrarrojo (IR) del fullereno  $B_{16}N_{12}$ .*

## 7.2 Adsorción de una molécula de nitrógeno ( $B_{16}N_{12}-N_2$ )

### 7.2.1 Análisis estructural

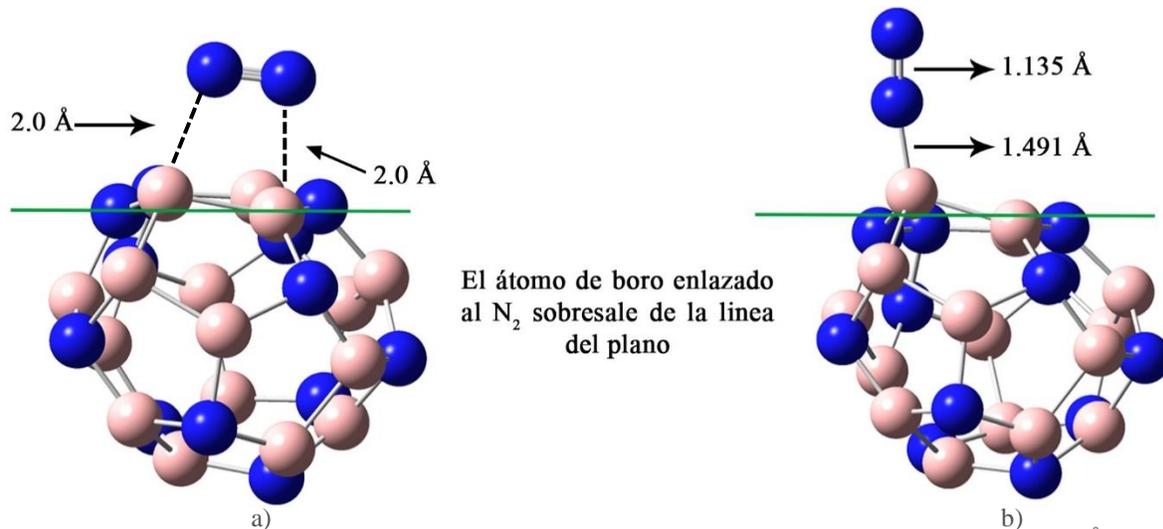
El fullereno  $B_{16}N_{12}$  no es simétrico, por lo que la interacción de la molécula de  $N_2$  es diferente en cualquier punto de la superficie de este. A partir de las restricciones 1 y 2 establecidas previamente, se construyeron un total de 51 posibles interacciones de la molécula de nitrógeno con el fullereno, las cuales se optimizaron geoméricamente para encontrar la estructura de mínima energía. En la [Gráfica 1](#) se muestra una curva con la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) de las estructuras optimizadas, donde la estructura P13 corresponde al sistema más probable debido a que tiene una  $\Delta E$  de 0.03



*Gráfica 1.* Curva de  $\Delta E$  de las 51 estructuras construidas optimizadas geoméricamente. eV de energía a la siguiente estructura optimizada de mínima energía.

En la posición P13 la molécula de nitrógeno estaba colocada inicialmente sobre el fullereno en forma horizontal en el enlace B-B que comparten el hexágono 3 y el pentágono 10 con una distancia de  $2.0 \text{ \AA}$  entre el átomo de boro y nitrógeno, como se observa en la [Figura 8a](#). Finalizada la optimización geométrica, la molécula de nitrógeno formó un enlace químico con un átomo de boro con distancia de  $1.491 \text{ \AA}$ , rompiendo el triple enlace N-N y formando un doble enlace de distancia de  $1.135 \text{ \AA}$ . La formación del nuevo enlace lleva a un cambio en la estructura del fullereno alrededor de la región donde la molécula de  $N_2$  interactúa con este, como se observa en la [Figura 8b](#). Este

cambio se observa mejor trazando una línea horizontal sobre el hexágono 3 del fullereno, donde el átomo de boro que formó el enlace con el  $N_2$  sobresale del fullereno.



*Figura 8. a) Posición 13 inicial de la molécula de  $N_2$  sobre el fullereno  $B_{16}N_{12}$  con distancia de 2.0 Å a los átomos de boro. b) Optimización geométrica de la posición 13. La línea verde muestra el cambio estructural sobre la región de interacción fullereno- $N_2$ .*

Para medir la estabilidad del enlace formado entre la molécula de  $N_2$  y el fullereno se utiliza el software Multiwfn versión 3.7 [45] para calcular el orden de enlace de Mayer [73] y Wiberg [74]. Realizando el cálculo del orden de enlace de Mayer se obtiene que entre el átomo de boro, en el cual se forma el enlace con el átomo de nitrógeno de la molécula  $N_2$ , hay un orden de 0.6535. Este valor alejado de la unidad indica que el enlace formado es del tipo covalente polar, donde los electrones no se distribuyen de forma equitativa sobre los átomos que participan en el enlace, por lo que se forman cargas parciales negativas y positivas [75]. Por otro lado, el orden de enlace de Wiberg de 1.0347 indica la formación de un enlace simple y más estable en comparación con lo obtenido con la ecuación de Mayer, coincidiendo con la imagen que proporciona el visualizador GaussView.

### 7.2.2 Propiedades electrónicas

El cálculo de la distribución de cargas con la teoría NBO después del proceso de adsorción, que se ilustra en la Figura 9, nos demuestra que existe una transferencia de carga dirigida al átomo de boro y nitrógeno del fullereno y molécula de  $N_2$  enlazadas respectivamente debido al cambio de carga, que pasa a ser de positiva a negativa. Se observa que los átomos de boro alrededor del enlace formado adquieren una mayor carga positiva después de la formación del enlace, por lo que pierden densidad electrónica. Por otro lado, al analizar los átomos de nitrógeno en el fullereno, podemos deducir que no hubo un cambio significativo en su carga atómica y no pierden densidad de electrones. Es así como la transferencia de carga se produce debido a la pérdida de densidad electrónica de los átomos de boro cercanos al enlace formado y no por los átomos de nitrógeno, tal como se muestra en la Figura 9. Además, entre los dos átomos de nitrógeno en la molécula de  $N_2$ ,

el que forma el enlace con el fullereno recibe mayor densidad electrónica con una diferencia de  $0.032|e|$  con respecto al átomo no enlazado al fullereno.

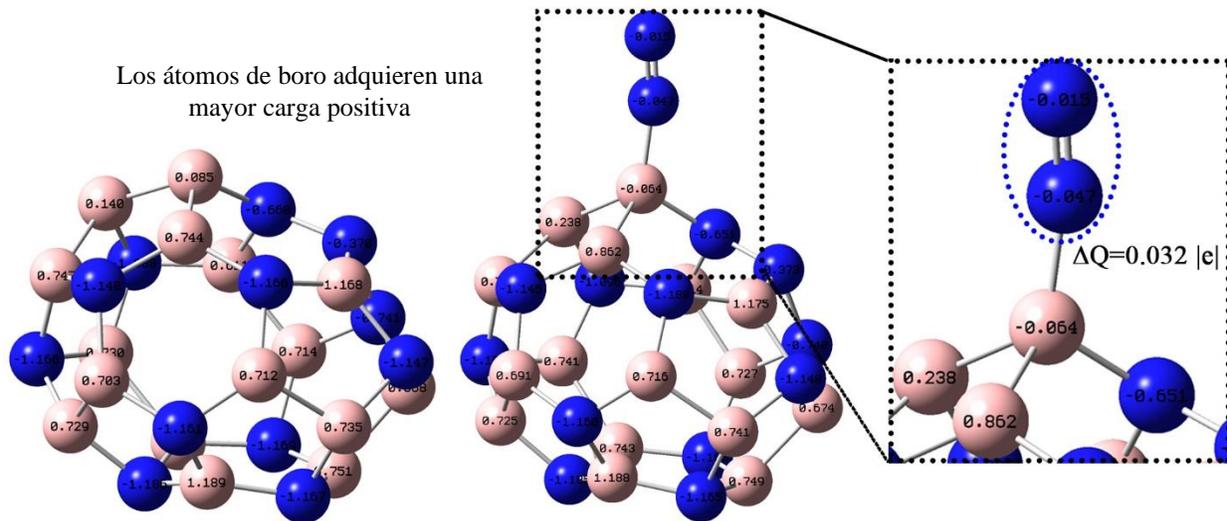
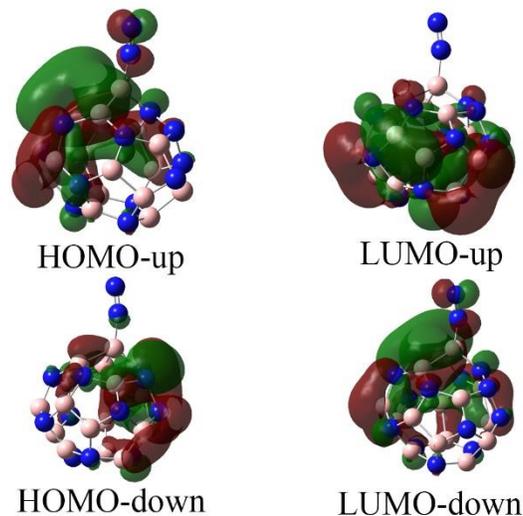


Figura 9. Cambio en la distribución de cargas con la teoría NBO después del proceso de adsorción.

El cambio en la densidad electrónica y la formación del enlace con la molécula de N<sub>2</sub> disminuyó el momento dipolar de 4.06 a 3.76 D con respecto al fullereno, ocasionado por una mejor distribución de electrones en el sistema, además de indicar una transferencia de carga desde el fullereno a la molécula de N<sub>2</sub> [76]. Por otra parte, uno de los parámetros de reactividad es el potencial químico electrónico promedio ( $\mu_{prom}$ ), el cual es de -6.34 eV, tan solo 0.44 eV mayor que el fullereno puro. El bajo cambio en el potencial químico crea una alta estabilidad del sistema formado, sin embargo también indica que el sistema se comportará como un fuerte aceptor de electrones [77] por el alto valor de la electronegatividad,  $\chi = 6.34 \text{ eV}$ , lo que abre la posibilidad de formar enlaces con otras moléculas de nitrógeno. El cálculo de la dureza química promedio ( $\eta_{prom}$ ) resultó con valor de 0.49 eV, comportándose principalmente como un sistema blando por su valor de 2.02 eV en esta propiedad. Este valor genera una mayor viabilidad del sistema a intercambiar densidad electrónica con otras moléculas de nitrógeno [70], permitiéndole adsorber mayor cantidad de este gas. Enfocándonos en el valor del  $gap_{HOMO-LUMO_{prom}}$ , obtenemos un valor de 0.98 eV, representando un cambio del 10.20% respecto al fullereno B<sub>16</sub>N<sub>12</sub> puro. El bajo cambio en el  $gap_{HOMO-LUMO_{prom}}$  descarta al fullereno B<sub>16</sub>N<sub>12</sub> con carga aniónica como un sensor molecular [78], pero lo coloca en un excelente material para adsorber moléculas de N<sub>2</sub> debido a que la barrera energética para que los electrones pasen del orbital molecular HOMO al LUMO es relativamente pequeña y permite la formación de enlaces con otras moléculas. La Figura 10 se observa que los orbitales HOMO se localizan principalmente sobre los enlaces B-B y N-N del fullereno, mientras que los orbitales LUMO se posicionan sobre los enlaces B-N.



*Figura 10. Isosuperficies de los orbitales HOMO y LUMO up y down del sistema  $B_{16}N_{12}-N_2$ .*

El índice de electrofilicidad,  $\omega$ , es de 40.86 eV a causa del alto valor del potencial químico y un bajo valor en la dureza química, permitiendo adquirir densidad electrónica cuando interactúa con otras moléculas [79]. Los parámetros de reactividad indican que aún después de adsorber una molécula de  $N_2$ , el fullereno  $B_{16}N_{12}$  tiene la capacidad de interactuar y formar enlaces con otras moléculas de este gas.

### 7.2.3 Análisis vibracional

La estabilidad de la estructura también se confirma con el cálculo vibracional donde la presencia de vibraciones a frecuencias imaginarias se encuentra ausente, indicando que el sistema de mínima energía,  $B_{16}N_{12}-N_2$ , es un mínimo global y no local. El espectro vibracional, que se observa en la [Figura 11](#), presenta una señal de gran intensidad en  $2084.22\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al movimiento de stretching de la molécula de  $N_2$  enlazada, mientras que las señales características del fullereno presentan un ligero corrimiento a la izquierda por la interacción con  $N_2$ , sin embargo, las señales en  $1226.77\text{ cm}^{-1}$ ,  $1290.57\text{ cm}^{-1}$ ,  $1348.95\text{ cm}^{-1}$  y  $1363.83\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al movimiento de stretching simétrico de los enlaces B-N. Aunque la molécula  $N_2$  no interactúa en absoluto con la radiación IR porque es una molécula que no tiene un momento dipolar, aquí el fullereno induce este momento dipolar que activa el enlace N-N en el área IR [67].

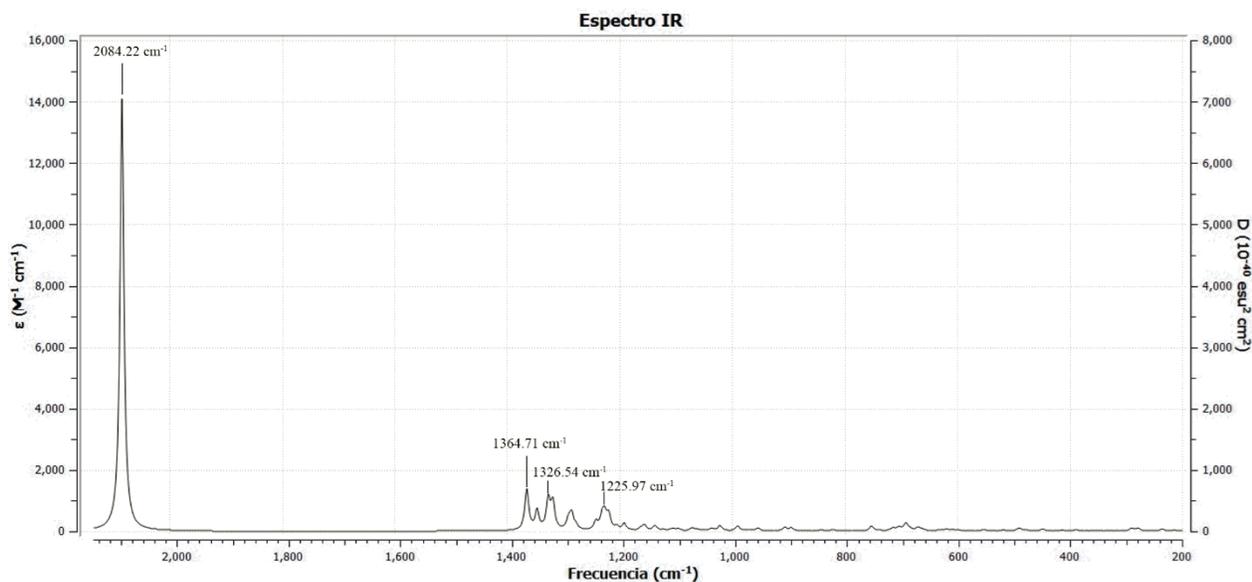


Figura 11. Espectro vibracional del sistema B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-N<sub>2</sub>

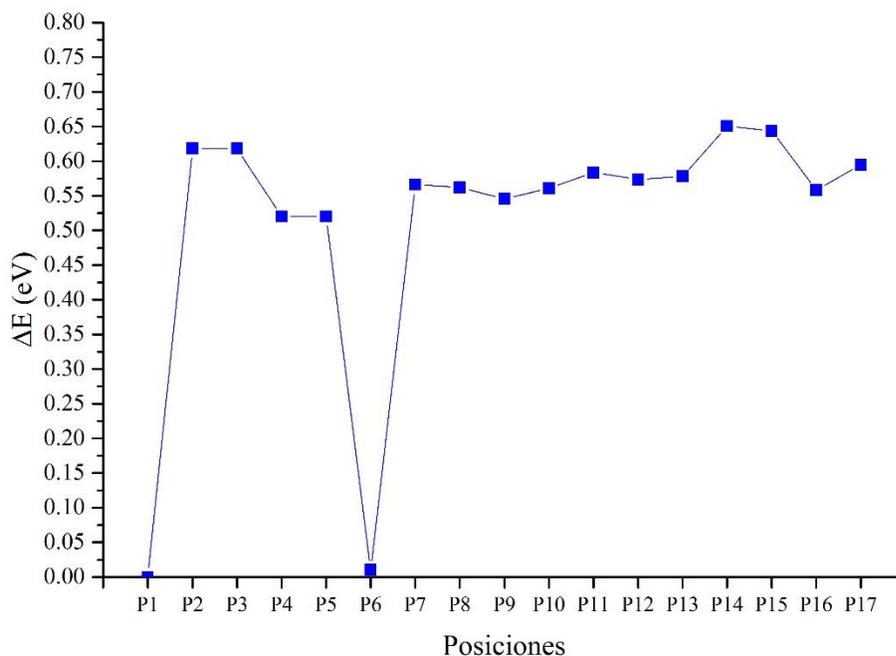
### 7.3 Adsorción en tendencia de 5, 10, 15 y 30 moléculas de N<sub>2</sub>

#### 7.3.1 Análisis estructural

##### 7.3.1.1 Adsorción de 5 moléculas de N<sub>2</sub> (B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-5N<sub>2</sub>)

La adsorción de cinco moléculas de N<sub>2</sub> se realiza a partir de agregar cuatro moléculas de nitrógeno a la estructura de mínima de energía, mencionada en el apartado 7.2.1. Estas moléculas añadidas se colocaron a una distancia de 2.0 Å del átomo o átomos sobre los que se encontraban y se tomaron en cuenta todas las posibles interacciones sobre el fullereno siguiendo las restricciones 1 y 2. Como resultado se construyeron 17 posiciones diferentes y las diferencias de energía de la optimización geométrica se registran en la [Gráfica 2](#). La estructura P1 obtuvo la mínima energía de las 17 optimizadas, por lo que sólo nos basamos en analizar este resultado, debido a que es la interacción más probable. En la [Figura 12a](#) se muestra la construcción inicial de la posición P1, donde las moléculas estaban colocadas en forma horizontal sobre los enlaces N11-N12, B9-N7, B6-N22 y B25-B23 del fullereno, es decir, alrededor de la molécula de N<sub>2</sub> enlazada. La [Figura 12b](#) presenta la optimización geométrica de la estructura P1, donde se observa la formación de un nuevo enlace con una molécula de N<sub>2</sub> denominada como M2, con distancia de 1.455 Å. Sin embargo, el enlace entre la molécula M1 y el fullereno aumenta a 1.542 Å por causa del nuevo enlace que repele a la molécula M1 encontrada cerca de ella.

En la molécula de nitrógeno M2 se mantiene el triple enlace, dando a indicar que el enlace con el fullereno es del tipo covalente de coordinación, donde el átomo de nitrógeno usa el par de electrones desapareados para interactuar con el fullereno.



Gráfica 2. Curva de  $\Delta E$  de las 17 estructuras construidas optimizadas geométricamente.

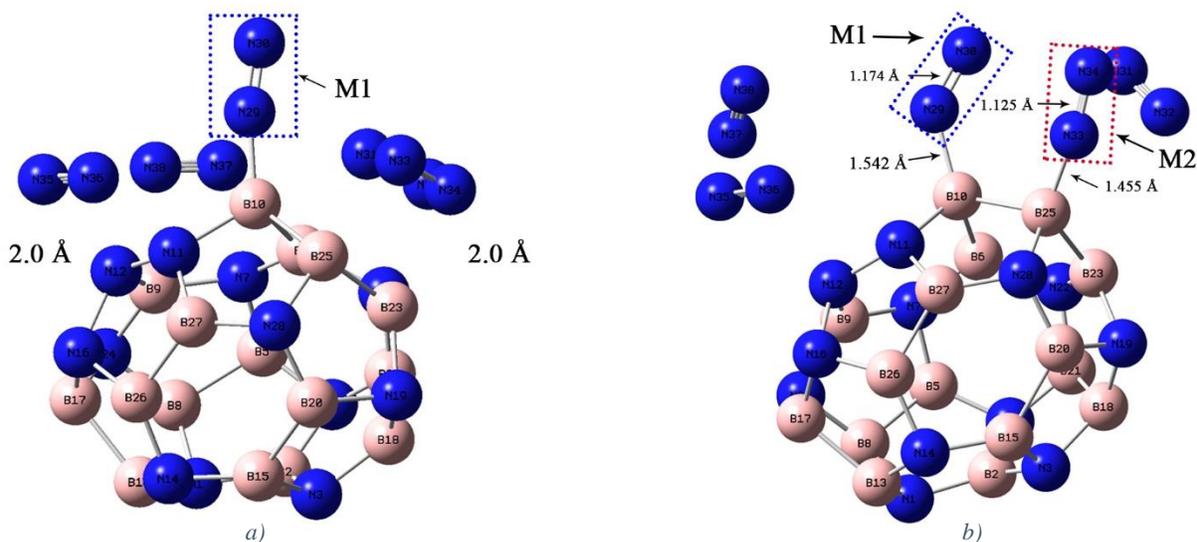


Figura 12. a) Posición 1 (P1) previo a la optimización geométrica. b) Estructura P1 después de la optimización geométrica. M1 representa la molécula enlazada en el proceso de adsorción de una molécula y M2 representa la formación del nuevo enlace con la molécula de  $N_2$

Aplicando el cálculo de Mayer obtenemos que el enlace entre M2 y el fullereno  $B_{16}N_{12}$  tiene un orden de enlace de 0.7160, aproximado al orden de un enlace simple con polarización, es decir, la densidad de electrones se concentra mayormente en uno sólo de los átomos enlazados [75]. Por otro lado, el orden de enlace de Wiberg es de 1.1054, confirmando la formación del enlace simple con el fullereno. El enlace entre el átomo  $N_{33}$  y  $N_{34}$  (molécula M2) tiene un orden de 2.3135 y 2.8781 en la teoría de Mayer y Wiberg respectivamente. Es importante mencionar que el orden de

enlace de Mayer es una generalización de la teoría de Wiberg que en un principio se definió originalmente para funciones de onda semiempíricas de capa cerrada porque se asume la condición ortonormal de las funciones de base, sin embargo, las funciones de base utilizadas en el cálculo ab-initio obviamente no son un conjunto ortonormal y por lo tanto no se aplicaba en cálculos ab-initio [74]. Pero si las funciones base utilizadas en los cálculos ab-initio se ortogonalizan primero mediante la ortogonalización de Löwdin [80] se podrá calcular Wiberg. Además, se ha demostrado que el orden de enlace de Mayer es sensible a los valores propios de la matriz de densidad y, por lo tanto, puede generar resultados muy diferentes para los cálculos de DFT [81]. Es de esta forma como surge la gran diferencia entre los valores de orden de enlace, sin embargo sólo se toma en cuenta el valor de 2.8781 y con esto la molécula mantiene su triple enlace.

Las moléculas no enlazadas se encuentran a una distancia entre 3.199 a 3.382 Å al átomo más cercano del fullereno, presentando un enlace físico con la superficie del fullereno. Para evaluar esa fuerza física se obtiene el índice de interacciones no covalentes (NCI), el cual es un índice de visualización basado en el cálculo de la densidad electrónica ( $\rho$ ) y sus correspondientes derivadas a través del gradiente de la densidad reducida ( $s$ ) [82]. La representación visual se forma a través de la isosuperficie del gradiente de densidad reducida coloreado según la escala de -0.05 a 0.05 ya que encierra la región de interés de la interacción no covalente [82], como se observa en la Figura 13. El cálculo del NCI se realiza con el software Multiwfn versión 3.7 [45] y la visualización se realiza con el software Chemcraft versión 1.8 [83].

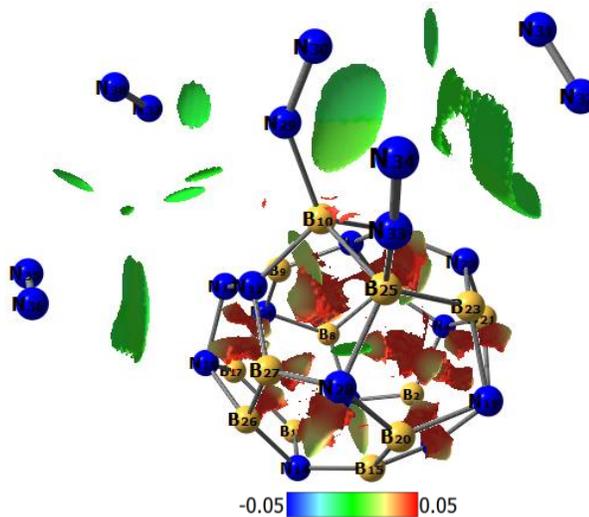


Figura 13. Isosuperficies de las interacciones no covalentes.

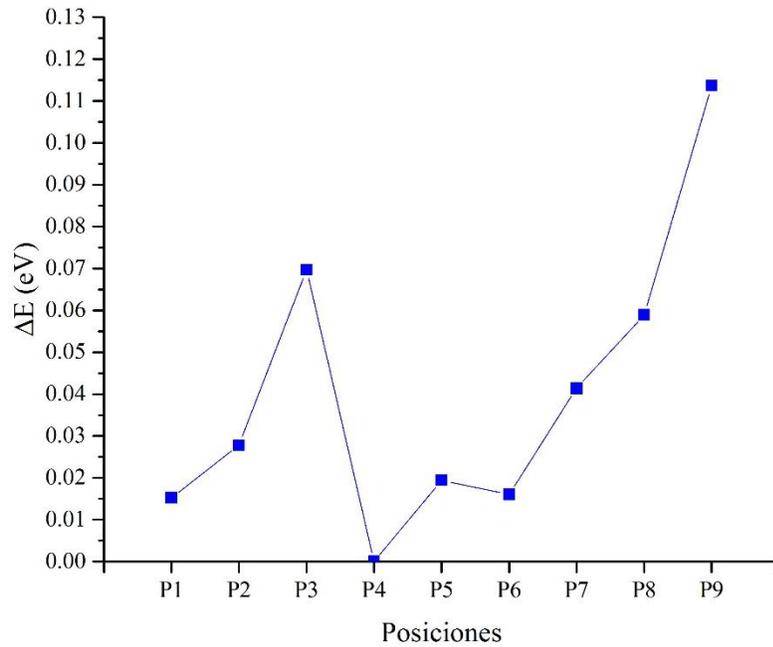
Las isosuperficies de gradiente se colorean de acuerdo al valor de  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ , la interacción de la molécula N36-N35 con el fullereno forma una isosuperficie de color verde indicando un valor cercano a cero relacionado con interacciones de van der Waals muy débiles [84]. Incluso se observa una interacción física entre las dos moléculas enlazadas al fullereno, indicando que, según por el color de la isosuperficie, no existe una repulsión entre ellas.

### 7.3.1.2 Adsorción de 10 moléculas de N<sub>2</sub> (B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-10N<sub>2</sub>)

La adsorción en tendencia continúa agregando cinco moléculas de N<sub>2</sub> a la estructura de mínima energía obtenida en el apartado 7.3.1.1, donde se construyen todas las posibles interacciones con la parte del fullereno que aún no contiene moléculas. Debido a la cantidad de moléculas que se van agregando, sólo se obtienen 9 posibles interacciones y en la [Gráfica 3](#) se registran las energías de las optimizaciones geométricas.

La estructura P4 tiene la mínima energía y por lo tanto es la interacción más probable. En la [Figura 14a](#) se observa la estructura inicial donde las moléculas de N<sub>2</sub> añadidas se colocaron de forma vertical sobre los átomos B6, B20, B23, B27 y el centro del pentágono 3 del fullereno, todas alrededor de las moléculas de nitrógeno previamente enlazadas. Cuando la estructura se optimiza geoméricamente las moléculas de nitrógeno se alejan de la superficie del fullereno y no existe una interacción química con este, tal como se observa en la [Figura 14b](#). La saturación con diez moléculas de N<sub>2</sub> provoca que los enlaces entre la molécula M1 y M2 con el fullereno disminuyan ligeramente con respecto al caso B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-5N<sub>2</sub> debido a una mayor concentración de electrones en esas regiones [85], lo que provoca una interacción más fuerte y por lo tanto una mejor retención de esas moléculas. Cuando la distancia de enlace disminuye, el orden de enlace aumenta debido a una mayor interacción de los electrones entre los átomos [86]. Este hecho se puede confirmar con el cálculo de orden de enlace de Mayer y Wiberg que resulta ser de 0.6621 y de 0.9836 respectivamente para el enlace entre la molécula M1 y el fullereno. En el caso del orden de Mayer existe un aumento, sin embargo, con Wiber disminuye, por lo que para conocer si existe un movimiento de electrones alrededor de ese enlace se aplica un análisis de distribución de carga que veremos más adelante. En el enlace entre la molécula M2 y el fullereno el orden es de 0.7137 y 1.1112 para cálculo con Mayer y Wiber, donde ambos ordenes aumentaron su valor respecto al B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-5N<sub>2</sub>, sin embargo, también se analiza su distribución de carga. La distancia que existe entre las moléculas no enlazadas y la superficie del fullereno es entre 3.28 a 4.05 Å pero la molécula más alejada, mostrada en la [Figura 14b](#), tiene una distancia de 4.33 Å, siendo la primer molécula hasta el momento con la interacción más debil.

El NCI se obtiene para evaluar la naturaleza de estas interacciones débiles y es mostrado en la [Figura 15](#). Las moléculas añadidas resultan en interacciones tipo van der Waals con la superficie del fullereno por la coloración verde de las isosuperficies creadas entre ellas. Sin embargo, la molécula más alejada, N39-N40, que se mencionó previamente, no interactúa con el fullereno, debido a su gran distancia que las separa de este, pero sí presenta una interacción con la molécula M1 enlazada. Esta interacción es del tipo van der Waals, demostrando que las moléculas de N<sub>2</sub> también funcionan como retenedoras de este gas una vez que han formado un enlace químico con el fullereno B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>, aumentando la capacidad de interacción. Además, la molécula N47 y N48 presenta interacción con la molécula M2 y la superficie del fullereno, debido a la forma de la isosuperficie creada.



Gráfica 3. Curva de  $\Delta E$  de las 9 estructuras construidas optimizadas geoméricamente.

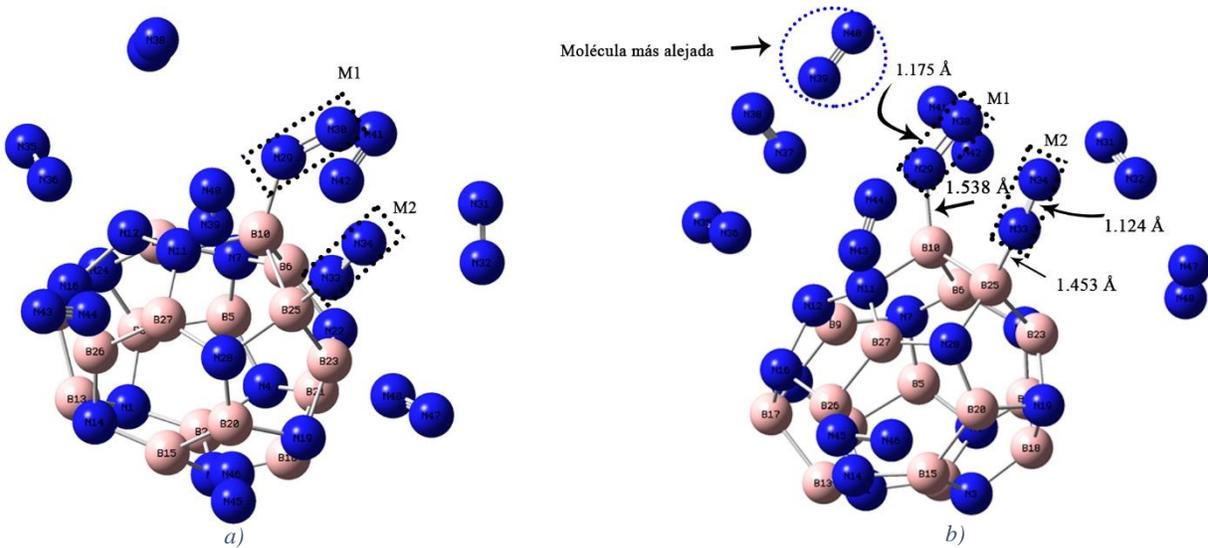


Figura 14. a) Posición P4 previo a la optimización geométrica. b) Estructura P4 después de la optimización geométrica. M1 representa la molécula enlazada en el proceso de adsorción de una molécula y M2 representa la molécula enlazada en el proceso de adsorción de cinco moléculas de  $N_2$ .

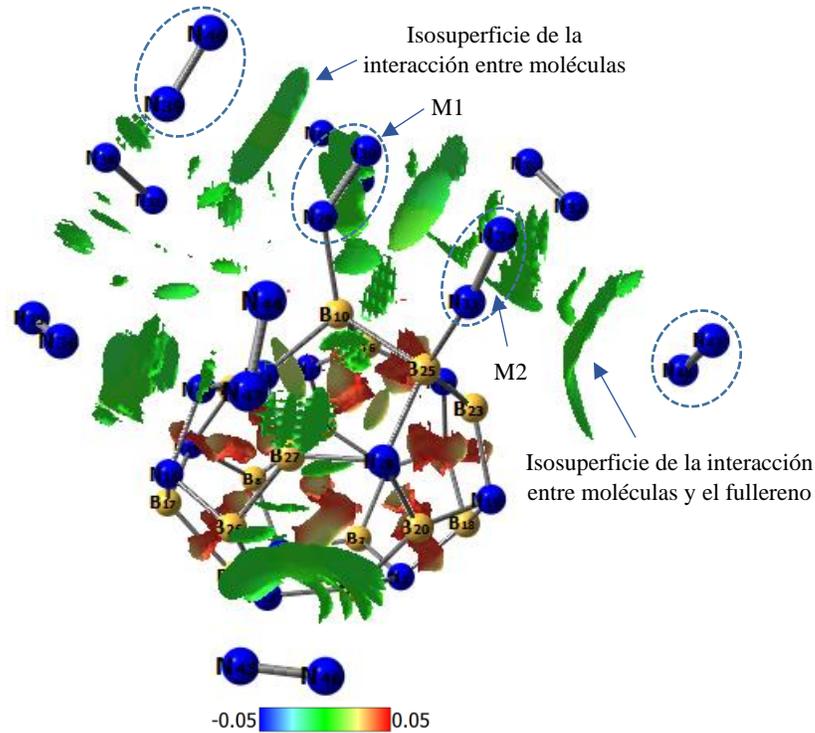
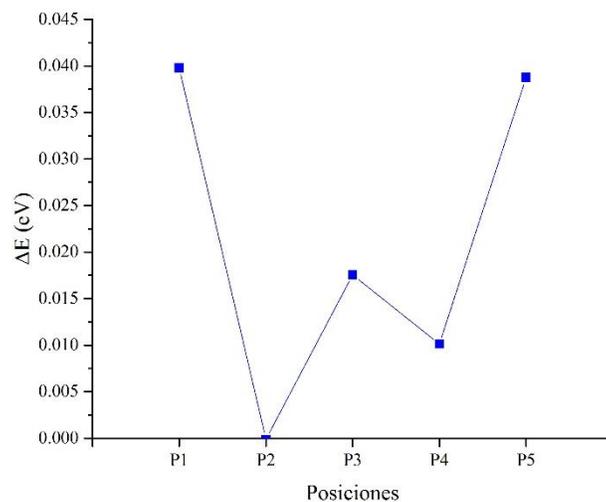


Figura 15. Isosuperficies de las interacciones no covalentes del sistema  $B_{12}N_{12}-10N_2$

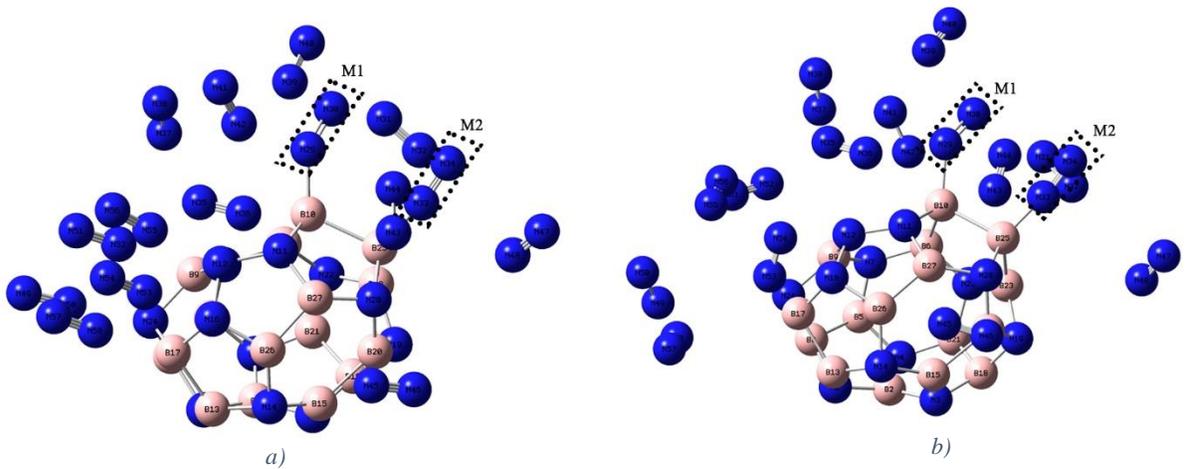
### 7.3.1.3 Adsorción de 15 moléculas de $N_2$ ( $B_{16}N_{12}-15N_2$ )

Agregando cinco moléculas de  $N_2$  al sistema de mínima energía  $B_{16}N_{12}-10N_2$  se construyen cinco posibles interacciones con la superficie que aún no interactúa del fullereno. Analizando la [Gráfica 4](#) se encuentra que la energía de la estructura P2 optimizada geoméricamente es la de mínima energía, resultando como la interacción más probable entre quince moléculas de nitrógeno con el fullereno.



Gráfica 4. Curva de  $\Delta E$  de las 5 estructuras construidas optimizadas geoméricamente.

En la [Figura 16a](#) se muestra la estructura inicial de la posición P2, donde las cinco moléculas de  $N_2$  se colocaron de forma vertical sobre el pentágono 12 del fullereno, el cual tiene una composición de  $B_2N_3$ . La estructura optimizada observada en la [Figura 16b](#) demuestra que las moléculas se alejan del pentágono, dispersándose sobre la superficie del fullereno y no alejándose de ella. A pesar de no presentarse enlaces químicos, el hecho de no alejarse más de 3.80 Å indica que aún puede retener moléculas mediante interacciones físicas, conocida como fisisorción, lo cual se explicará a detalle en los siguientes apartados. Las moléculas se encuentran en un intervalo de 3.35 a 3.40 Å sin influir en la estructura del fullereno, además no modifican las distancias de enlace de las moléculas M1 y M2 con fullereno  $B_{16}N_{12}$ .



*Figura 16. a) Posición P2 previo a la optimización geométrica. b) Estructura P2 después de la optimización geométrica. M1 representa la molécula enlazada en el proceso de adsorción de una molécula y M2 representa la molécula enlazada en el proceso de adsorción de cinco moléculas de  $N_2$ .*

El análisis del NCI demuestra que permanecen interacciones de van der Waals, sin embargo, algunas son más fuertes que otras. Tal es el caso de la molécula N55-N56, la cual tiene una interacción mayor que cualquier otra de las moléculas agregadas, como se observa en la [Figura 17](#). Por otra parte, las moléculas N37-N38, N49-N50 y N57-N58 tienen interacciones más débiles debido a su lejanía con el fullereno, presentando una mayor interacciones entre ellas. Sin embargo, la esta interacción hace posible que permanezcan cercanas o atraídas al fullereno, evitando que se dispersen a una distancia mayor.

#### 7.3.1.4 Adsorción de 30 moléculas de $N_2$ ( $B_{16}N_{12}$ -30 $N_2$ )

Las principales investigaciones de adsorción molecular con cálculos DFT abarcan las interacciones de una sola molécula con una nanoestructura, sin embargo, no se considera el efecto de la saturación de esas moléculas sobre el material. A partir de esto, al sistema  $B_{16}N_{12}$ -15 $N_2$  se le agregaron quince moléculas de  $N_2$  ubicadas de forma horizontal sobre la superficie del fullereno que no contenía moléculas previamente colocadas, tal como se observa en la [Figura 18a](#). La forma vertical no se consideró porque los resultados previos demostraron que al optimizar

geométricamente se posicionaban de forma horizontal, siendo estas estructuras las de mínima energía.

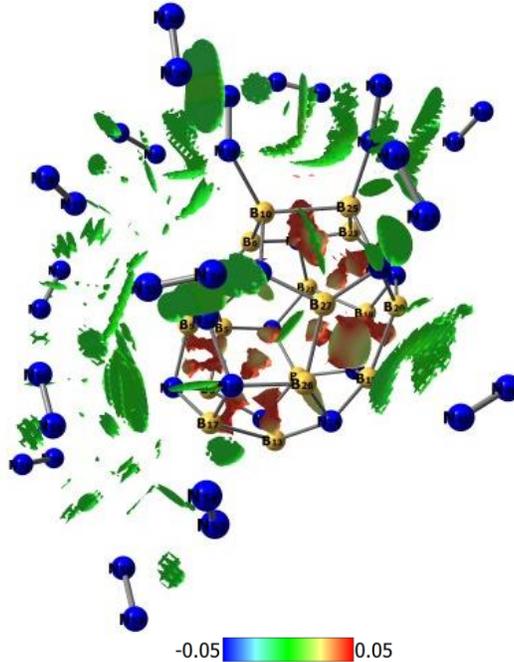


Figura 17. Isosuperficies de interacciones no covalentes del sistema  $B_{16}N_{12}-15N_2$

La optimización geométrica aleja las moléculas añadidas de la superficie del fullereno sin formar enlaces químicos. En la Figura 19 se representan las interacciones no covalentes mediante las isosuperficies, donde se mantiene la interacción tipo van der Waals, observando que todas las moléculas interactúan con el fullereno. La única excepción es la molécula N47-N48, que sólo interactúa con el  $N_2$  enlazado químicamente. La distancia de las moléculas no enlazadas está entre 3.50 a 3.70 Å, considerándose como fisorción, tal como actúa el fullereno  $B_{36}N_{36}$  [68] al retener una sola molécula de  $N_2$  con carga neutra. Finalmente, la saturación no provoca la desorción y por lo tanto el fullereno  $B_{16}N_{12}$  es buen candidato para separar o retener nitrógeno molecular.

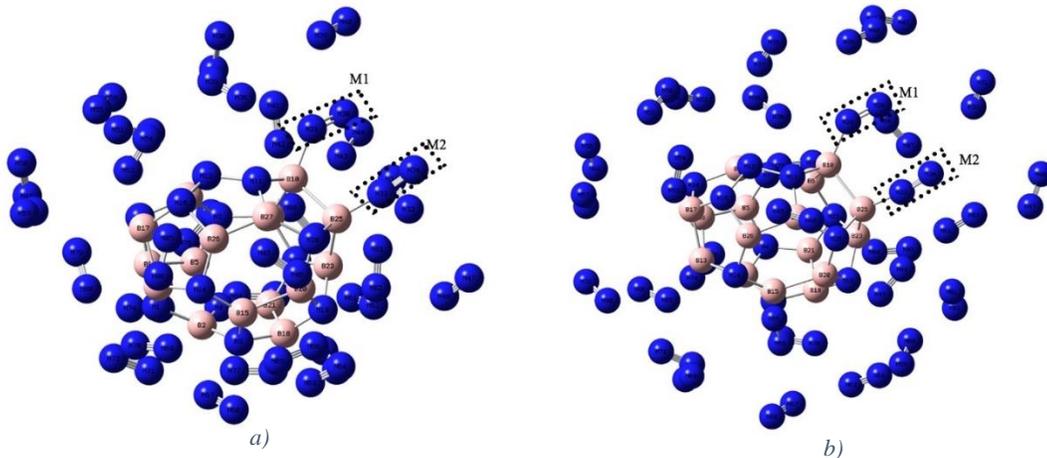


Figura 18. a) Sistema  $B_{16}N_{12}-30N_2$  previo a la optimización geométrica. b) Sistema  $B_{16}N_{12}-30N_2$  después de la optimización geométrica. M1 representa la molécula enlazada en el proceso de adsorción de una molécula y M2 representa la molécula enlazada en el proceso de adsorción de cinco moléculas de  $N_2$ .

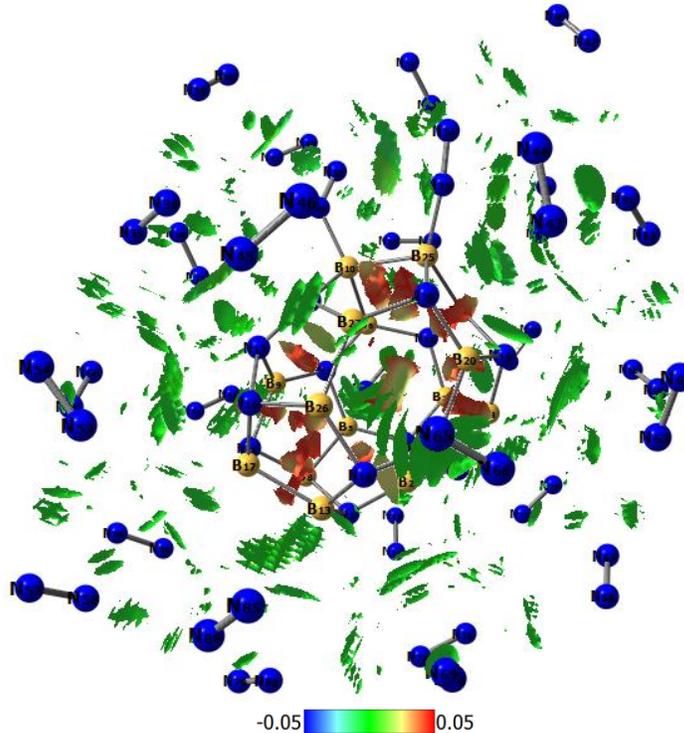


Figura 19. Isosuperficies del índice de interacciones no covalentes en el sistema  $B_{16}N_{12}-30N_2$ .

### 7.3.2 Propiedades electrónicas de la adsorción en tendencia de 5, 10, 15 y 30 moléculas de nitrógeno

El análisis de la distribución de cargas NBO del sistema  $B_{16}N_{12}-5N_2$  se compara con el del sistema  $B_{16}N_{12}-N_2$  para ver el cambio de cargas atómicas alrededor de la zona donde interactúa el  $N_2$ . En la Figura 20 se observa que los átomos de nitrógeno de la molécula M1 adquieren una mayor carga negativa, con una diferencia de  $0.133 |e|$  entre ellos. Esto se explica analizando el átomo de boro al que se encuentra enlazada la molécula M1, que ahora tiene una carga de  $0.175 |e|$ , representando un gran cambio del 273% respecto a su valor en el sistema  $B_{16}N_{12}-N_2$  indicando una carga más positiva debido a la pérdida de densidad electrónica que es transferida a la molécula M1, razón por la que esta ahora es negativa. Por otro lado, los átomos de la molécula M2 tienen cargas de  $-0.009 |e|$  (átomo enlazado al fullereno) y  $0.056 |e|$  (átomo no enlazado al fullereno), con diferencia de  $0.065 |e|$ , mostrando que existe una transferencia de carga en dirección al enlace con el fullereno. Además, la carga del átomo de boro enlazado a la molécula M2 tiene un cambio de carga del 78%, volviéndose más negativa, por lo tanto, la densidad electrónica pasa de la molécula M2 al fullereno.

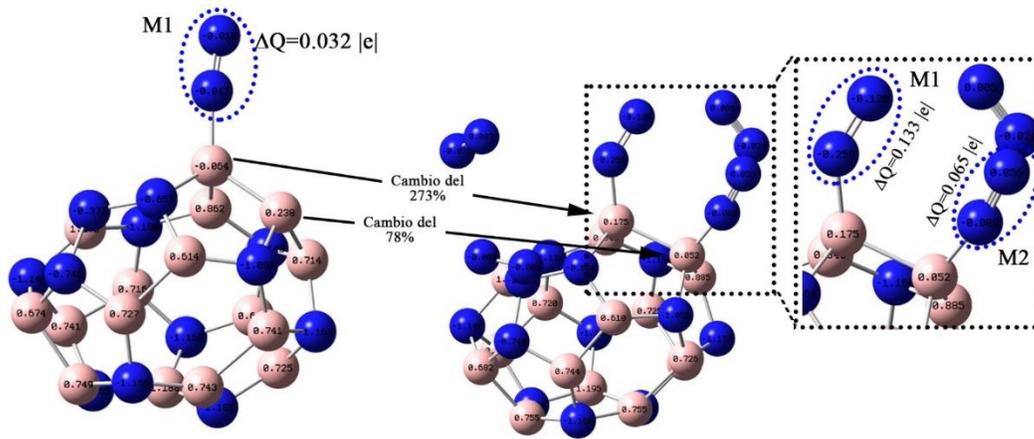


Figura 20. Comparación de la distribución de cargas atómicas NBO del sistema a)  $B_{16}N_{12}-N_2$  y b)  $B_{16}N_{12}-10N_2$

Cuando se adsorben diez moléculas de  $N_2$  no se forman enlaces químicos y no se altera en gran medida la distribución de cargas atómicas. En la Figura 21 se comparan las cargas de los átomos del sistema  $B_{16}N_{12}-5N_2$  y  $B_{16}N_{12}-10N_2$  donde el cambio más significativo se presenta en la molécula M1, la cual tiene un cambio del 3.0 y 6.0% en la carga del átomo enlazado al fullereno y del no enlazado respectivamente, volviéndose más negativa y recibiendo mayor densidad de carga. La diferencia de cargas entre los átomos de la molécula M1 no se modifica, mientras que en la molécula M2 aumenta 0.005 |e|.

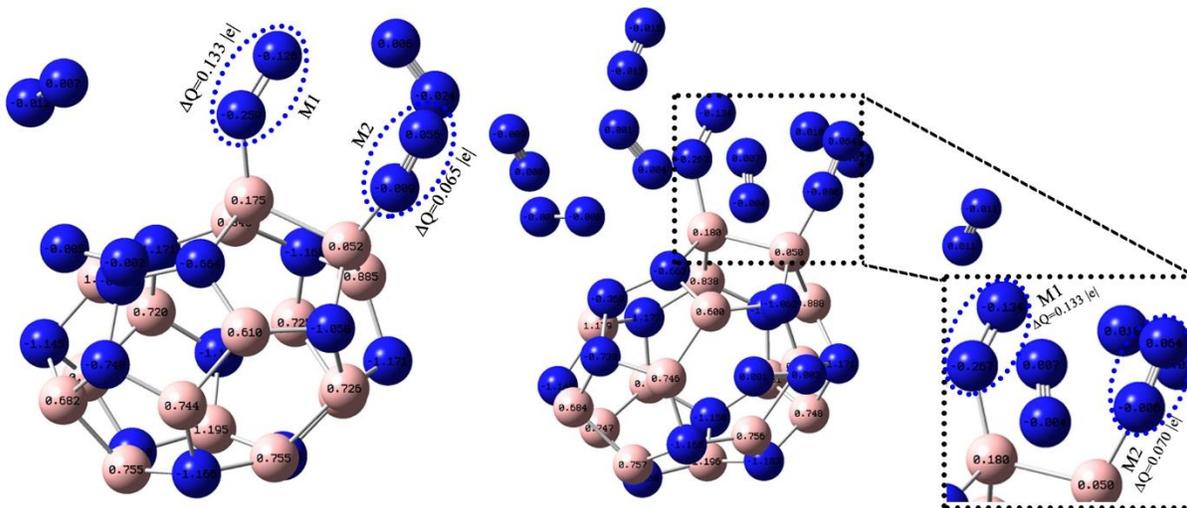
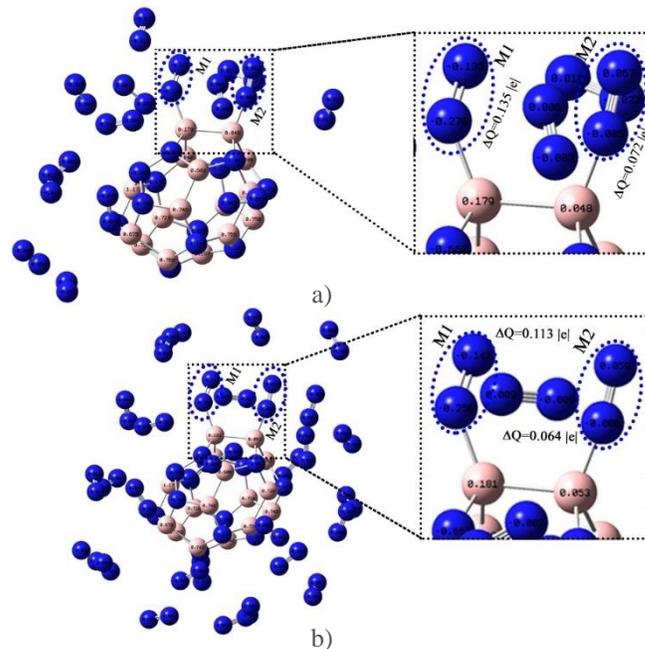


Figura 21. Comparación de la distribución de cargas atómicas NBO del sistema a)  $B_{16}N_{12}-5N_2$  y b)  $B_{16}N_{12}-10N_2$

En el sistema  $B_{16}N_{12}-15N_2$  la distribución de cargas no se modifica en grandes valores respecto al sistema  $B_{16}N_{12}-10N_2$ , sin embargo, se observa en la Figura 22a que la diferencia de carga en la molécula M1 aumenta a 0.135 |e|, volviéndose más negativa debido al aumento de densidad de carga. La molécula M2 presenta una diferencia de carga de 0.072 |e|, donde el átomo no enlazado al fullereno adquiere una carga más positiva, perdiendo densidad electrónica. Cuando el fullereno se satura con 30 moléculas de  $N_2$  genera que el átomo enlazado al fullereno de la molécula M1 disminuya el valor de su carga negativa y aumente en el átomo no enlazado, a pesar de esto, la

diferencia de carga se mantiene casi constante con un aumento del  $0.002 |e|$ , tal como se muestra en la [Figura 22b](#).



*Figura 22. Distribución de cargas atómicas NBO del sistema a)  $B_{16}N_{12}-15N_2$  y b)  $B_{16}N_{12}-30N_2$*

La reactividad de un sistema químico está relacionada con la posición de los orbitales HOMO y LUMO y las diferencias de energía entre ellos. HOMO y LUMO se conocen como orbitales donantes y aceptores de electrones, respectivamente [79]. Se encontró que, durante todo el proceso de adsorción en tendencia, la densidad electrónica de HOMO está más distribuida en el fullereno y se localiza principalmente en la parte alejada de los enlaces formados con las moléculas de  $N_2$ , mientras que LUMO está más distribuida sobre las moléculas de nitrógeno enlazadas y alrededor de esta interacción como se observa en la [Figura 23](#). Esto predice que el fullereno se comporta más como electrófilo, mientras que las moléculas de  $N_2$  son de naturaleza nucleófila [79].

Además, se observa que los electrones con espín-down del orbital HOMO se alojan sobre el pentágono 4 que contiene dos enlaces homonucleares N-N y uno B-B, sin embargo, se extiende al siguiente enlace B-B del anillo vecino. Por otro lado, los electrones con espín-up del orbital HOMO se encuentran sobre los átomos de boro alrededor del fullereno. Para los electrones con espín-down del orbital LUMO tienen la misma distribución que los de espín-up del orbital HOMO, ubicándose en las mismas regiones, situación que no sucede con los electrones de espín-up del orbital LUMO, donde su distribución llega hasta las moléculas de nitrógeno enlazadas. Esto abre la posibilidad de que los sistemas sean capaces de interactuar con electrones HOMO de otra molécula, convirtiendo a los sistemas  $B_{16}N_{12}-nN_2$  en receptores de electrones [87].

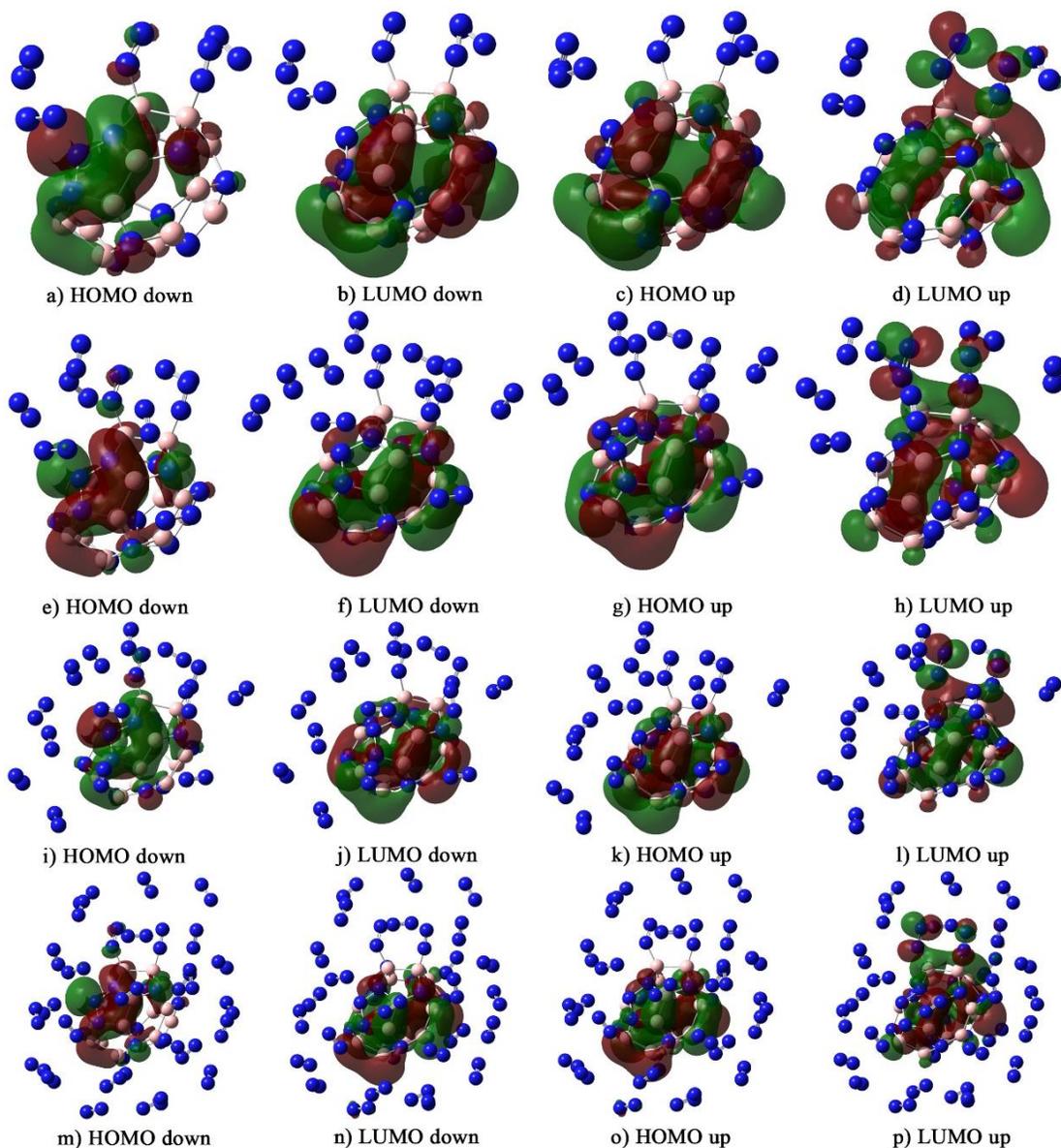
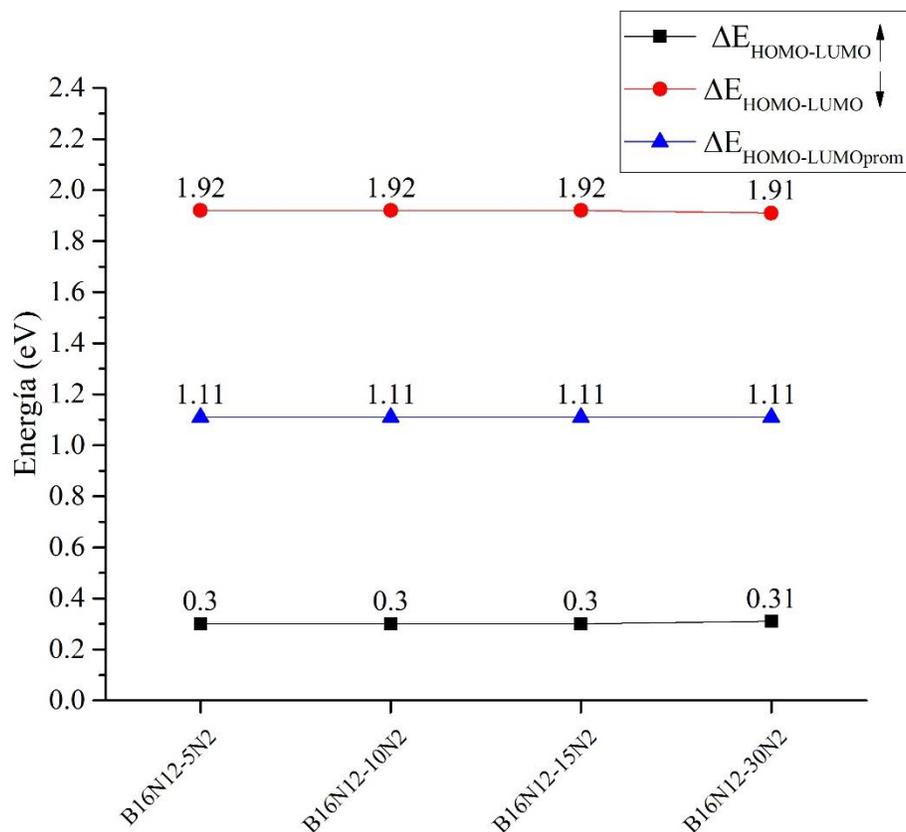


Figura 23. Orbitales HOMO y LUMO de a)-d) el sistema  $B_{16}N_{12}-5N_2$ , e)-h) el sistema  $B_{16}N_{12}-10N_2$ , i)-l)  $B_{16}N_{12}-15N_2$  y m)-p)  $B_{16}N_{12}-30N_2$

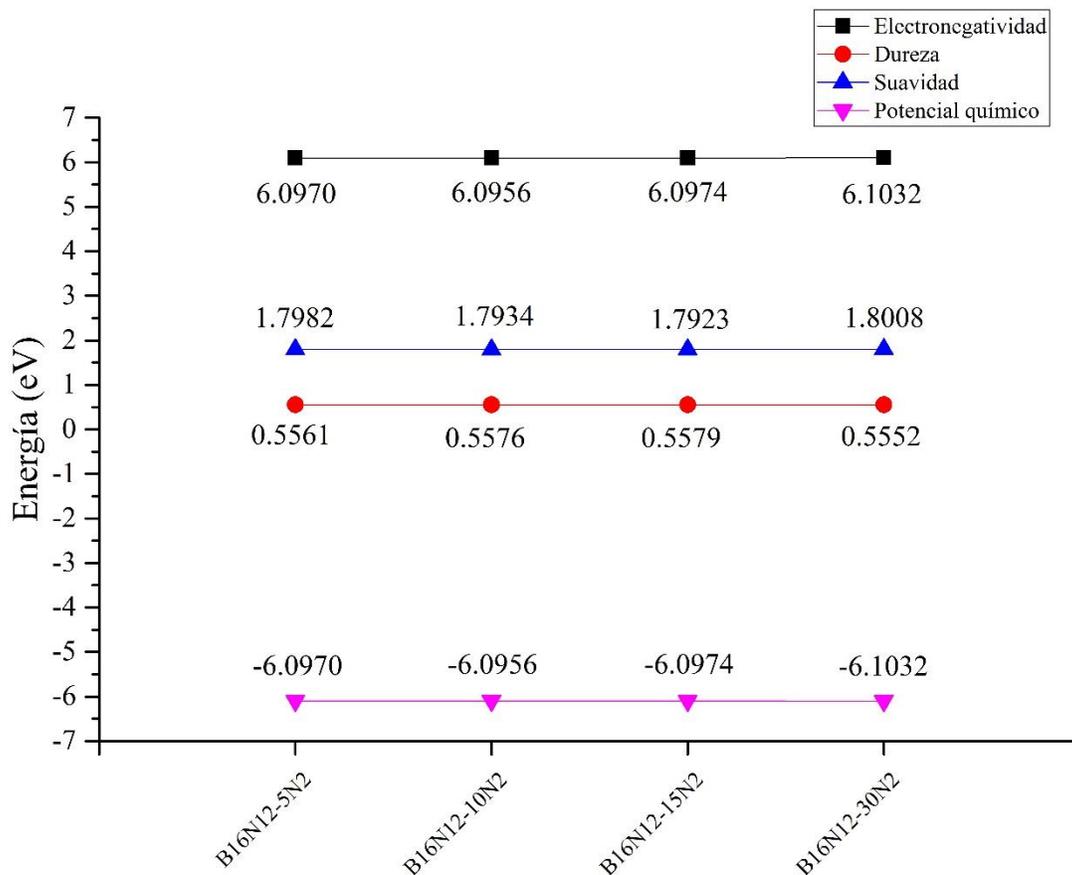
La brecha de energía ( $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ ) de los orbitales HOMO y LUMO es un parámetro crítico para determinar la reactividad de las moléculas. Los valores del  $\Delta E_{HOMO-LUMO_{prom}}$ , reportados en la [Grafica 5](#) para los sistemas  $B_{16}N_{12}-nN_2$  ( $n=5, 10, 15$  y  $30$ ), demuestran que no existe un cambio en esta propiedad. Al no existir diferencias, no se puede utilizar al fullereno como un sensor de moléculas de nitrógeno para determinar una concentración en específica porque la conductividad del fullereno se mantiene constante [78].



Gráfica 5. Energía del  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  de los sistemas del proceso de adsorción.

El cambio nulo de las energías de los orbitales moleculares demuestra que las moléculas de  $\text{N}_2$  no alteran la estructura electrónica del fullereno. Por lo tanto, las propiedades electrónicas no representan cambios significativos, tal como se observa en la Gráfica 6 donde los valores de dureza, suavidad y electronegatividad no varían entre cada sistema formado. Cuando el fullereno adsorbió una molécula de  $\text{N}_2$  generó una disminución de la dureza química lo que convierte al fullereno en un sistema más reactivo por su aumento de la blandura química [88]. Esto permite la formación de un segundo enlace del fullereno con otra molécula de nitrógeno, tal como se genera en el sistema  $\text{B}_{16}\text{N}_{12}\text{-5N}_2$ . Al llegar a este punto, la dureza aumenta un 11.0% (por lo tanto, la blandura química disminuye) disminuyendo la probabilidad de formación de enlaces químicos, razón por la que no se enlaza químicamente ninguna molécula más de nitrógeno.

Por otra parte, la electronegatividad disminuye a 6.097 eV y se mantiene constante con una variación máxima de  $6.2 \times 10^{-3}$  eV. La caída en el valor de esta propiedad resulta de la saturación de las moléculas de  $\text{N}_2$  alrededor del fullereno, impidiendo la interacción con otras moléculas. En adición a esta propiedad se encuentra el potencial químico, donde los valores se registran en la Gráfica 6 donde tiene un comportamiento idéntico al la electronegatividad. El hecho de permanecer constante desde la formación del sistema  $\text{B}_{16}\text{N}_{12}\text{-5N}_2$  demuestra una estabilidad del fullereno frente a una alta cantidad de moléculas de nitrógeno.



Gráfica 6. Electronegatividad, potencial químico, dureza y blandura química de los sistemas  $B_{16}N_{12}-nN_2$  ( $n=5, 10, 15$  y  $30$ ).

A partir de los valores de dureza y potencial químico, se obtiene el índice de electrofilicidad, que se puede utilizar para estimar la reactividad de sistemas moleculares. Cuando el sistema químico adquiere cargas adicionales, este índice de electrofilia es el indicador de la estabilidad energética del sistema. Los resultados presentados en la [Tabla 5](#) sugieren que la estabilidad estructural de los sistemas formados posterior al  $B_{16}N_{12}-N_2$ , prácticamente no cambian. Esta observación es muy importante porque permite confiar en la estabilidad de los sistemas con el ambiente, asegurando la retención de las moléculas en la superficie del fullereno y no reaccionando con moléculas ajenas al nitrógeno [89]. Cabe mencionar que los valores altos indican que, aún después del proceso de adsorción, los sistemas se verán atraídos por regiones ricas en electrones.

Tabla 5. Índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) en eV y momento dipolar ( $\rho$ ) en Debye (D).

Sistema	$\omega$	$\rho$
B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> -5N <sub>2</sub>	33.42	4.07
B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> -10N <sub>2</sub>	33.32	2.48
B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> -15N <sub>2</sub>	33.32	5.17
B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> -30N <sub>2</sub>	33.54	7.78

Cuando el fullereno formó un segundo enlace con la molécula M2 en el sistema  $B_{16}N_{12}-5N_2$ , recibió densidad electrónica de la misma molécula provocando que el momento dipolar aumentara a 4.07 D, un valor muy cercano al fullereno  $B_{16}N_{12}$  aislado. En el sistema  $B_{16}N_{12}-10N_2$  las moléculas se distribuyen de tal forma que equilibran el dipolo formado en los sistemas anteriores, entonces generan una disminución del valor de esta propiedad, sin embargo, cuando se interactúan con 15 moléculas de nitrógeno, este dipolo se forma por una mayor concentración de  $N_2$  en una región en específica del fullereno, aumentando el valor a 5.17 D. Finalmente, la saturación con 30 moléculas de  $N_2$  aumenta el dipolo porque la densidad electrónica de estas es transferida al fullereno.

### 7.3.3 Análisis vibracional

El cálculo de frecuencias vibracionales en el infrarrojo permite conocer si las estructuras obtenidas son un mínimo global y no local. Esto se confirma ya que no existe la presencia de frecuencias negativas o imaginarias. En la [Figura 24](#) se presenta el espectro IR del sistema  $B_{16}N_{12}-5N_2$  donde existe un corrimiento de la señal producida por la molécula de nitrógeno M1 (del sistema  $B_{16}N_{12}-N_2$ ) y ahora se sitúa en  $1871.58\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al movimiento de stretching. Además se observa una segunda señal a  $2251.30\text{ cm}^{-1}$  que representa el mismo movimiento pero ahora de la molécula de nitrógeno M2, que al formar un enlace químico adquiere un momento dipolar y se activa su señal en el IR. Una tercera señal de este tipo se obtiene en  $2455.23\text{ cm}^{-1}$  ocasionado por la molécula de nitrógeno no enlazada más cercana a la molécula M2 que cede una cantidad de densidad electrónica y adquiere un momento dipolar. Las señales características del fullereno presentan un corrimiento a la izquierda por la interacción con  $N_2$ , sin embargo las señales en  $1264.11\text{ cm}^{-1}$ ,  $1297.41\text{ cm}^{-1}$ ,  $1348.74\text{ cm}^{-1}$  y  $1377.63\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al movimiento de stretching simétrico de los enlaces B-N.

En las [Figuras 25, 26 y 27](#) se presentan los espectros IR de los sistemas  $B_{16}N_{12}-10N_2$ ,  $B_{16}N_{12}-15N_2$  y  $B_{16}N_{12}-30N_2$ . En estos no se presenta ninguna señal nueva con respecto al sistema  $B_{16}N_{12}-5N_2$  porque no se forman enlaces nuevos y las moléculas no enlazadas químicamente al fullereno no se activan en el infrarrojo porque no adquieren un momento dipolar. El tipo de movimiento presentado en cada pico representa el mismo que el caso  $B_{16}N_{12}-5N_2$ , con la diferencia que hay corrimiento hacia la izquierda.

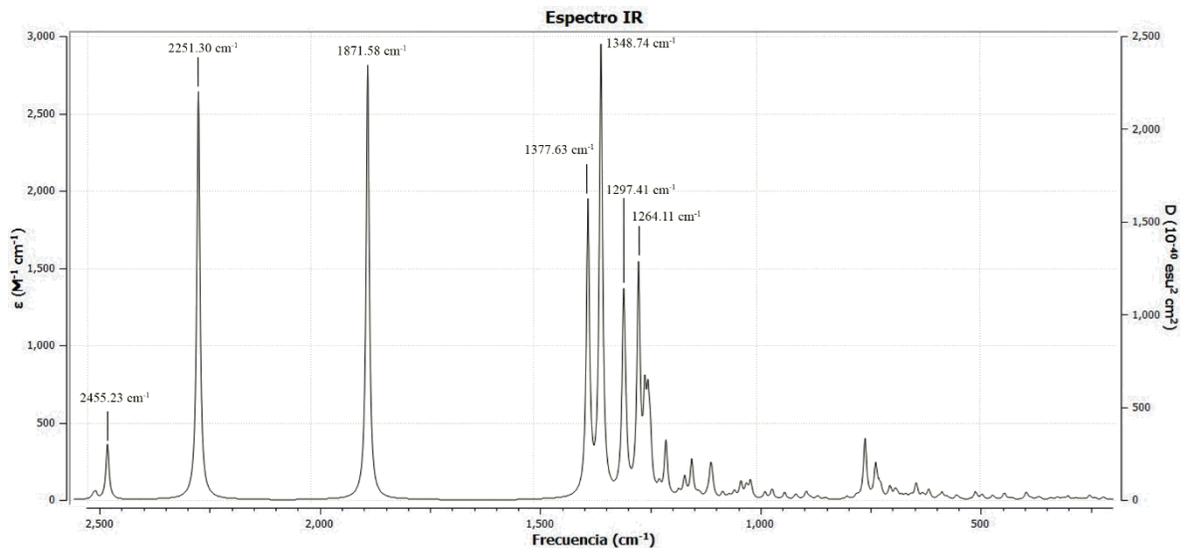


Figura 24. Espectro de infrarrojo (IR) del sistema  $B_{16}N_{12}-5N_2$ .

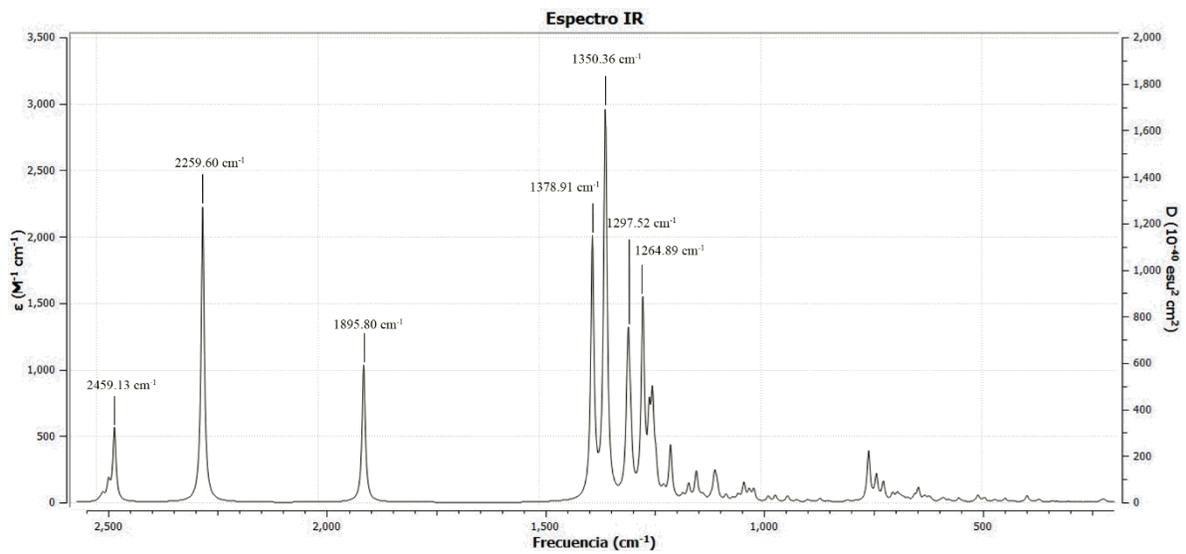


Figura 25. Espectro de infrarrojo (IR) del sistema  $B_{16}N_{12}-10N_2$ .

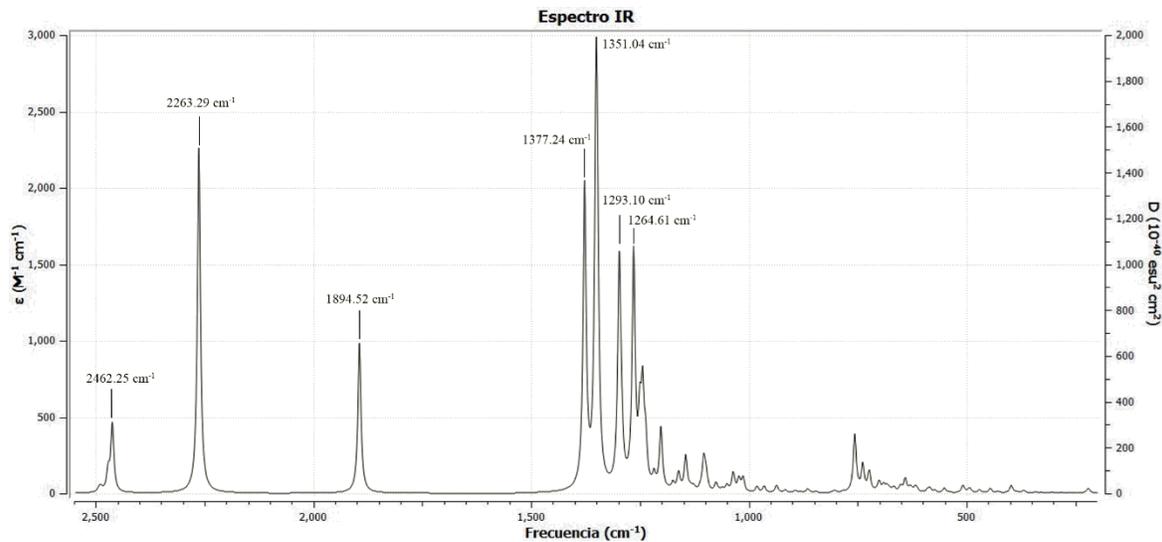


Figura 26. Espectro de infrarrojo (IR) del sistema  $B_{16}N_{12}-15N_2$ .

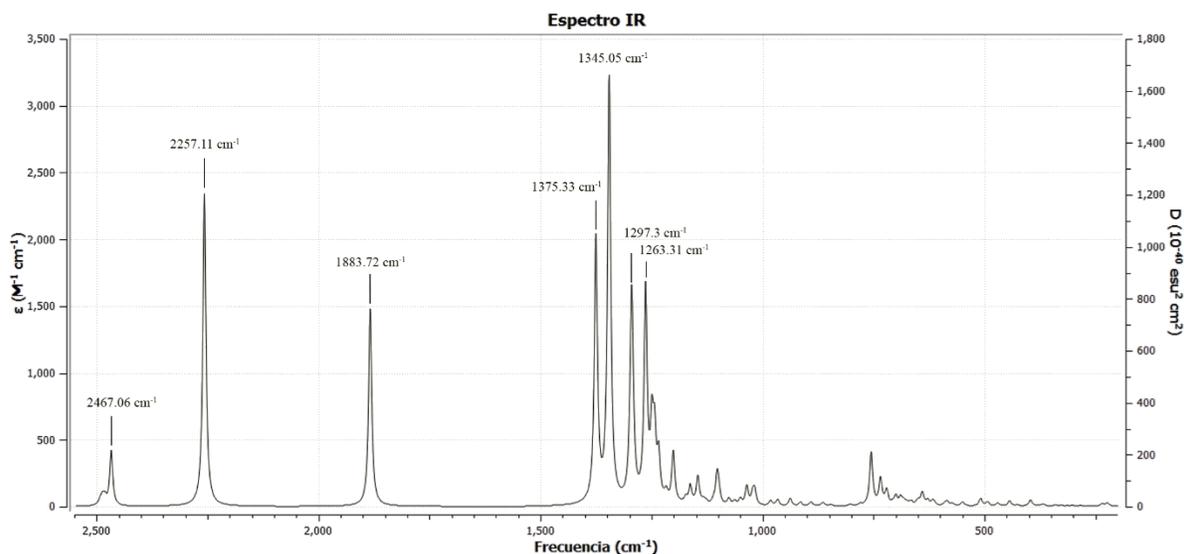
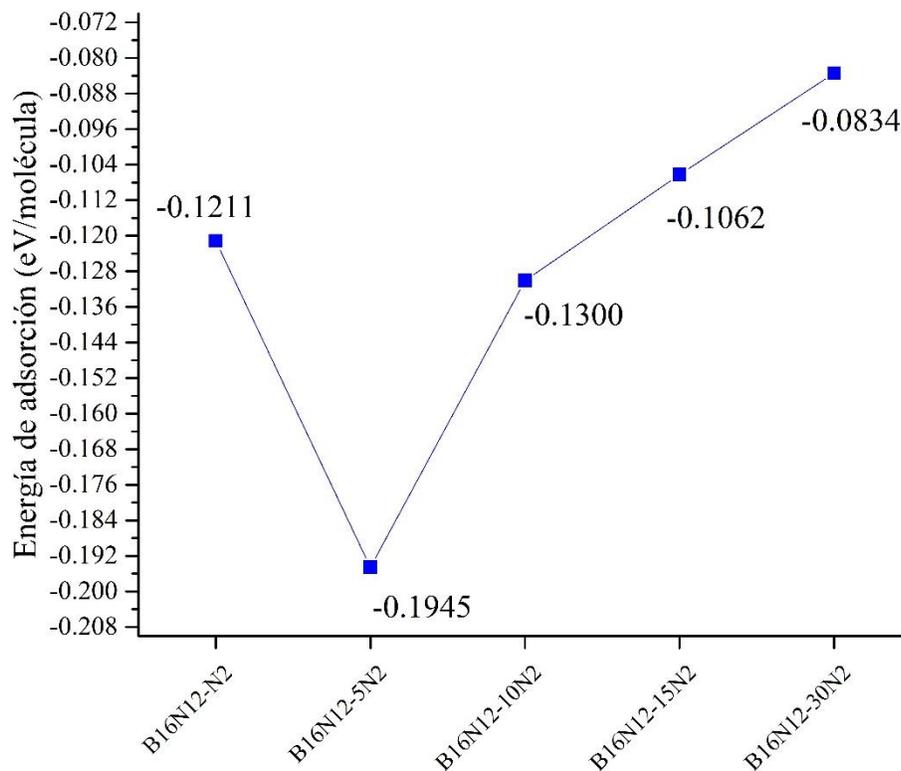


Figura 27. Espectro de infrarrojo (IR) del sistema  $B_{16}N_{12}-30N_2$ .

## 7.4 Energía de adsorción de nitrógeno

Las investigaciones de adsorción de nitrógeno sobre materiales nanoestructurados mediante cálculos DFT se realizan principalmente con la interacción de una sola molécula de  $N_2$  ([31,32, 62]) sin considerar los cálculos para la saturación con un mayor número de moléculas y estudiar los cambios estructurales y electrónicos de la nanoestructura, que probablemente llevan un mayor costo computacional. Por tal motivo, es este trabajo nos enfocamos en aplicar el estudio de adsorción saturado sobre el fullereno  $B_{16}N_{12}$ . En la Gráfica 7 se registran los valores de las energías de adsorción ( $E_{ad}$ ) en eV/molécula para cada proceso de adsorción. Cuando un valor de  $E_{ad}$  es mayor a  $-0.5$  eV se presenta un proceso de fisisorción, que se caracteriza por la nula o débil formación de enlaces químicos entre el adsorbente y adsorbato, mientras que obtener una energía

$E_{ad}$  menor a  $-0.5$  eV genera un proceso de quimisorción, donde se forman enlaces químicos entre el adsorbente y la molécula involucrada. La energía  $E_{ad}$  en el proceso de adsorción de una sola molécula de  $N_2$  ( $B_{16}N_{12}-N_2$ ) es de  $-0.12$  eV/molécula, considerándose como fisorción, sin embargo, la formación del enlace indica que debería ocurrir una quimisorción y la energía debería ser aún menor. A este se le conoce como una fisorción fuerte pero una quimisorción débil, lo cual es indispensable en los materiales adsorbentes para tener una segura recuperación del material pero una adecuada retención del gas de interés [78]. Cuando se forma el sistema  $B_{16}N_{12}-5N_2$  la  $E_{ad}$  disminuye a  $-0.19$  eV/molécula, indicando una mejor retención del gas por el aumento de la fuerza de atracción física y la formación de un nuevo enlace con una molécula de  $N_2$ . Comparando la energía  $E_{ad}$  de  $-0.030$  eV obtenida del proceso de fisorción de  $N_2$  sobre una superficie de carbono del trabajo de Wang et al. [31] y la energía  $E_{ad}$   $-0.14$  eV de una sola molécula de  $N_2$  sobre el fullereno  $B_{80}$  de Sun et al. [65], se concluyen que el fullereno  $B_{16}N_{12}$  con carga aniónica tiene mejor capacidad de adsorción de  $N_2$  porque la energía mínima  $E_{ad}$  se presenta cuando retiene cinco moléculas de nitrógeno y no sólo una, generando un mejor rendimiento del fullereno. Por otro lado, energías comprendidas en el rango de la quimisorción, como las calculadas por Valadbeigi et al. (adsorción de  $N_2$  sobre superficie  $B_{36}$  [90]) y Sun et al. (adsorción de  $N_2$  sobre fullereno  $B_{36}N_{36}$  [68]) generan un cambio en la estructura y una difícil desorción, dificultando la recuperación del adsorbente.



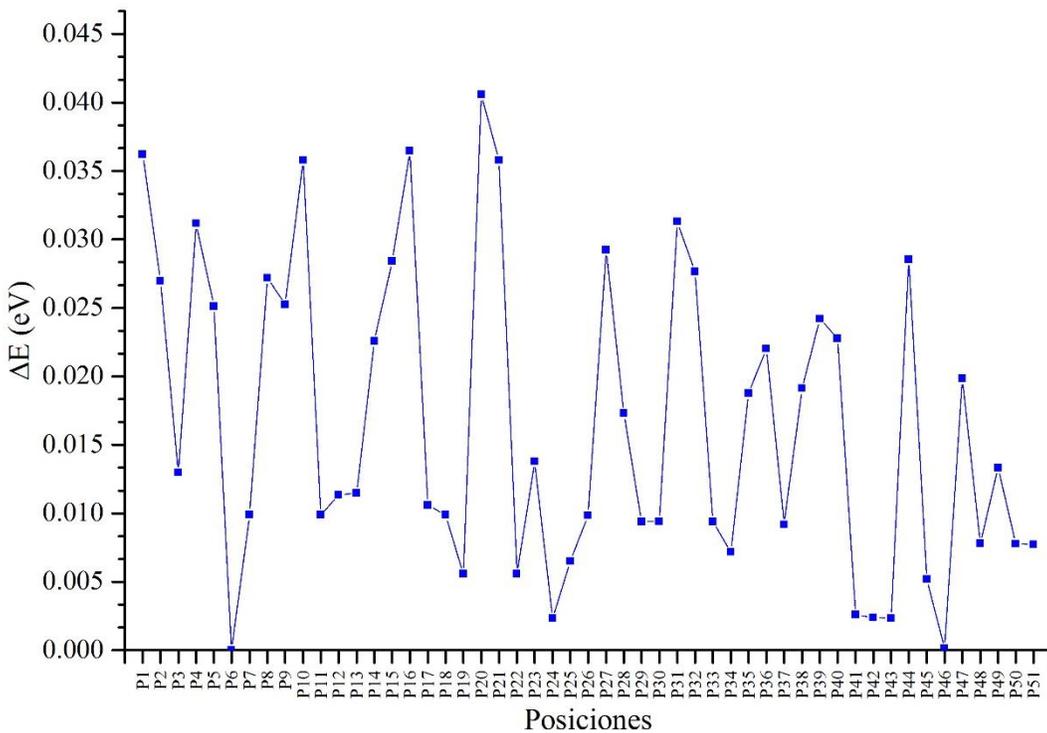
Gráfica 7. Energías de adsorción ( $E_{ad}$ ) de los sistemas  $B_{16}N_{12}-nN_2$  ( $n=1, 5, 10, 15$  y  $30$ ) en eV/molécula.

Cuando el fullereno adsorbe 10, 15 y 30 moléculas de  $N_2$ , la energía  $E_{ad}$  aumenta por la saturación de moléculas sobre el fullereno y la nula formación de enlaces químicos con este. En estos sistemas, las moléculas de nitrógeno se retienen con menor fuerza y, en un caso experimental, las moléculas agregadas podrían no permanecer fijas en el fullereno.

## 7.5 Adsorción de una molécula de metano ( $B_{16}N_{12}-CH_4$ )

### 7.5.1 Análisis estructural

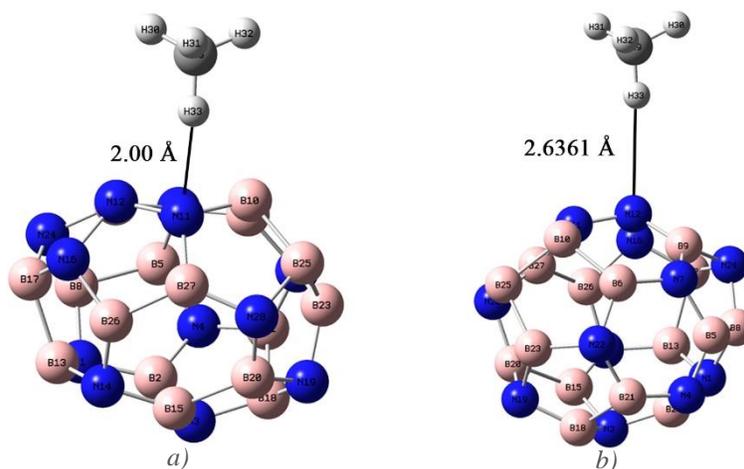
Similar al caso de adsorción de una molécula de nitrógeno, se consideran todas las posibles interacciones entre la molécula de metano con la superficie del fullereno. Al considerarse solo una molécula en este caso, los sitios de interacción son exactamente idénticos al caso de una molécula de nitrógeno, pero considerando la restricción 3 para la molécula de metano. Por lo tanto, se construyeron 51 interacciones posibles, las cuales fueron optimizadas geoméricamente registrándose sus diferencias de energías en la [Gráfica 8](#).



*Gráfica 8.*  $\Delta E$  de las posiciones optimizadas geoméricamente de la interacción entre el fullereno  $B_{16}N_{12}$  y la molécula de  $CH_4$ .

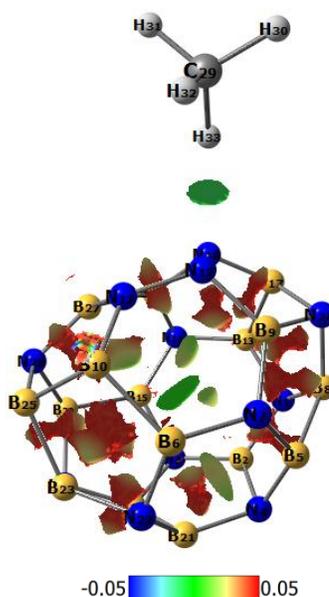
Como se observa en la [Gráfica 8](#), la posición P6 obtuvo la mínima energía después de la optimización geométrica. Inicialmente la molécula de metano estaba colocada sobre el hexágono 3 del fullereno, donde un átomo de hidrógeno se posicionaba a  $2.0 \text{ \AA}$  del átomo N11, como se observa en la [Figura 28a](#). Al finalizar la optimización geométrica, la molécula se mueve para posicionarse sobre el átomo N12, compartido por el hexágono 3 y los pentágonos 4 y 12, tal como

se muestra en la [Figura 28b](#), donde la molécula de CH<sub>4</sub> se encuentra a 2.64 Å del fullereno. Esta molécula se ve atraída por la región electronegativa del fullereno, sin embargo, no forma un enlace químico con este.



*Figura 28. a) Posición P6 previo a la optimización geométrica y b) optimización geométrica de la posición P6.*

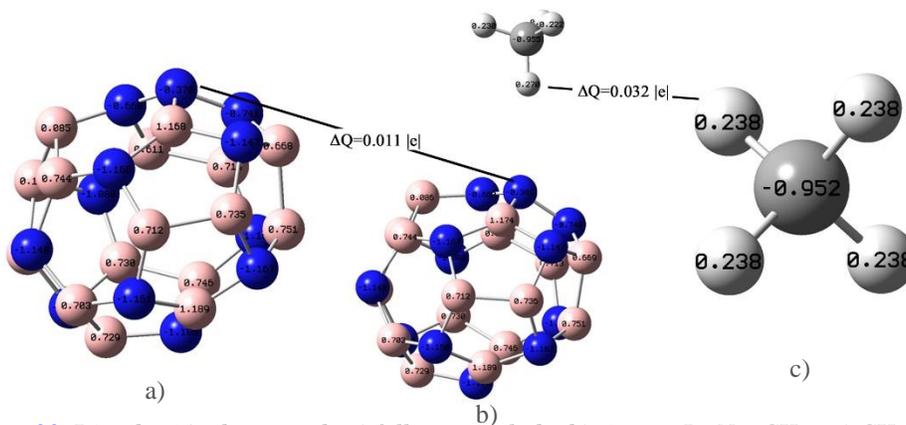
La nula formación de enlace químico impide realizar el cálculo del orden de enlace de Mayer [73] y Wiberg [74] debido a que no se registra un cálculo para este, lo cual es muy lógico ya que su orden de enlace es 0. Sin embargo, para evaluar el tipo de interacción que existe se realiza el cálculo del NCI que muestra las isosuperficies creadas en la [Figura 29](#). Del mismo modo, la interacción es del tipo de van der Waals por la coloración verde característica de la isosuperficie de este. Para los objetivos de este trabajo, la interacción débil entre el hidrocarburo con el fullereno es favorable porque impide ser atrapado o retenido, dando prioridad la interacción fullereno-N<sub>2</sub>.



*Figura 29. Isosuperficies de interacciones no covalentes del sistema B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-CH<sub>4</sub>.*

## 7.5.2 Propiedades electrónicas

La descripción de las propiedades electrónicas surge del cambio en la distribución de cargas entre la molécula de metano y el fullereno. En la **Figura 30** se hace una comparativa de la distribución de cargas entre el fullereno y metano aislados junto con el sistema  $B_{16}N_{12}-CH_4$  donde se observa que existe una transferencia de carga. Analizando el átomo N12, donde se encuentra la interacción con la molécula, se registra un cambio en la carga de  $0.011 |e|$ , volviéndose más negativo, indicando que adquiere densidad de carga. Por otro lado, el átomo de hidrógeno que interactúa con el átomo N12 presenta una diferencia de  $0.032 |e|$ , pasando a ser más positivo y perdiendo densidad electrónica. Las cargas atómicas del átomo de carbono y los átomos de nitrógeno y boro alrededor del átomo N12 no cambian el valor de esta propiedad. A partir de esto, se concluye que la molécula de metano es quien pierden densidad electrónica para ceder al fullereno mediante el átomo N12.

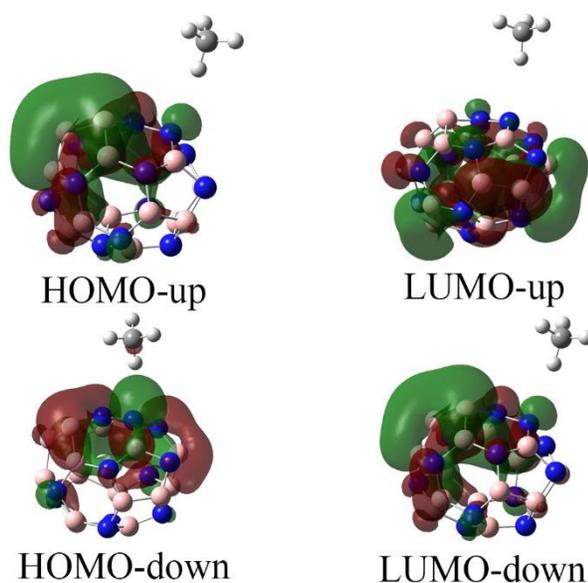


Para una mayor información del comportamiento de esta interacción, se calcula el  $gap_{HOMO-LUMO\_prom}$  a partir de las energías HOMO y LUMO up y down. El valor de esta propiedad es de 1.094 eV, representando un cambio del 1.65 % respecto al fullereno aislado. Tal como sucede en los parámetros de reactividad, no se registra un cambio significativo y, por lo tanto, no se puede utilizar a este fullereno como un sensor para medir concentraciones de este gas. Además, observamos en la [Tabla 6](#) que el  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$  up y down no se modifica en comparación con el sistema  $B_{16}N_{12}-N_2$ , donde disminuía la brecha energética de los electrones con espín-up en el orbital HOMO y LUMO y aumentaba la de los electrones con espín-down.

*Tabla 6. Energías en eV del  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$  del fullereno aislado y el sistema  $B_{16}N_{12}-CH_4$ .*

Sistema	$\Delta E_{HOMO-LUMO} \uparrow$	$\Delta E_{HOMO-LUMO} \downarrow$	$\Delta E_{HOMO-LUMO\_prom}$
$B_{16}N_{12}$	1.086	1.065	1.076
$B_{16}N_{12}-CH_4$	1.093	1.094	1.094

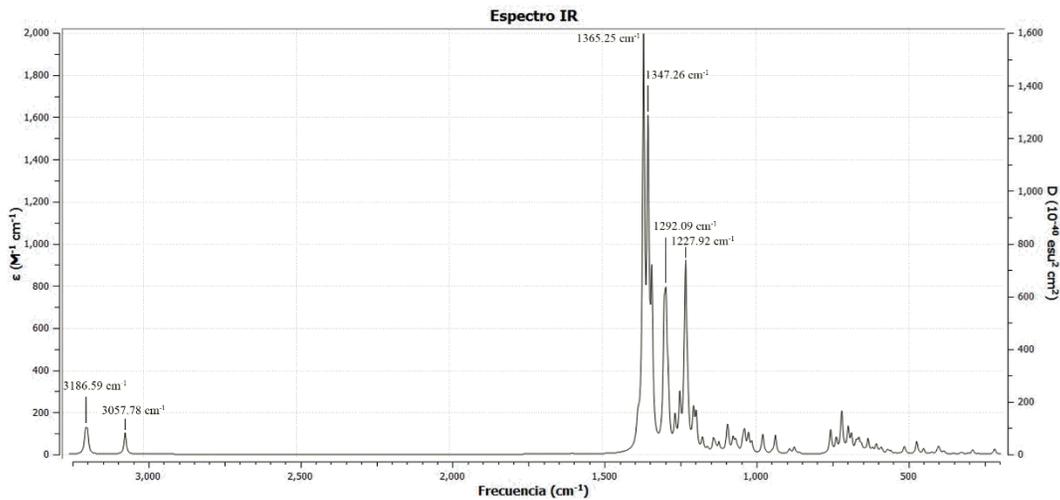
Las isosuperficies de los orbitales HOMO y LUMO con espín up y down se presenta en la [Figura 31](#), los cuales, en primer lugar, no cambian su distribución respecto al fullereno aislado, observando solo una distribución de orbital HOMO-down sobre el átomo de carbono de la molécula de metano. Esto explica los cambios despreciables en las propiedades electrónicas del complejo, porque no se cambia la distribución de los orbitales HOMO y LUMO y mucho menos su energía.



*Figura 31. Isosuperficies de los orbitales HOMO y LUMO del sistema  $B_{16}N_{12}-CH_4$ .*

### 7.5.3 Análisis vibracional

La estabilidad de la estructura se confirma con el cálculo vibracional, careciendo de frecuencias imaginarias indicando que el sistema de mínima energía,  $B_{16}N_{12}-CH_4$ , es un mínimo global y no local. El espectro vibracional, que se observa en la [Figura 32](#), presenta las señales de vibración correspondientes al fullereno aislado con un corrimiento a la izquierda a causa de la presencia de la molécula de metano. Estos picos se ubican en  $1227.92\text{ cm}^{-1}$ ,  $1292.09\text{ cm}^{-1}$ ,  $1347.26\text{ cm}^{-1}$  y  $1365.25\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al movimiento de stretching simétrico de los enlaces B-N. Cuando el metano interactúa débilmente con el fullereno, genera un cambio en su distribución electrónica generando actividad en el infrarrojo en  $3057.78$  y  $3186.59\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al movimiento de stretching simétrico y antisimétrico del enlace C-H respectivamente [\[92\]](#).



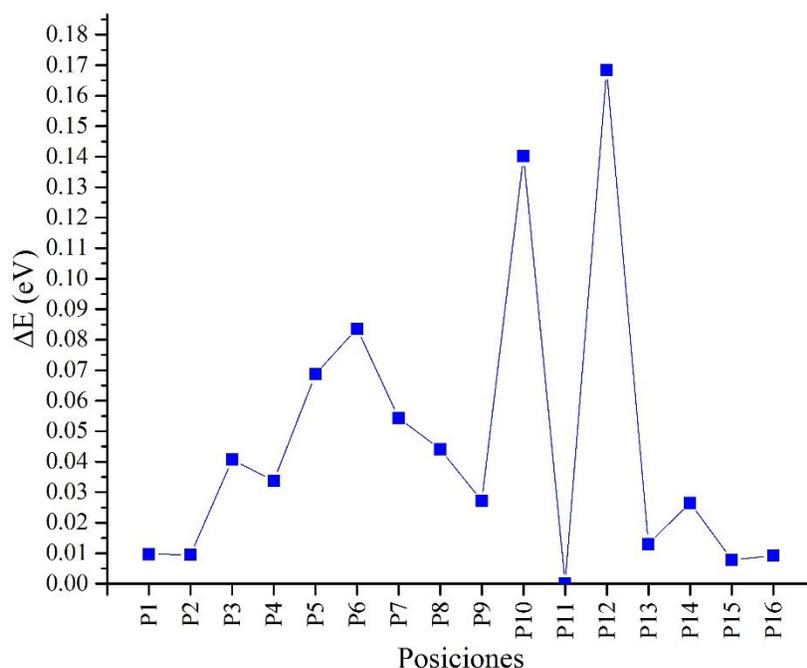
*Figura 32. Espectro IR del sistema  $B_{16}N_{12}-CH_4$ .*

## 7.6 Adsorción en tendencia de 5, 10, 15 y 30 moléculas de $CH_4$

### 7.6.1 Análisis estructural

#### 7.6.1.1 Adsorción de 5 moléculas de $CH_4$ ( $B_{16}N_{12}-5CH_4$ )

La adsorción de cinco moléculas de  $CH_4$  se realiza a partir de agregar cuatro moléculas de metano a la estructura de mínima de energía, mencionada en el apartado 7.5. Estas moléculas añadidas se colocaron a una distancia de  $2.0\text{ \AA}$  del átomo o átomos sobre los que se encontraban y se tomaron en cuenta todas las posibles interacciones sobre el fullereno siguiendo las restricciones 1 y 3. Como resultado, se construyeron 16 posiciones diferentes y las diferencias de energías de la optimización geométrica se registran en la [Gráfica 9](#). La estructura P11 obtuvo la mínima energía de las 16 optimizadas, por lo que sólo nos basamos en analizar este resultado, debido a que es la interacción más probable.



Gráfica 9.  $\Delta E$  de las posiciones optimizadas geoméricamente de la interacción entre el fullereno  $B_{16}N_{12}$  y cinco moléculas de  $CH_4$ .

En la Figura 33a muestra la construcción inicial de la posición P11, donde las moléculas estaban colocadas con un átomo de hidrógeno en dirección al fullereno, las cuales fueron posicionadas en el pentágono 10 a 2.0 Å sobre tres átomos de boro y el único de nitrógeno. La Figura 33b presenta la optimización geométrica de la estructura P11, donde se observa que las moléculas de metano se alejan del fullereno a una distancia máxima de 3.10 Å sin la formación de enlaces tipo químicos. Por otro lado, la molécula adsorbida previamente sufre una rotación en sentido contrario a las

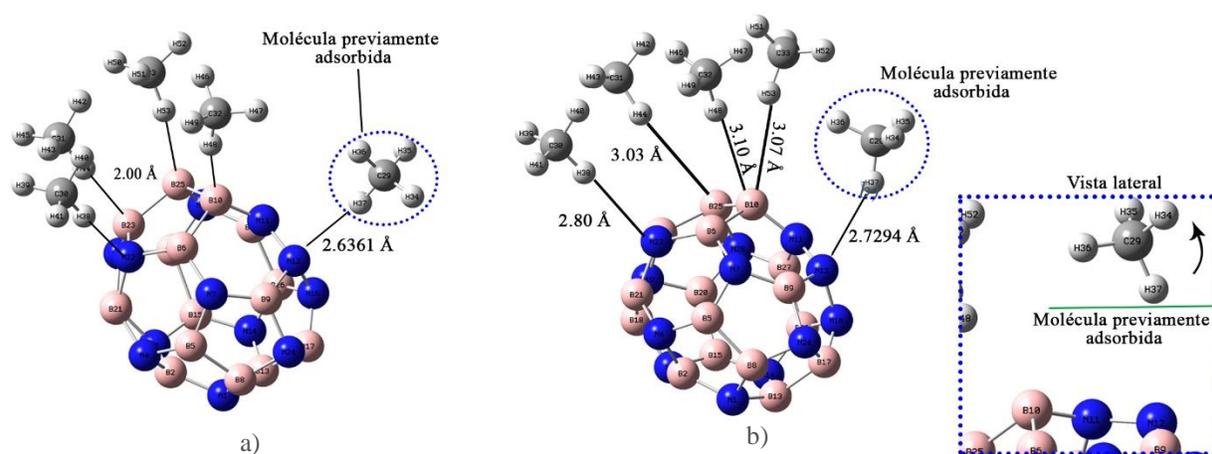
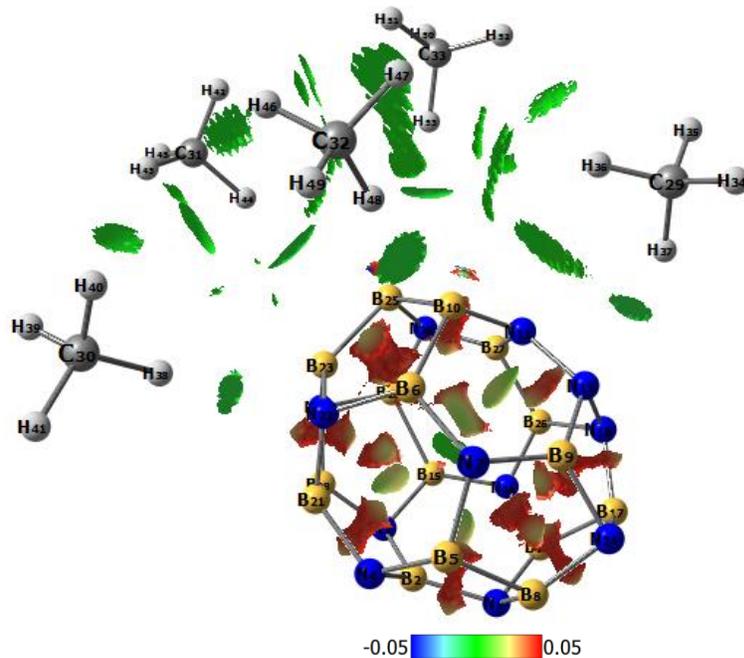


Figura 33. a) Estructura inicial de la posición P11. b) Optimización geométrica de la posición P11.

manecillas del reloj, tal como lo indica la Figura 33b con una vista lateral, lo que origina una distancia de 2.73 Å alejándose del fullereno.

En general, todas las moléculas de metano presentan un enlace físico con la superficie del fullereno. Para evaluar esa fuerza física se obtiene el índice de interacciones no covalentes (NCI) [82] con escala de -0.05 a 0.05 del gradiente de densidad reducida, como se observa en la [Figura 34](#). El cálculo del NCI se realiza con el software Multiwfn versión 3.7 [45] y la visualización se realiza con el software Chemcraft versión 1.8 [83].

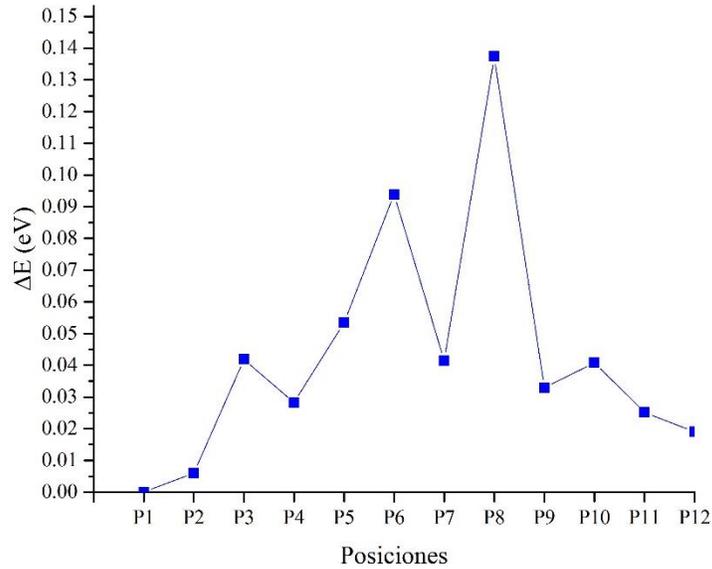


*Figura 34. Isosuperficies de interacciones no covalentes del sistema  $B_{16}N_{12}-5CH_4$ .*

La interacción es del tipo de van der Waals por la coloración verde característica de la isosuperficie de este. El NCI muestra que existe interacción entre las moléculas de metano y es mayor que la interacción con el fullereno, permitiendo que este interactúe con otras moléculas. Además, el giro de la molécula de  $CH_4$  adsorbida anteriormente se debe a las fuerzas de van der Waals que se ejercen sobre esta, por las moléculas añadidas previamente [93].

#### 7.6.1.2 Adsorción de 10 moléculas de $CH_4$ ( $B_{16}N_{12}-10CH_4$ )

La adsorción en tendencia continúa agregando cinco moléculas de  $CH_4$  a la estructura de mínima energía obtenida en el apartado 7.6.1.1, donde se construyen todas las posibles interacciones con la parte del fullereno que aún no contiene moléculas. Debido a que el fullereno no tiene una gran interacción con las moléculas de metano, consta de mayores regiones donde estas pueden alojarse. De tal modo que se construyen 12 posibles interacciones, registrándose las energías en la [Gráfica 10](#) de las optimizaciones geométricas.



Gráfica 10. ΔE de las posiciones optimizadas geoméricamente de la interacción entre el fullereno B<sub>16</sub>N<sub>12</sub> y diez moléculas de CH<sub>4</sub>.

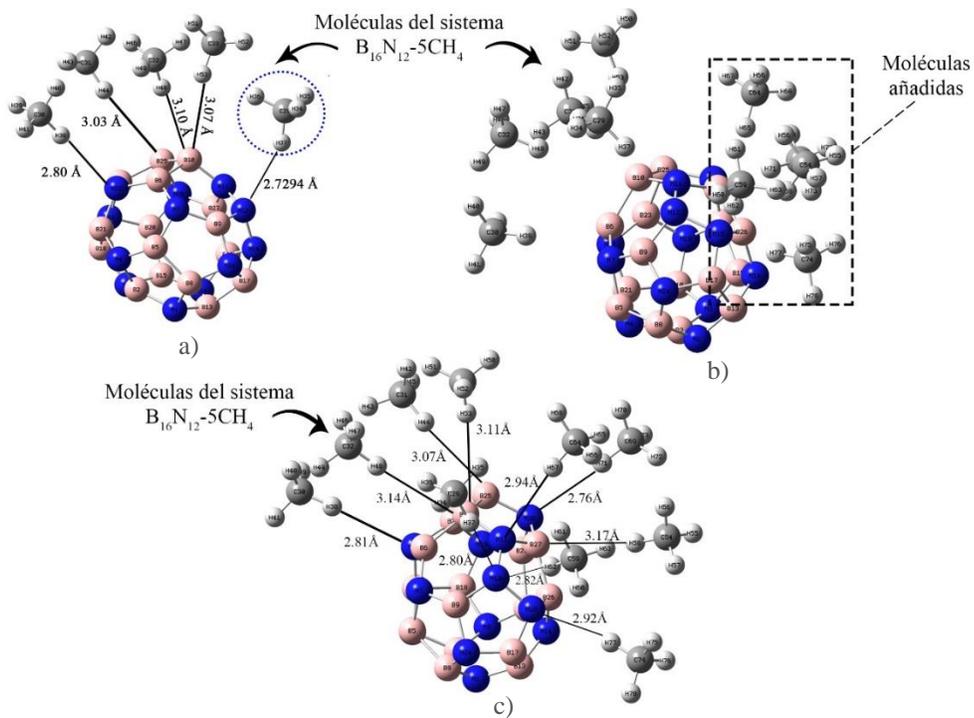
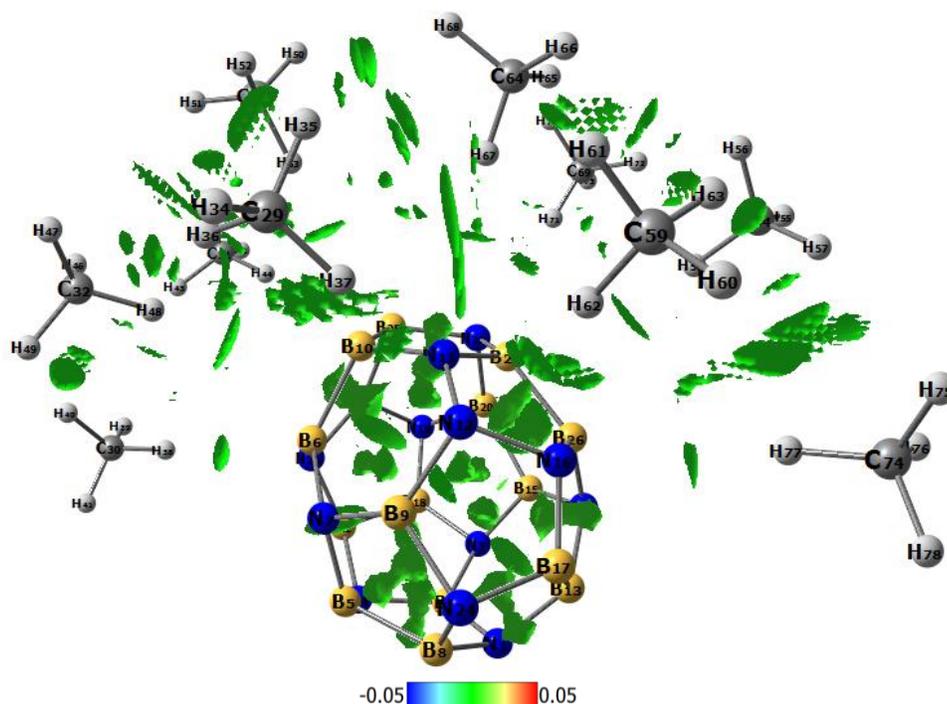


Figura 35. a) Sistema B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-5CH<sub>4</sub>, b) Construcción de la Posición P1 inicial y c) optimización geométrica de la estructura P1

Observando la Gráfica 10 se puede deducir que la posición P1 corresponde a la optimización de mínima energía y resulta ser la interacción más probable entre diez moléculas de metano y el fullereno. En la Figura 35 se muestra la comparación entre el sistema B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-5CH<sub>4</sub>, la construcción inicial de las cinco moléculas agregadas al sistema B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-5CH<sub>4</sub> y la optimización geométrica de la posición P1 que forma ahora el sistema B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-10CH<sub>4</sub>.

Las moléculas de metano añadidas, mostradas en la [Figura 35 b](#)), se colocaron sobre los átomos N16, N26 y N27 que comparten los pentágonos 4 y 5, además del hexágono 4, a una distancia de 2.0 Å respecto al átomo de hidrógeno (la molécula se posiciona verticalmente). Para esta estructura se consideran principalmente la interacción con átomos de nitrógeno del fullereno debido a que presentan distancias más cercanas a este cuando el átomo de hidrógeno interactúa con nitrógeno, comprobándose con los sistemas  $B_{16}N_{12}-CH_4$  y  $B_{16}N_{12}-5CH_4$  donde las moléculas de metano con menores distancias al fullereno corresponden a las situadas sobre átomos de nitrógeno.



*Figura 36. Isosuperficies de interacciones no covalentes del sistema  $B_{16}N_{12}-10CH_4$ .*

La optimización geométrica de la estructura P1, observada en la [Figura 35 c](#)), que ahora es el sistema  $B_{16}N_{12}-10CH_4$ , muestra que las moléculas añadidas se alejan del fullereno a una distancia mínima de 2.76 Å y máxima de 3.17 Å sin la formación de un enlace químico. La molécula más alejada se posiciona sobre el enlace B26-B27 debido a que la interacción B-H requiere de mayor energía para formar enlace en comparación con el enlace N-H [94], razón por la que se concentran sobre los átomos de nitrógeno del fullereno. Las moléculas previamente adsorbidas se alejan una distancia máxima de 0.08 Å, permitiendo considerar a este proceso como estable, ya que no libera el metano retenido.

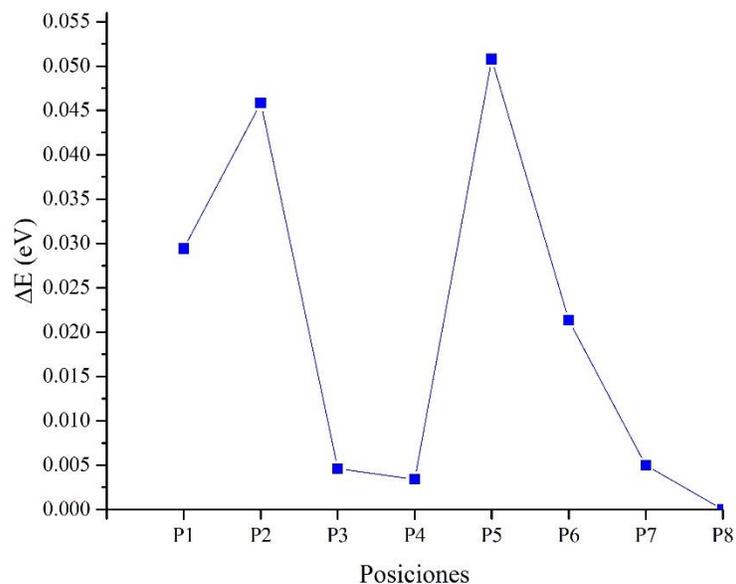
La adsorción del metano se origina por la interacción física con el fullereno y se obtiene el índice de interacciones no covalentes (NCI) [82] con escala de -0.05 a 0.05 del gradiente de densidad reducida, como se observa en la [Figura 36](#).

La interacción es del tipo de van der Waals por la coloración verde característica de la isosuperficie de este. Las interacciones entre moléculas de metano [93] predominan sobre la interacción con la superficie del fullereno, por lo que se considera una fisisorción débil y se comprueba con la energía de adsorción calculada y registrada en la sección 7.7.

### 7.6.1.3 Adsorción de 15 moléculas de CH<sub>4</sub> (B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-15CH<sub>4</sub>)

La adsorción de 15 moléculas de metano surge de agregar cinco moléculas extra a la estructura B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-10CH<sub>4</sub> en las regiones donde el fullereno no interactúa con metano. Debido a que sólo la mitad del fullereno está libre de metano, se generan 8 posibles interacciones. Las  $\Delta E$  de la optimización geométrica se reportan en la [Gráfica 11](#), donde la posición P8 es la estructura de mínima energía y la interacción más probable.

En la [Figura 37 a\) y b\)](#) se hace muestra el sistema B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-10CH<sub>4</sub> original y el sistema con las moléculas de metano agregadas previo a la optimización geométrica. Estas fueron colocadas de forma vertical sobre los átomos N14, N19, B15, B20 y B18 pertenecientes al pentágono 1 y hexágono 4. Cada molécula se colocó a una distancia de 2.0 Å desde el átomo de hidrógeno. Finalizada la optimización geométrica, se observa en la [Figura 37 c\)](#), que las moléculas se dispersan y pierden la agrupación original buscando al átomo de nitrógeno más cercano a la posición inicial. Esto se debe a que la interacción N-H es más estable que la B-H, al requerir menor energía para su formación (esto con el fin de producir un enlace químico). Sin embargo, tres moléculas de metano con los átomos centrales C39, C40 y C42 se posicionan sobre los átomos B15, B20 y B18 pero modifican su orientación vertical a una orientación cercana a la horizontal generando una menor interacción entre los átomos de hidrógeno y boro, formando así el sistema B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-15CH<sub>4</sub>.



*Gráfica 11.  $\Delta E$  de las posiciones optimizadas geométricamente de la interacción entre el fullereno B<sub>16</sub>N<sub>12</sub> y quince moléculas de CH<sub>4</sub>.*

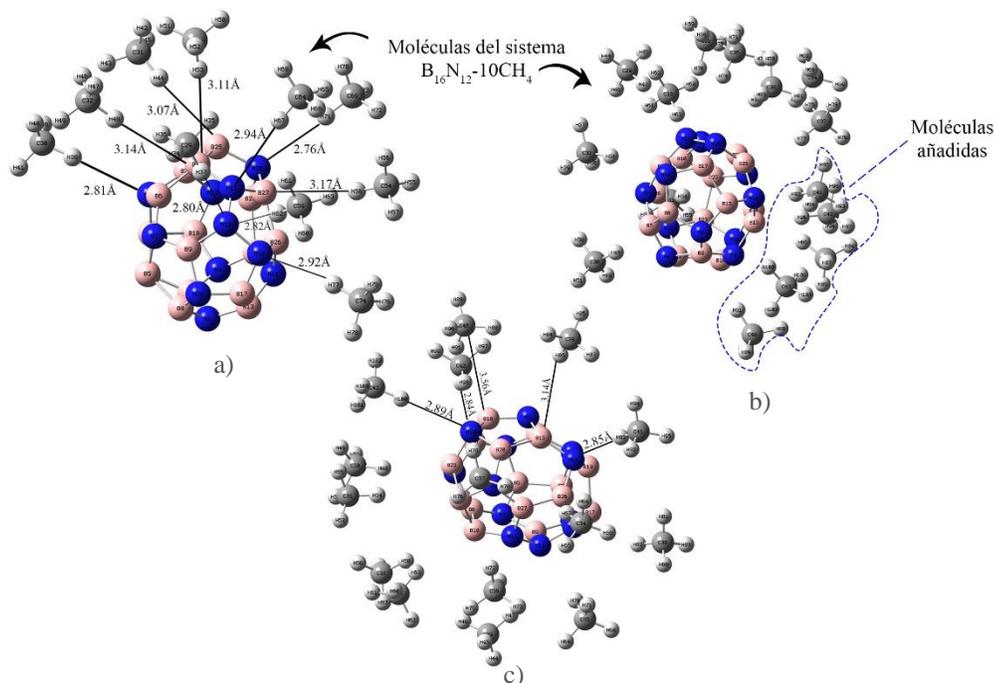


Figura 37. a) Sistema  $B_{16}N_{12}-10CH_4$ , b) Construcción de la Posición P8 inicial y c) optimización geométrica de la estructura P8

El índice de interacciones no covalentes (NCI) [82] se calcula con escala de -0.05 a 0.05 del gradiente de densidad reducida para evaluar el tipo de interacción física producida entre las nuevas moléculas adsorbidas. La isosuperficie se muestra en la Figura 38, donde los átomos de hidrógeno son los que interactúan entre sí (con moléculas de metano) y el átomo más cercano al fullereno.

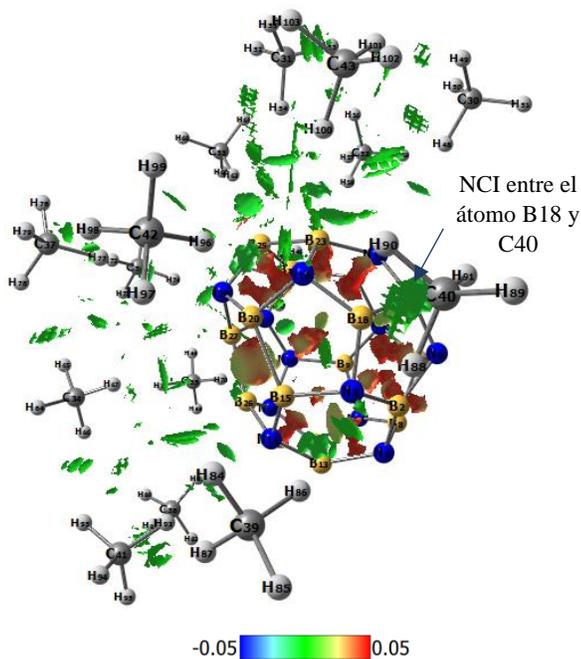


Figura 38. Isosuperficies de interacciones no covalentes del sistema  $B_{16}N_{12}-15CH_4$ .

Observamos que la molécula con átomo central C40, es la única que al cambiar su orientación vertical genera la interacción entre el átomo de carbono y el átomo de boro, tal como lo demuestra la isosuperficie creada debajo de este átomo. La interacción es del tipo de van der Waals por la coloración verde característica de la isosuperficie de este.

#### 7.6.1.4 Adsorción de 30 moléculas de CH<sub>4</sub> (B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-30CH<sub>4</sub>)

El fullereno, como cualquier material utilizado como un adsorbente, tiene una cantidad limitada de sitios de interacción con las moléculas antes de formar multicapas [95]. Para evaluar la cantidad máxima de moléculas que puede retener sobre la superficie se agregan 15 moléculas al sistema B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-15CH<sub>4</sub> en los sitios donde aún no contiene CH<sub>4</sub>. Por tal motivo, sólo se construye una sola estructura posible de interacción donde las moléculas se posicionan verticalmente sobre los átomos de la región libre de metano del fullereno a 2.0 Å de distancia, como se muestra en la Figura 39 a). La energía de la estructura optimizada es de -2268.019484 Hartree y observa en la Figura 39 b). En esta se muestra que tres moléculas de metano tienen la distancia más alejada al fullereno e incluso se posicionan sobre otras moléculas de CH<sub>4</sub>. La distancia, como se indica en la Figura 39 b), se encuentra entre 6.12 Å y 8.24 Å, duplicando las distancias de las moléculas más alejadas en los sistemas B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-5CH<sub>4</sub>, B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-10CH<sub>4</sub> y B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-15CH<sub>4</sub>. Estas tres moléculas pertenecen a la formación de una segunda capa de adsorción, que se forma debido a la saturación de CH<sub>4</sub> alrededor del fullereno. Por lo tanto, la interacción de estas moléculas es más débil respecto a la primera capa de metano.

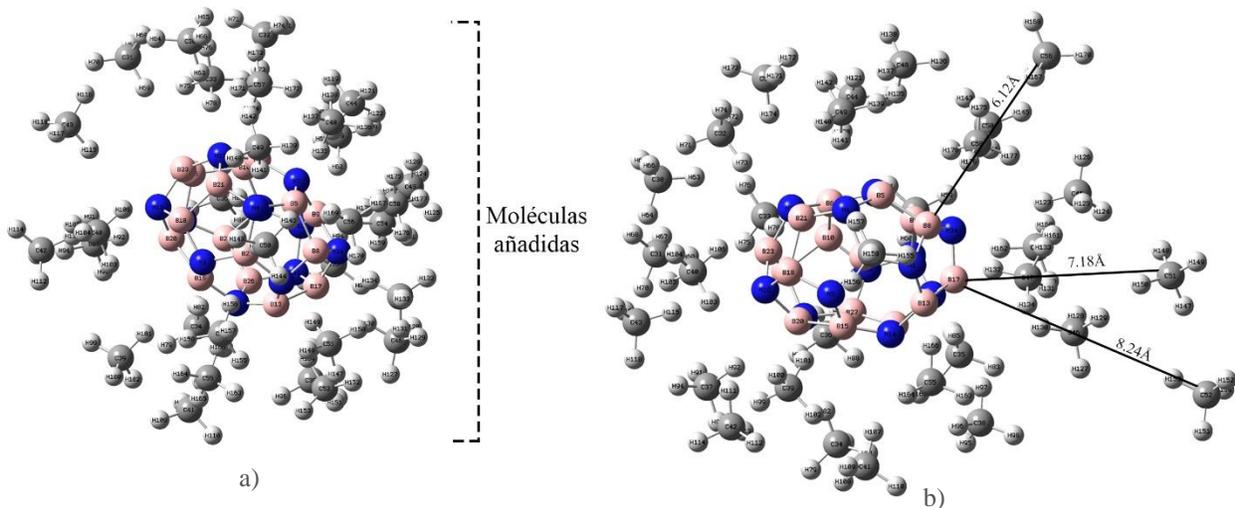


Figura 39. a) Construcción de la posición inicial y b) optimización geométrica de la estructura.

En este punto, por la visualización gráfica de la estructura se puede predecir que la interacción entre las moléculas y el fullereno es del tipo van der Waals. Sin embargo, el NCI en la Figura 40 nos muestra que las moléculas pertenecientes a la segunda capa de adsorción sólo interactúan con la monocapa y pueden ser fácilmente desorbidas al carecer de interacción con el fullereno.

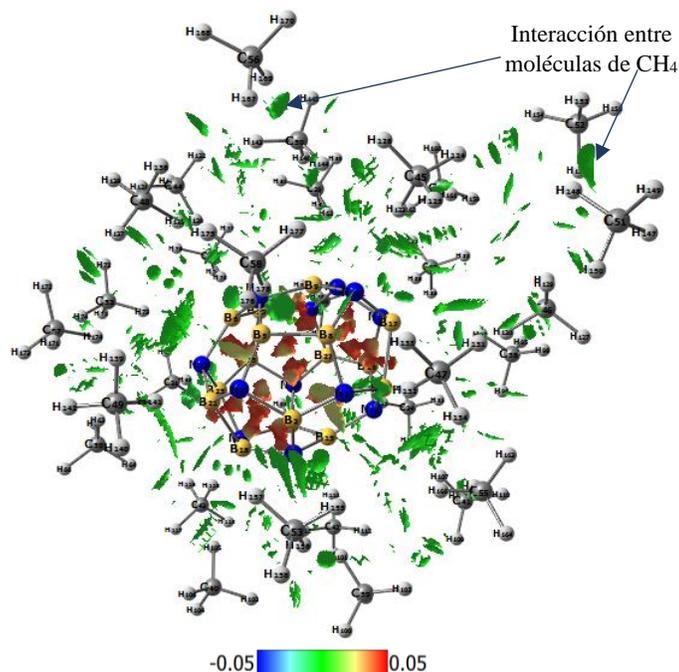


Figura 40. Isosuperficies de interacciones no covalentes del sistema  $B_{16}N_{12}-30CH_4$ .

### 7.6.2 Propiedades electrónicas de la adsorción en tendencia de 5, 10, 15 y 30 moléculas de metano

El proceso por el cual se adsorbieron las moléculas de metano se conoce como fisisorción porque implica interacciones de van der Waals entre las moléculas de  $CH_4$  y la estructura fullerénica [96]. Debido a esto los cambios en la distribución de carga serán despreciables, tal como sucede con la interacción del metano con el fullereno  $B_{36}N_{36}$  [68] y en el fullereno  $B_{80}$  [65]. En la Figura 41 se observa la distribución de carga NBO durante el proceso de adsorción en tendencia. Para comparar el cambio en las cargas atómicas en el sistema  $B_{16}N_{12}-5CH_4$  se incluye la estructura  $B_{16}N_{12}-CH_4$ , donde podemos observar que las cargas de los átomos de hidrógeno de la molécula de metano del sistema  $B_{16}N_{12}-CH_4$  presentan un cambio de  $0.009 |e|$  y  $0.011 |e|$ , tal como se observa en la Figura 41 a) y b). Además, en la región del fullereno donde interactúa el metano (hexágono 3 y pentágono 10) los átomos de boro presentan el mayor cambio de carga de  $0.026 |e|$  y  $0.011 |e|$ , disminuyendo su carácter positivo, es decir, están recibiendo densidad de carga por parte de las moléculas de metano más cercanas. Por otro lado, los átomos de nitrógeno tienen un cambio despreciable de carga debido a que en el sistema  $B_{16}N_{12}-5CH_4$  las moléculas de  $CH_4$  interactúan principalmente con los átomos de boro.

En la formación del sistema  $B_{16}N_{12}-10CH_4$ , el análisis de cargas se centra sólo sobre los sitios de interacción en el fullereno porque las cargas de los átomos de hidrógeno no presentan cambios significativos. En la Figura 41 b) y c) se muestra que los principales cambios en la carga atómica continúan en los átomos de boro del hexágono 3 y pentágono 10, con valores de  $\Delta Q = 0.009 |e|$  y  $0.011 |e|$ . Estas diferencias de carga aún menores a las presentadas en el sistema  $B_{16}N_{12}-5CH_4$

indican que la interacción entre metano y el fullereno es más débil a mayor concentración de CH<sub>4</sub>. Además, los átomos de boro adquieren una carga más positiva transfiriendo parte de la carga atómica que tenían en el sistema B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-5CH<sub>4</sub> a los átomos de nitrógeno más cercanos. Cuando aumenta la cantidad de moléculas de metano sobre el fullereno, como en el sistema B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-15CH<sub>4</sub> y B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-30CH<sub>4</sub>, el cambio en la carga atómica de los átomos de boro sobre las regiones donde interactúan las moléculas disminuye hasta 0.005 |e| e incluso en los átomos de nitrógeno es de 0.002 |e|, considerándose despreciable, tal como se presenta en la [Figura 41 d\) y e\)](#). La transferencia de carga se da desde los átomos de boro a los átomos de nitrógeno, es decir, en el proceso de adsorción el nitrógeno tiende a concentrar mayor cantidad de electrones.

Analizando las moléculas de metano, observamos que la carga de los átomos de hidrógeno más cercanos al fullereno es distinta con los más alejados. Se puede observar un patrón donde el H tiene carga entre 0.250 |e| y 0.270 |e|, mientras que los más alejados, al no interactuar con los átomos de boro y nitrógeno, adquieren valores alrededor de 0.230 |e|, muy cercana a su carga inicial de 0.238 |e|. Por otro lado, el átomo de carbono tiene una carga entre -0.950 |e| y -0.960 |e|, donde las moléculas más alejadas de la principal zona de interacción en el fullereno (hexágono 3 y pentágono 10) provoca un menor cambio en la distribución de carga del carbono.

Los sistemas de nitruro de boro no son eficientes en la retención o adsorción de metano, como se mencionó en la formación del sistema B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-CH<sub>4</sub>. Por lo que la débil interacción entre las moléculas y el fullereno impide los cambios significativos en las propiedades electrónicas obtenidas a partir de las energías de los orbitales HOMO y LUMO. En la [Figura 42](#) se muestran las isosuperficies de los orbitales moleculares HOMO y LUMO up y down donde podemos observar que no cambia con el aumento en la concentración de moléculas de metano. Los orbitales HOMO down y up se concentran principalmente sobre el hexágono 3 y pentágono 10, razón por la que existe una mayor interacción en esta zona. Por otro lado, los orbitales LUMO up abarcan la mayor parte del fullereno, con excepción de los átomos de boro del pentágono 10 y el centro del hexágono 3, en los cuales están presentes los orbitales HOMO.

La interacción del fullereno con las moléculas de metano generó cambios despreciables en las energías HOMO y LUMO. En la [Gráfica 12](#) se presentan los valores del  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ , basándonos principalmente en el  $\Delta E_{HOMO-LUMO_{prom}}$ , obtenido de promediar el  $\Delta E_{HOMO-LUMO \uparrow}$  y  $\Delta E_{HOMO-LUMO \downarrow}$ , donde la mayor aportación lo generan las energías de los orbitales HOMO-LUMO up. Además, podemos observar una tendencia a disminuir conforme se aumenta la cantidad de metano que interactúa con el fullereno. Sin embargo, el mayor cambio se genera cuando el proceso pasa del sistema B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-5CH<sub>4</sub> al B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-10CH<sub>4</sub>, con diferencia del 3.0%. A pesar de observar un gráfico con tendencia a disminuir, los cambios despreciables del  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$  generan que la conductividad del fullereno se mantenga constante [78] y no se pueda utilizar a este nanomaterial como sensor de moléculas de metano.

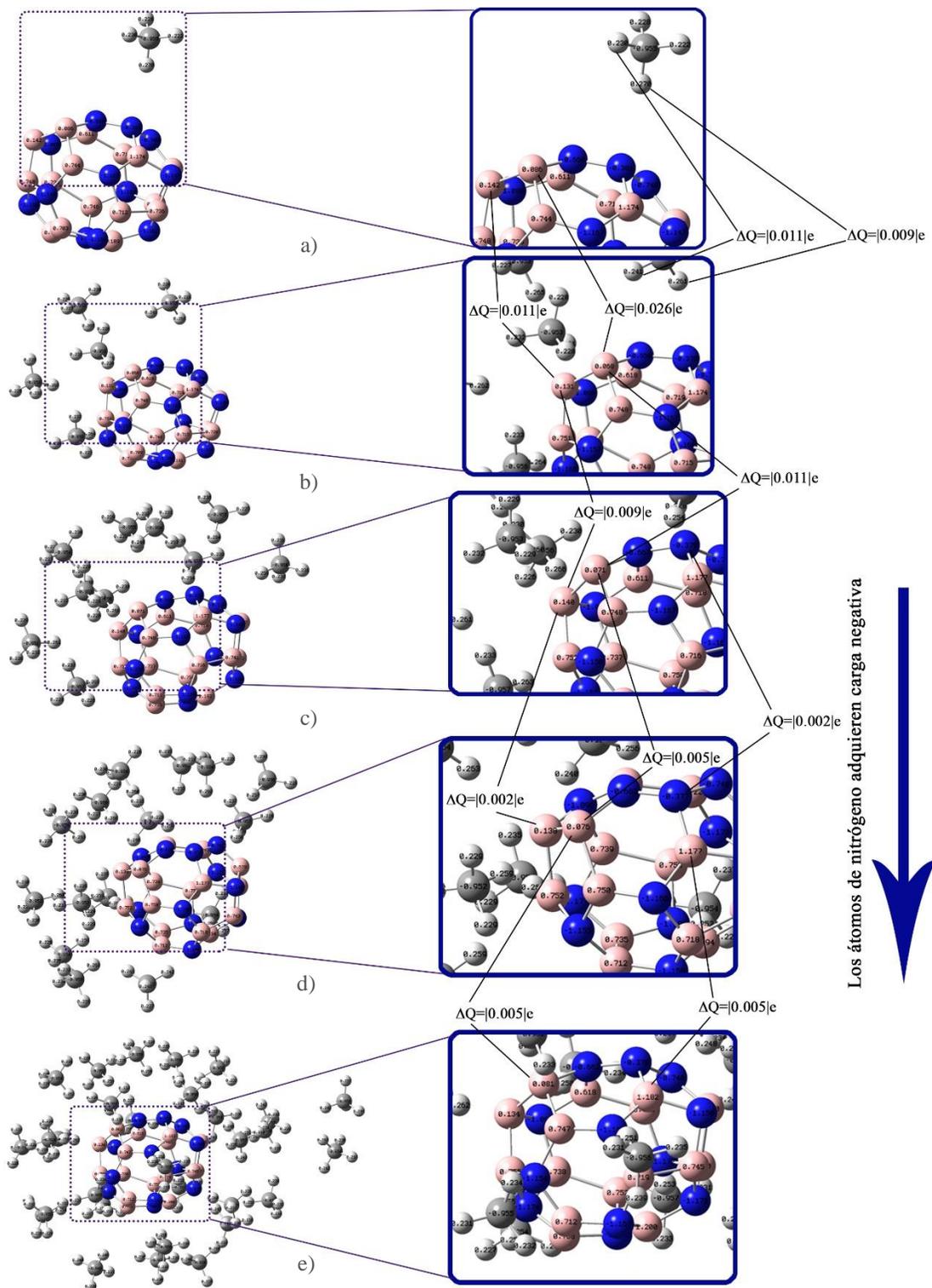
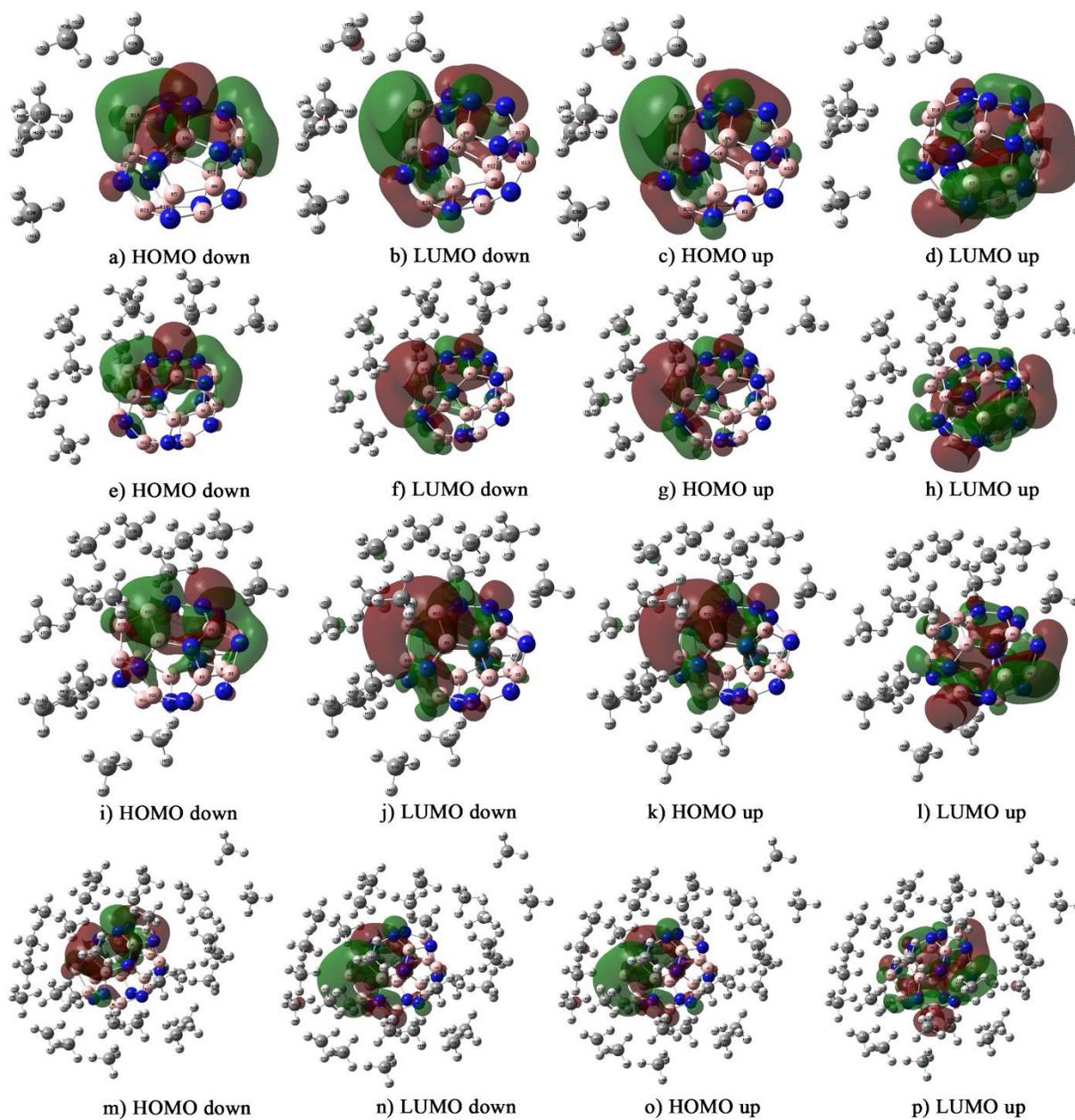
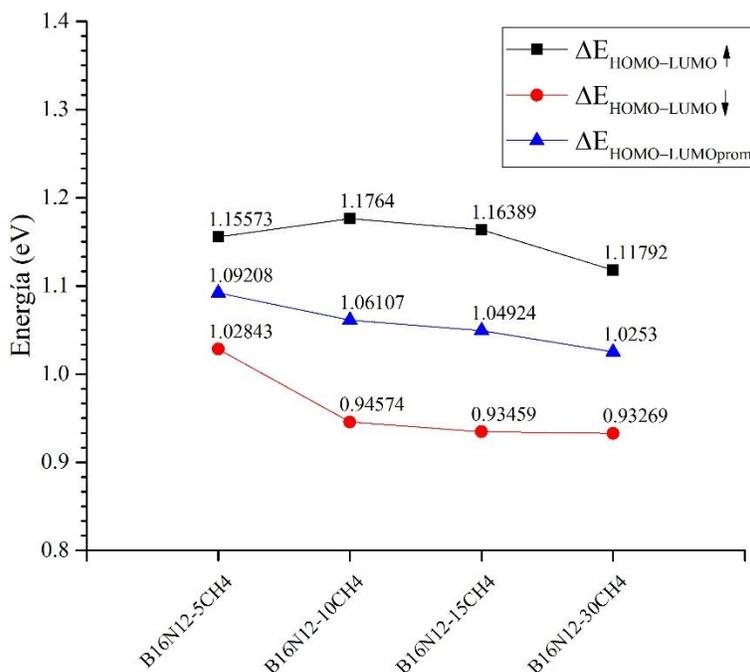


Figura 41. Distribución de carga NBO en los sitios de interacción de a)  $B_{16}N_{12}-CH_4$ , b)  $B_{16}N_{12}-5CH_4$ , c)  $B_{16}N_{12}-10CH_4$ , d)  $B_{16}N_{12}-15CH_4$ , e)  $B_{16}N_{12}-30CH_4$ .



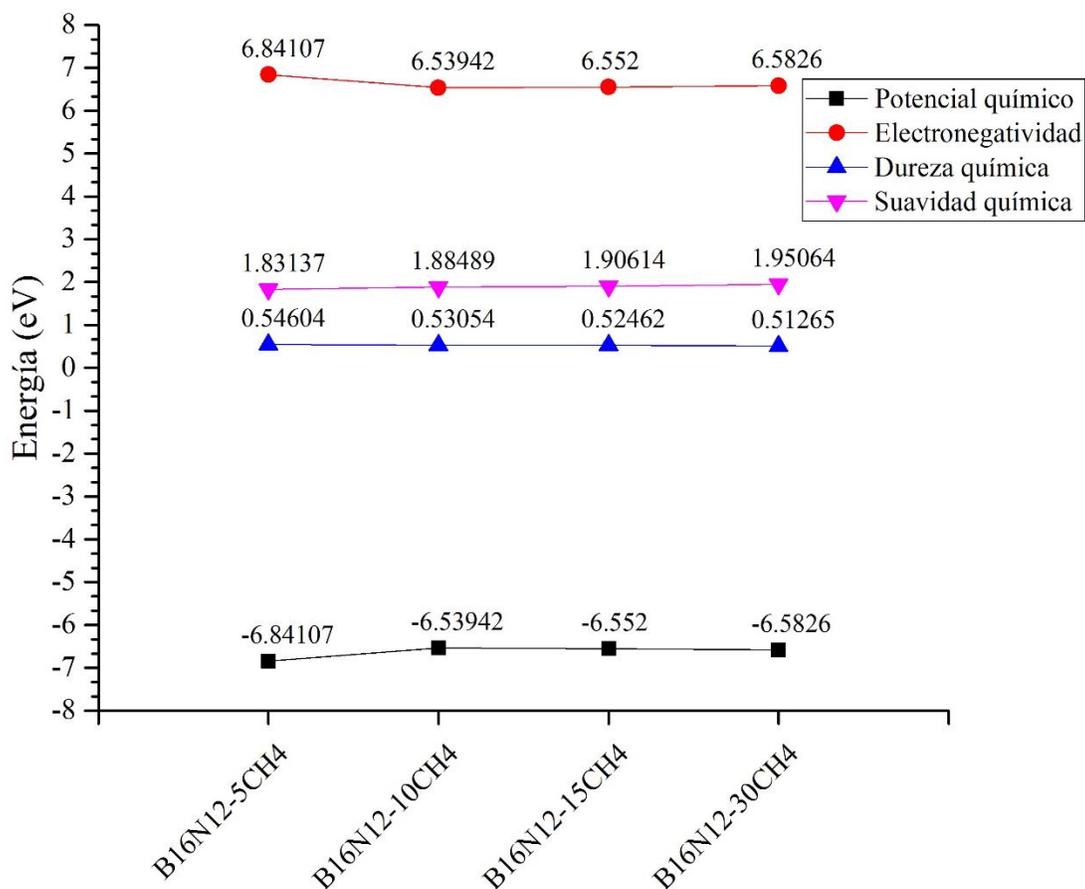
*Figura 42. Orbitales HOMO y LUMO de a)-d) el sistema  $B_{16}N_{12}-5CH_4$ , e)-h) el sistema  $B_{16}N_{12}-10 CH_4$ , i)-l)  $B_{16}N_{12}-15 CH_4$  y m)-p)  $B_{16}N_{12}-30 CH_4$ .*



Gráfica 12. Energía del  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  de los sistemas del proceso de adsorción.

El hecho de que los orbitales HOMO y LUMO no modifiquen su distribución y tengan un cambio despreciable de energía, demuestra que las moléculas de metano no alteran la estructura electrónica del fullereno. Esto sucede con el potencial químico electrónico ( $\mu$ ), registrado en la Gráfica 13, donde la línea de tendencia se mantiene constante, presentando un cambio del 4.0% en el proceso de adsorción de cinco a diez moléculas de metano. El bajo cambio en el potencial químico crea una alta estabilidad del sistema formado. Sin embargo, por el alto valor de electronegatividad, estos se verán atraídos a regiones de mayor concentración electrónica, abriendo la posibilidad de formación de enlaces [77].

Los valores de dureza y suavidad química (Gráfica 13) no varían entre cada sistema formado. A pesar de tener cambios despreciables, se nota una tendencia a disminuir la dureza química conforme el fullereno interactúa con una mayor cantidad de metano, por lo tanto, la blandura química aumenta, lo que convierte al fullereno en un sistema más reactivo [88].



Gráfica 13. Potencial químico, electronegatividad, dureza y blandura química de los sistemas  $B_{16}N_{12}-nCH_4$  ( $n=5, 10, 15$  y  $30$ ).

Obtenidos los valores de dureza y potencial químico, se calcula el índice de electrofilicidad para estimar la reactividad de sistemas formados. Los resultados presentados en la [Tabla 7](#) muestran que la estabilidad estructural de los sistemas formados no cambian con el aumento de las moléculas de metano que interactúan con el fullereno. Cabe mencionar que los valores altos indican que, aún después del proceso de adsorción, los sistemas se verán atraídos por regiones ricas en electrones, tal como se mencionó en la electronegatividad.

Los sistemas  $B_{16}N_{12}-5CH_4$ ,  $B_{16}N_{12}-10CH_4$  y  $B_{16}N_{12}-15CH_4$  tienen polaridades menores en comparación al fullereno aislado (4.06 D) debido a que las moléculas de metano se concentran sobre la región de mayor densidad electrónica de este, equilibrando las cargas y reduciendo el dipolo formado. Sin embargo, cuando el fullereno es saturado con 30 moléculas de  $CH_4$  el dipolo se vuelve a generar con mayor intensidad, provocando que el momento dipolar aumente a 6.28 D a causa del metano que cubre las regiones que hasta el sistema  $B_{16}N_{12}-15CH_4$  se encontraban libres.

Tabla 7. Índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) en eV y momento dipolar ( $\rho$ ) en Debye (D).

Sistema	$\omega$	$\rho$
B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> -5CH <sub>4</sub>	42.85	2.35
B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> -10CH <sub>4</sub>	40.30	1.77
B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> -15CH <sub>4</sub>	40.91	2.15
B <sub>16</sub> N <sub>12</sub> -30CH <sub>4</sub>	42.26	6.28

### 7.6.3 Análisis vibracional

La estabilidad de la estructura se confirma con el cálculo vibracional, careciendo de frecuencias imaginarias indicando que los sistemas formados son mínimos globales y no local. La señal que se encuentra en 3183.04 cm<sup>-1</sup>, 3183.42 cm<sup>-1</sup>, 3185.66 cm<sup>-1</sup> y 3185.99 cm<sup>-1</sup> corresponde al movimiento stretching antisimétrico del enlace C-H del metano [92], como se muestran en las Figuras 43, 44, 45 y 46 respectivamente. Esta señal aumenta su intensidad conforme aumenta la concentración de moléculas de CH<sub>4</sub>, sin embargo, las señales en 3057.49 cm<sup>-1</sup>, 3059.64 cm<sup>-1</sup>, 3063.54 cm<sup>-1</sup> y 3063.21 cm<sup>-1</sup> en cada figura, no presentan aumento de la señal porque el movimiento de stretching simétrico del enlace C-H sólo lo presenta una molécula de metano. Por otra parte, las señales restantes corresponden al movimiento de stretching simétrico de los enlaces B-N del fullereno.

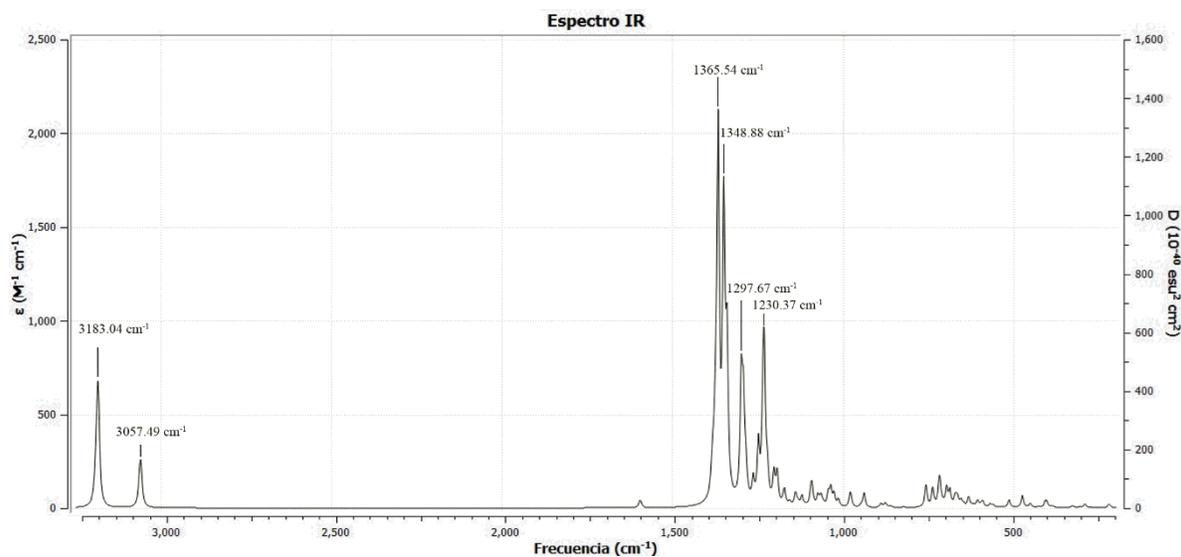


Figura 43. Espectro de infrarrojo (IR) del sistema B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-5CH<sub>4</sub>.

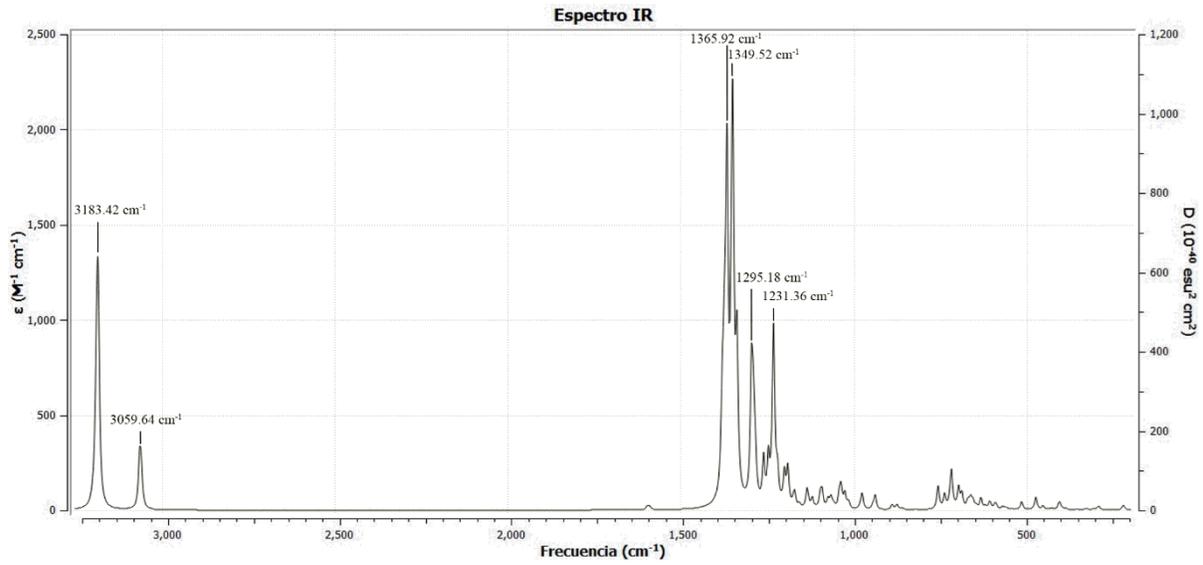


Figura 44. Espectro de infrarrojo (IR) del sistema  $B_{16}N_{12}-10CH_4$

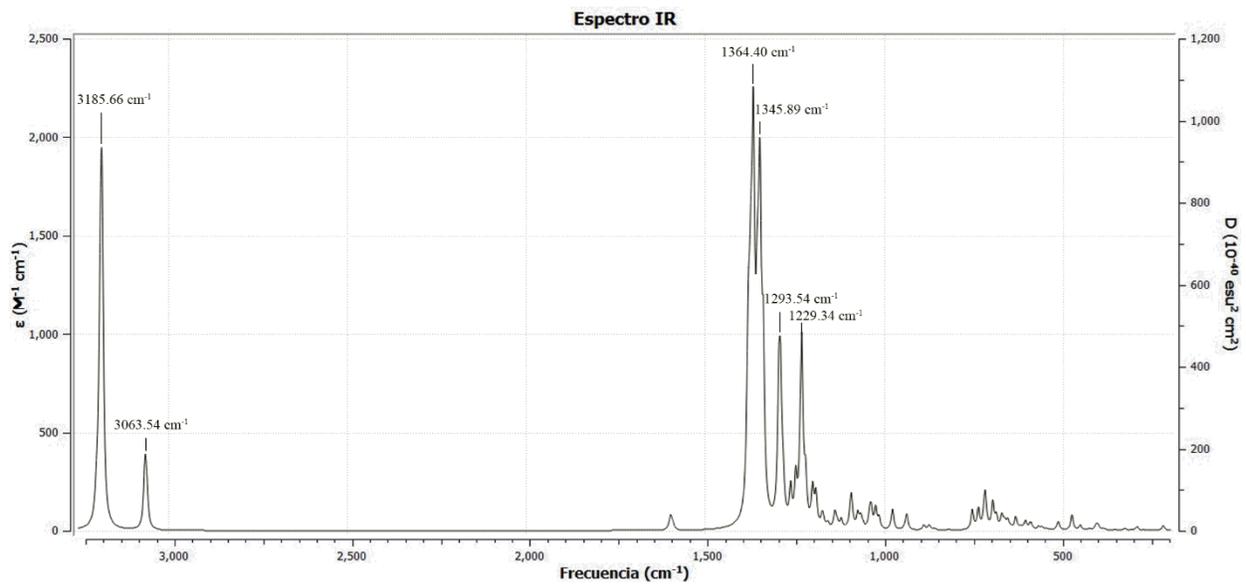


Figura 45. Espectro de infrarrojo (IR) del sistema  $B_{16}N_{12}-15CH_4$

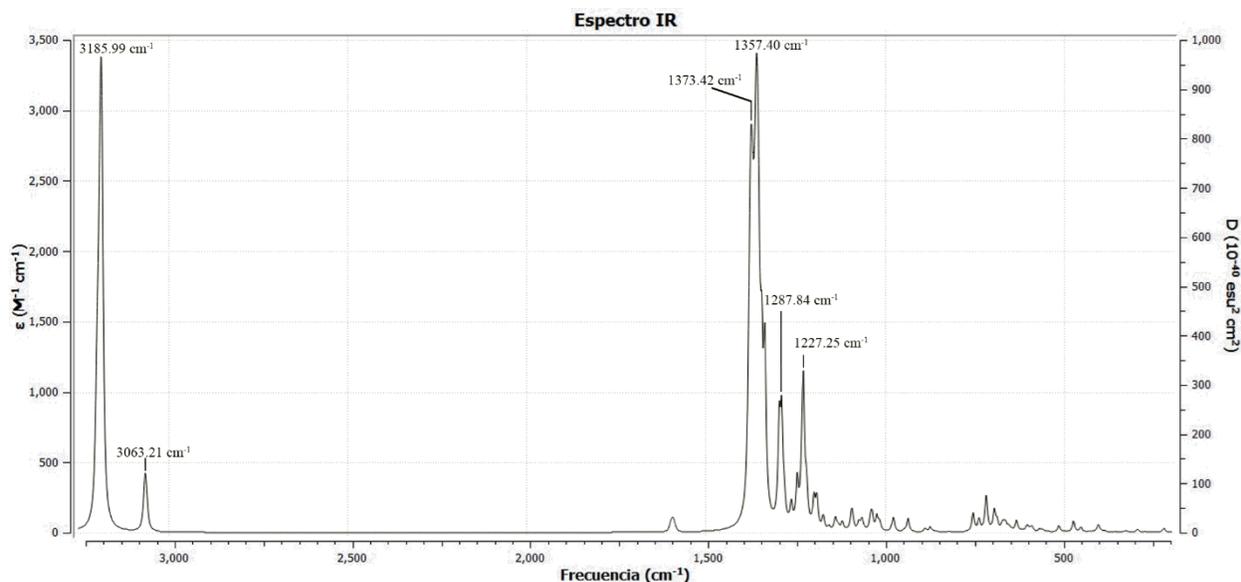


Figura 46. Espectro de infrarrojo (IR) del sistema  $B_{16}N_{12}-30CH_4$

## 7.7 Energía de adsorción de metano

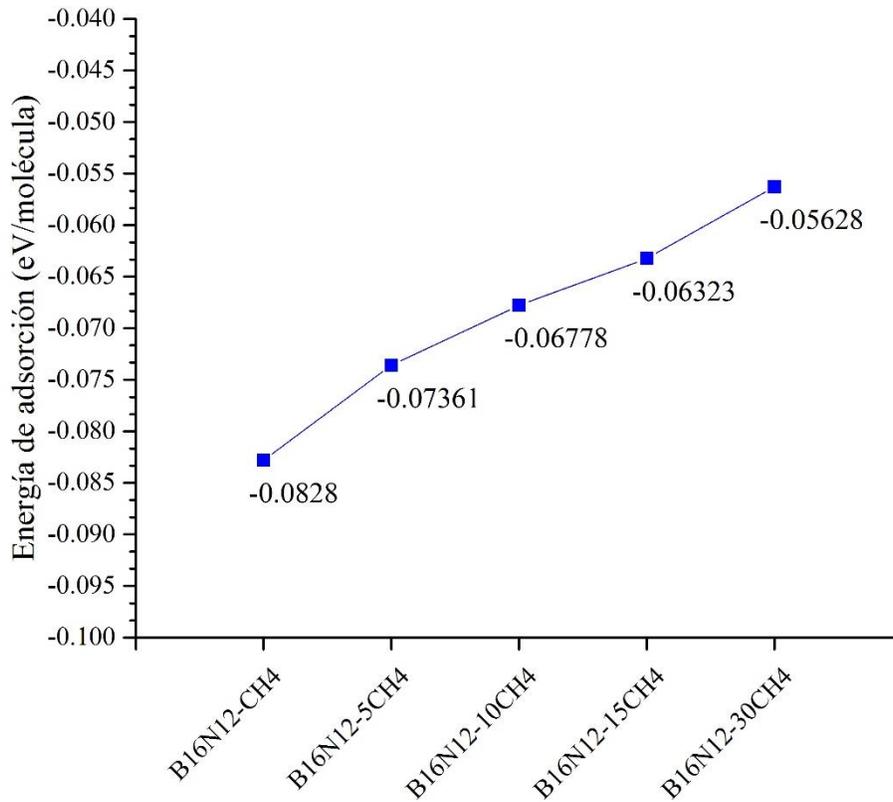
El metano es un hidrocarburo muy estable y poco reactivo, y la captura o adsorción de este gas es una tarea difícil de resolver. Las energías de adsorción que se han calculado mediante estudios DFT son relativamente bajas y generan una adsorción física, sin embargo, los materiales dopados con átomos pesados resultan ser los más eficaces, como el paladio [97] o incluso el aluminio [98]. Para el objetivo de esta investigación, el fullereno  $B_{16}N_{12}$  requiere ser un mal adsorbente de metano para que tenga especial selectividad por las moléculas de nitrógeno. En la Gráfica 14 se presentan las energías de adsorción por molécula de metano que interactúa con el fullereno, en la cual se observa una tendencia de aumento conforme este se va saturando de  $CH_4$ , muy similar a la tendencia que se tuvo al adsorber seis moléculas de metano [33]. El valor más bajo de  $-0.0828 \text{ eV/molécula}$  corresponde a la adsorción de una sola molécula de metano ( $B_{16}N_{12}-CH_4$ ) mediante el proceso de fisisorción, porque no se forman enlaces químicos y el NCI indica que las interacciones son del tipo van der Waals. Este valor demuestra que el fullereno, incluso con enlaces homonucleares y carga aniónica, no puede ser utilizado como adsorbente de este gas, favoreciendo su aplicación como removedor de nitrógeno en el gas natural porque el  $CH_4$  tiene una débil interacción con el fullereno.

## 7.8 Adsorción de nitrógeno en una mezcla con metano

### 7.8.1 Análisis estructural

La aplicación del fullereno  $B_{16}N_{12}$  para separar moléculas de nitrógeno del gas natural depende del comportamiento de este nanomaterial al interactuar con ambas moléculas al mismo tiempo. Por los

resultados obtenidos en la adsorción de ambos gases por separado, se estima que el fullereno tiene una mayor capacidad de retener y/o adsorber nitrógeno, en comparación con el metano.



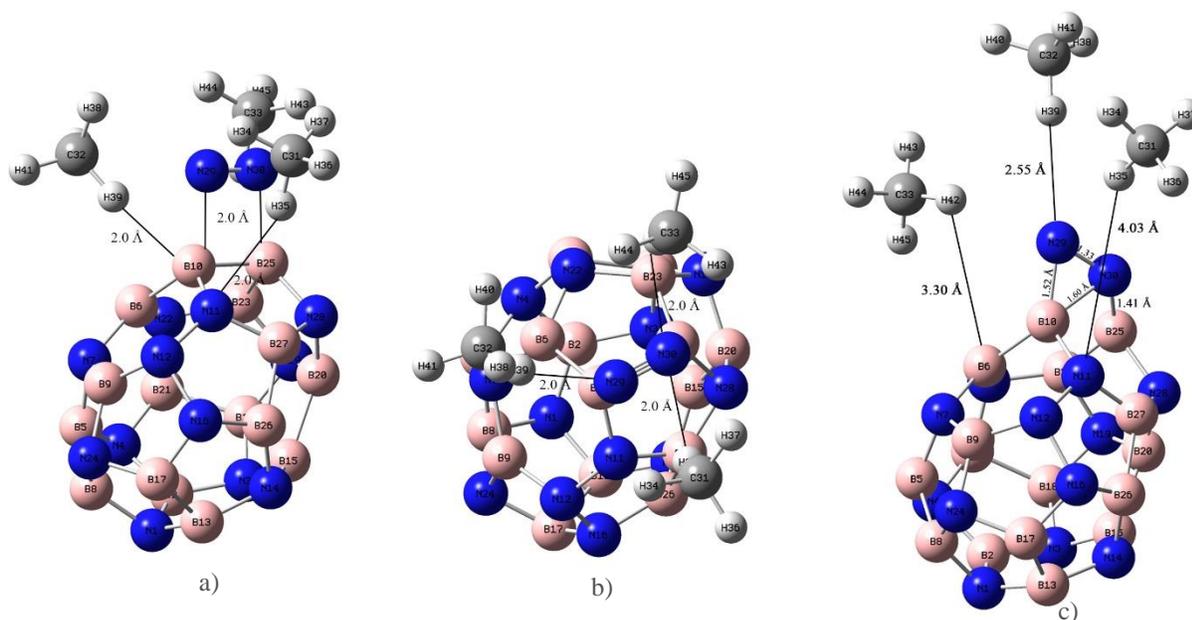
Gráfica 14. Energías de adsorción ( $E_{ad}$ ) de los complejos  $B_{16}N_{12}-nCH_4$  ( $n=1, 5, 10, 15$  y  $30$ ) en eV/molécula.

Para evaluar el comportamiento del fullereno ante la presencia de  $N_2$  y  $CH_4$  se realizan los cálculos con cinco diferentes relaciones  $N_2:CH_4$  que corresponden a las concentraciones molares en las que se encuentra el nitrógeno y metano en un yacimiento de gas natural [9].

En todas las relaciones se construyen tres diferentes estructuras iniciales las cuales fueron optimizadas geométricamente y se trabaja sólo con la de mínima energía, dando como resultado estructuras similares respecto a la posición de la molécula de nitrógeno.

En la relación 1:3 de nitrógeno y metano se construye la geometría inicial tal como se observa en la Figura 47a. La molécula de nitrógeno y metano tienen una distancia de  $2.0 \text{ \AA}$  al átomo más cercano al fullereno y cada  $CH_4$  se encuentra separado  $2.0 \text{ \AA}$  al átomo de nitrógeno perteneciente a la molécula de  $N_2$ , formado una distribución triangular, como se muestra en la Figura 47b. Las moléculas de metano se posicionan sobre el átomo B10, B25 y N11 del fullereno con el átomo de hidrógeno en dirección a ellos. La molécula de nitrógeno se coloca en forma horizontal sobre los átomos B10 y B25, sitio donde se logró enlazar a dos moléculas de nitrógeno cuando se formó el complejo  $B_{16}N_{12}-5N_2$ . En la Figura 47c se representa la estructura optimizada geométricamente y podemos observar que la molécula de nitrógeno fue capturada por completo. El triple enlace  $N \equiv N$  del  $N_2$  desaparece y se forma un enlace sencillo de distancia  $1.33 \text{ \AA}$ , característico del enlace N-N [99]. El átomo N29 se enlaza al átomo B10 del fullereno con una longitud de  $1.52 \text{ \AA}$ , la cual

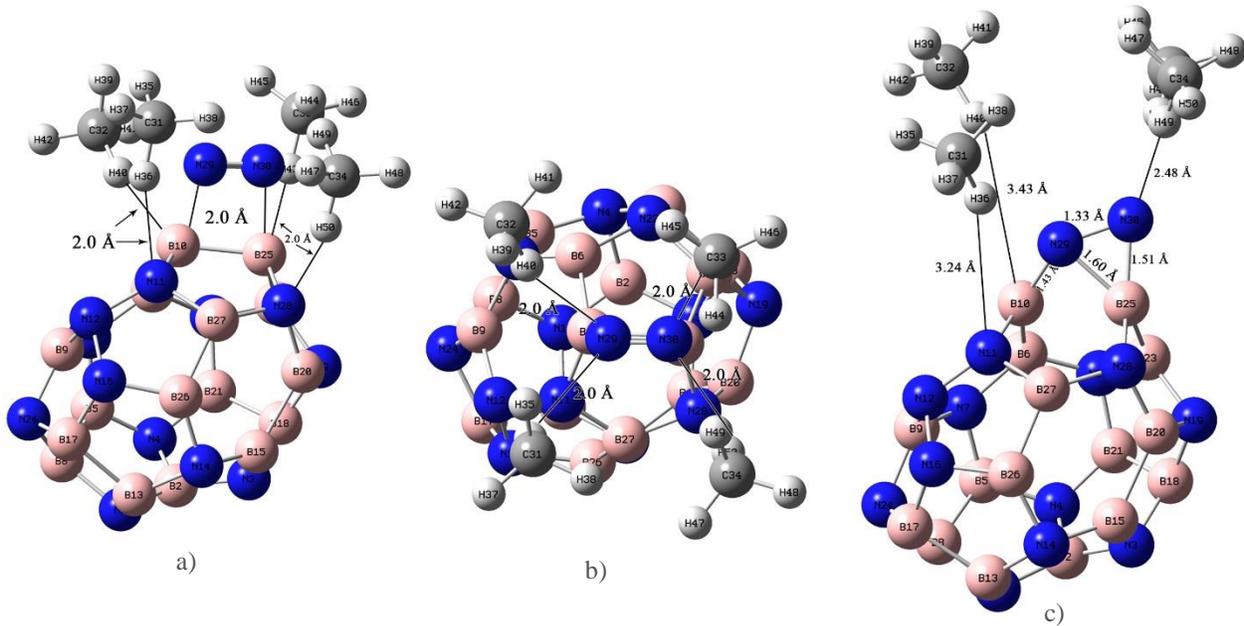
es una distancia mayor en comparación con los enlaces B-N del fullereno. Por otro lado, el átomo N30 forma dos enlaces, uno con el átomo B10 de 1.60 Å y otro con el átomo B25 de 1.41 Å. El enlace B10-N30 podría ser débil y fácil de romper por tener una mayor distancia de separación que no es común en ese tipo de enlaces [4], mientras que el enlace B25-N30 es más fuerte y característico en los materiales de nitruro de boro. Además, podemos notar que el enlace B10-B25 se rompió para darle preferencia a la formación de los enlaces B-N. La razón principal de esto se encuentra en las energías de enlace B-B y B-N, las cuales son de 2.32 eV y 4.0 eV [100] respectivamente. Como el enlace heteronuclear B-N es más estable en su formación, tiende a formarse rompiendo el enlace homonuclear B-B de menor energía. Finalmente, las moléculas de metano se alejan del fullereno a una distancia de 3.30 Å hasta 4.03 Å, como se observa en la [Figura 47c](#), sin embargo, recordemos que el metano tiene una tendencia a posicionarse sobre átomos de nitrógeno, por lo que una de estas se coloca sobre el N<sub>2</sub> adsorbido a una distancia de 2.55 Å.



*Figura 47. a) Geometría inicial del complejo B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-N<sub>2</sub>-3CH<sub>4</sub>, b) vista superior de la geometría inicial y c) optimización geométrica y formación del complejo B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-N<sub>2</sub>-3CH<sub>4</sub>.*

Cuando el fullereno interactúa con nitrógeno y metano en una relación 1:4, la molécula de N<sub>2</sub> responde de forma similar al complejo B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-N<sub>2</sub>-3CH<sub>4</sub>. La geometría inicial del complejo B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-N<sub>2</sub>-4CH<sub>4</sub> se muestra en la [Figura 48a](#) donde la molécula de N<sub>2</sub> se posiciona horizontalmente sobre el enlace B10-B25 del fullereno, a una distancia de 2.0 Å. Las moléculas de CH<sub>4</sub> rodean al N<sub>2</sub> en una distribución cuadrada separadas por 2.0 Å al átomo de nitrógeno más cercano, como se observa en la [Figura 48b](#). La orientación de cada molécula de CH<sub>4</sub> era tal que un átomo de hidrógeno quedara en dirección al fullereno a una distancia de 2.0 Å y se colocaron sobre los átomos B10, B25, N11 y N28. La optimización geométrica en la [Figura 48c](#) muestra que la molécula de N<sub>2</sub> fue capturada por los átomos B10 y B25 del fullereno, generando enlaces del tipos químico como sucedió con el complejo B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-N<sub>2</sub>-3CH<sub>4</sub>. Podemos observar que el enlace homonuclear B-B se rompió para dar paso a la formación de tres enlaces: 1) enlace B10-N29 de 1.43 Å, 2) enlace B25-N30 de 1.51 Å y 3) enlace B25-N29 con 1.60 Å de longitud, que son más estables. El triple enlace

de la molécula de  $N_2$  ahora es un enlace sencillo de 1.33 Å, generando una mayor separación entre los átomos de nitrógeno. Por otro lado, las moléculas de metano se alejan del fullereno a una distancia entre 3.43 Å y 3.24 Å. Además, dos moléculas de  $CH_4$  se posicionan sobre el  $N_2$  adsorbido por la atracción entre los átomos de hidrógeno del metano y nitrógeno.



*Figura 48. a) Geometría inicial del complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$ , b) vista superior de la geometría inicial y c) optimización geométrica y formación del complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$ .*

En la interacción del fullereno con la relación 1:6 de  $N_2$  y  $CH_4$ , se forma un enlace muy similar a la estructura  $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$ , donde los átomos B10 y B25 rompen su enlace homonuclear para formar enlaces B-N con la molécula de  $N_2$  como se observa en la [Figura 49c](#). Las longitudes de enlace idénticas al anterior caso, con excepción del enlace B25-N29 que mide 0.01 Å más que en el complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$ , representando un cambio insignificante. Las moléculas de metano se alejan de la superficie del fullereno a una distancia entre 3.45 Å y 4.0 Å, sin embargo, todas tienen un átomo de hidrógeno en dirección a la molécula de  $N_2$  capturada. A partir de la estructura inicial, mostrada en la [Figura 49a](#) donde las moléculas de  $CH_4$  rodean al  $N_2$  generando una estructura hexágona, como se observa en la [Figura 49b](#), se puede deducir que al formar los nuevos enlaces B-N, los átomos de hidrógeno presentan una tendencia a posicionarse sobre el  $N_2$ , como sucedía en la interacción del fullereno con  $n$  moléculas de metano.

Un caso particular es el  $B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$ , porque el resultado de la optimización geométrica es distinto a los complejos previamente obtenidos. Cuando el fullereno interactúa con una relación 1:9 de  $N_2:CH_4$ , el átomo B25 forma un enlace sencillo con un átomo de  $N_2$ . La longitud de enlace B25-N29 es de 1.45 Å y de 1.13 Å para el doble enlace N29-N30, como se observa en la [Figura 50b](#). Por otra parte, las moléculas de metano se dispersan alrededor del  $N_2$  capturado a una distancia entre 2.65 Å y 3.23 Å del átomo más cercano al fullereno. Además, la molécula más alejada de  $CH_4$  se encuentra a 5.29 Å del fullereno, posicionada sobre la molécula de nitrógeno. Observando la [Figura 50a](#) analizamos que la posición inicial de la molécula de nitrógeno era de forma vertical

sobre el átomo B25 a 2.0 Å de distancia y con 6 moléculas de CH<sub>4</sub> rodeandola en una estructura hexagonal, mientras las restantes se colocan sobre el N<sub>2</sub>.

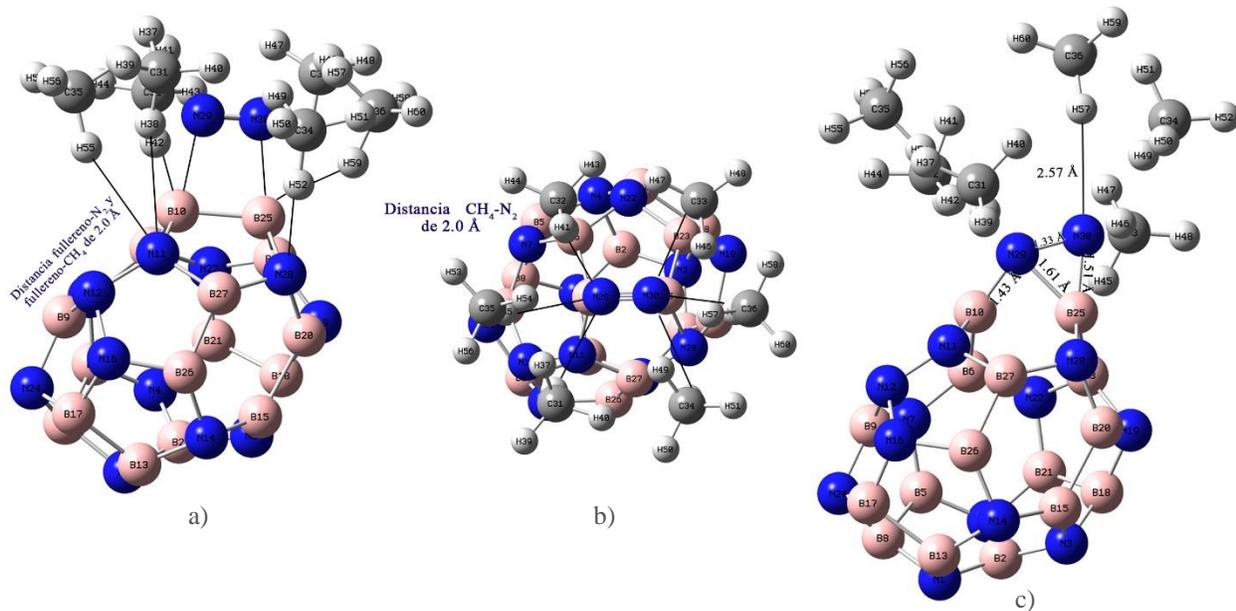


Figura 49. a) Geometría inicial del complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$ , b) vista superior de la geometría inicial y c) optimización geométrica y formación del complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$ .

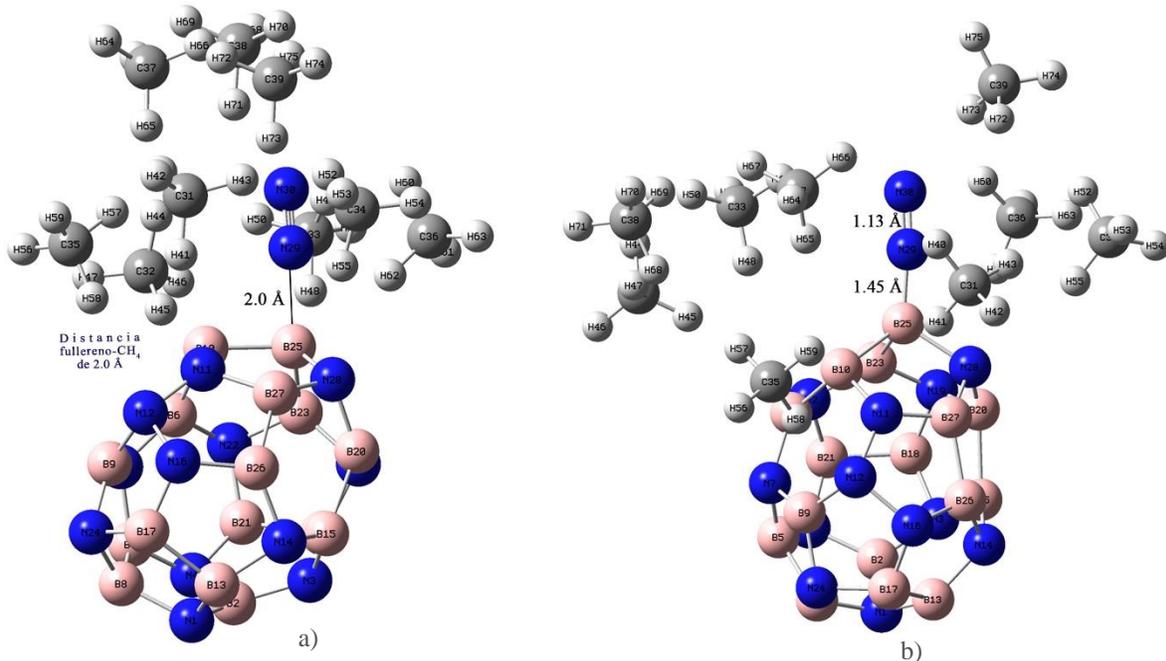
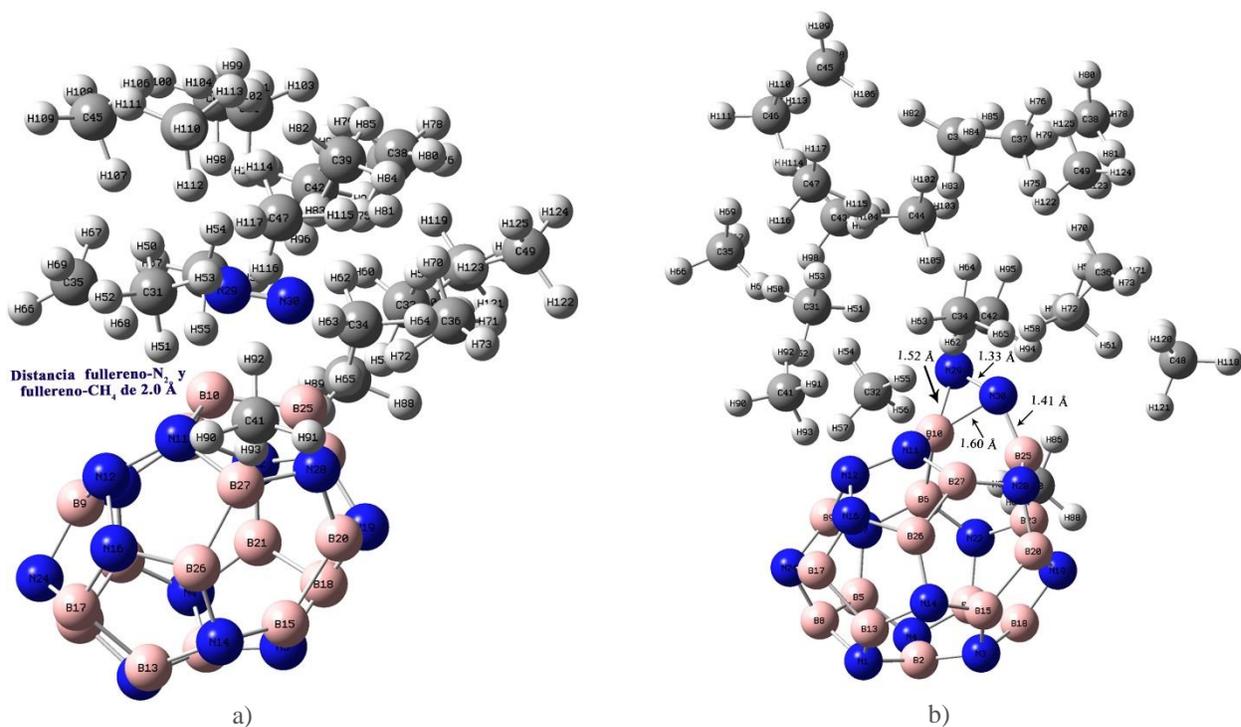


Figura 50. a) Geometría inicial del complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$ , y b) optimización geométrica y formación del complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$ .

El último caso de interés corresponde al utilizar una relación 1:19 de  $N_2:CH_4$  para trabajar el caso cuando en el yacimiento de gas natural se obtiene metano de pureza muy alta. La **Figura 51a** presenta la geometría inicial del complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$ , donde se parte del hecho de que una molécula de nitrógeno está rodeada de una gran cantidad de moléculas de  $CH_4$ . Por tal motivo, se colocan 8 moléculas de metano alrededor del  $N_2$  y el resto sobre estas moléculas para cubrir por completo al nitrógeno. La primera capa de metano se encuentra a 2.0 Å de distancia del fullereno, mientras que la segunda capa se encuentra a 2.0 Å de la primera. La optimización geométrica se observa en la **Figura 51b** donde las moléculas de metano se dispersan alrededor del  $N_2$  capturado por los átomos B10 y B25. La forma en la que se enlaza es similar al caso  $B_{16}N_{12}-N_2-CH_4$  porque el átomo B10 es el que contiene los dos enlaces con un mismo átomo de nitrógeno del  $N_2$  y que, a pesar de esto, las longitudes de enlace son similares en todos los casos tratados en este apartado. Esto permite demostrar que el  $CH_4$  tiene menor reactividad frente al fullereno  $B_{16}N_{12}$  en comparación con el nitrógeno molecular.



**Figura 51.** a) Geometría inicial del complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$ , y b) optimización geométrica y formación del complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$ .

La estabilidad de los enlaces formados entre la molécula de  $N_2$  y los átomos B10 y B25 del fullereno se confirma con el cálculo del orden de enlace de Mayer [73] y Wiberg [74]. En la **Tabla 8** se presenta el orden de los enlaces B10-N29, B10-N30, B25-N30, B25-N29 y N29-N30 según la formación de cada complejo utilizando la ecuación de Mayer y la ecuación de Wiberg en la **Tabla 9**. En los complejos  $B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$  y  $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$  la molécula de  $N_2$  forma los mismos enlaces en ambos casos. El átomo B10 forma dos enlaces donde el B10-N29 es el más estable por su valor del orden de enlace de Mayer de 0.7317 y 0.7048 para el complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$  y  $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$  respectivamente. Estos valores indican que el enlace es del tipo covalente polar

[75], sin embargo, sabemos que la teoría de Mayer puede generar resultados muy diferentes para los cálculos de DFT [81], por lo que se aplica también el orden de enlace de Wiberg para obtener valores más certeros. Aplicando esta teoría se obtiene un valor de 1.0651 y 1.0672 para el complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$  y  $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$  respectivamente, demostrando la existencia de una enlace simple y estable por su cercano valor a la unidad. Por otro lado, el enlace B10-N30 en ambos complejos, resulta con valores cercanos a 0.5, tanto con Mayer y Wiberg como se observa en las Tablas 8 y 9. Esto significa que el enlace es poco estable y que puede romperse con la interacción de alguna otra molécula, además indica una deslocalización de electrones generado por la carga aniónica,  $Q = -1 |e|$  [101]. En el enlace B25-N30 se obtienen valores cercanos a 1.0, indicando que es una enlace simple y estable [102] aplicando el cálculo con ambas teorías para el complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$  y  $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$ .

Los complejos  $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$  y  $B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$  obtienen estructuras similares en la captura del nitrógeno donde el enlace B10-N29 es el más estable por su valor cercano a 1.0 del orden de enlace, como se muestra en la Tabla 8 y 9. Para estos dos complejos el átomo B25 es el que forma los dos enlaces con un mismo átomo de nitrógeno del  $N_2$  donde el más estable es el B25-N30 según el cálculo con Wiberg, obteniendo una valor de 1.0842 y 1.0816 para los complejos  $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$  y  $B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$  respectivamente. Sin embargo, el enlace B25-N29 es el inestable por la deslocalización electrónica por considerar una carga aniónica.

Finalmente, el complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$  genera el enlace simple B25-N29 por el valor de 1.1080 del orden de enlace de Wiberg, considerándose estable. Además, como el átomo N30 no formó enlace con átomos de boro del fullereno, sólo rompió un enlace  $\pi$  con el átomo N29 de la molécula de  $N_2$  quedando sólo un enlace doble  $N29 = N30$  según el orden de enlace de Mayer y Wiberg registrados en la Tabla 8 y 9. Lo anterior sólo sucede con el complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$  debido a que, en los demás complejos, tanto el átomo N29 y N30 formaron enlace y por lo tanto sólo queda un enlace simple entre ellos, demostrado con el cálculo de Mayer y Wiberg.

Tabla 8. Orden de enlace de Mayer en los complejos formados.

Complejo	Orden de enlace de Mayer				
	B10-N29	B10-N30	B25-N30	B25-N29	N29-N30
$B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$	0.7317	0.4837	1.1143	NP	1.1236
$B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$	1.0358	NP	0.7467	0.4876	1.1090
$B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$	1.0055	NP	0.7280	0.4850	1.1166
$B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$	NP	NP	NP	0.7252	2.2198
$B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$	0.7048	0.4795	1.0705	NP	1.1097

Tabla 9. Orden de enlace de Wiberg en los complejos formados

Complejo	Orden de enlace de Wiberg				
	B10-N29	B10-N30	B25-N30	B25-N29	N29-N30
$B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$	1.0651	0.6648	1.2987	NP	1.4115
$B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$	1.2566	NP	1.0842	0.6632	1.3888
$B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$	1.2530	NP	1.0816	0.6609	1.3903
$B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$	NP	NP	NP	1.1080	2.7868
$B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$	1.0672	0.6632	1.2903	NP	1.4004

Las moléculas de metano no formaron enlaces químicos, sin embargo, es evidente que la interacción es del tipo físico con el fullereno y el  $N_2$  capturado. Para evaluar esa fuerza física se obtiene el índice de interacciones no covalentes (NCI) a través de la isosuperficie del gradiente de densidad reducida coloreado según la escala de -0.05 a 0.05, como se observa en la Figura 52. Podemos observar que todas las moléculas de  $CH_4$  tienen interacciones del tipo van der Waals muy débiles [84], debido a la coloración verde característica de este tipo de fuerza física. Además, los complejos donde ambos átomos de nitrógeno se enlazaron del  $N_2$  presentan una interacción repulsiva [84] entre los átomos B10 y B25, razón por la que se disocia el enlace entre ellos.

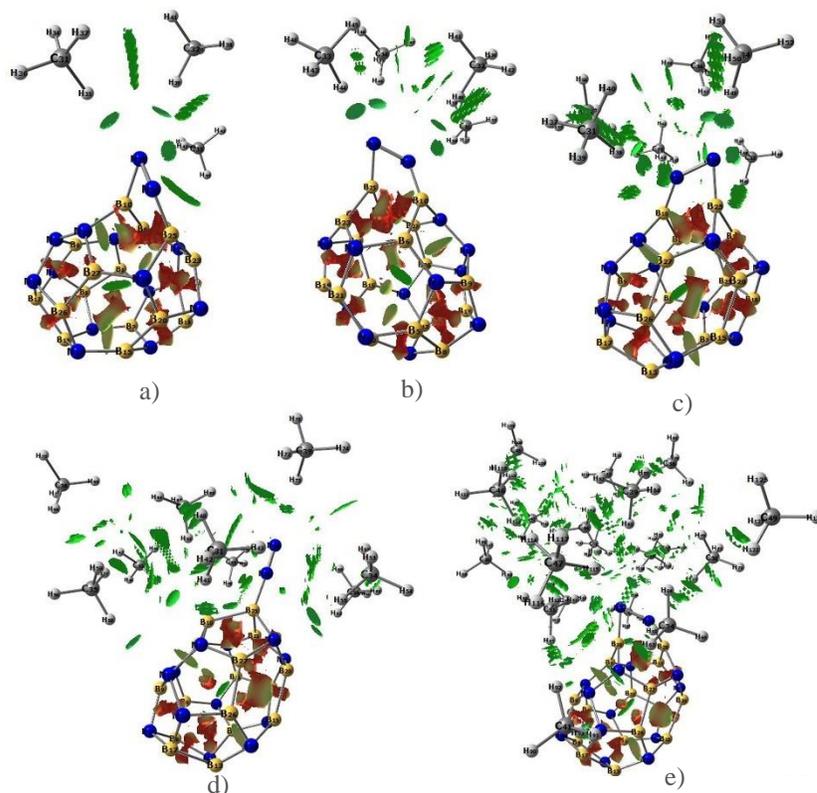


Figura 52. Interacciones no covalentes del complejo a)  $B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$ , b)  $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$ , c)  $B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$ , d)  $B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$  y e)  $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$ .

## 7.8.2 Propiedades electrónicas

La distribución de cargas de los complejos formados se presenta en la [Figura 53](#) con una comparación de las cargas atómicas del fullereno aislado. En los complejos  $B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$  y  $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$  donde la molécula de  $N_2$  se enlaza del mismo modo en ambos casos se presenta una distribución de cargas similares en los átomos B10 y B25 del fullereno, en los que se formaron los enlaces. Para el complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$  las cargas son de  $0.453 |e|$  y  $0.500 |e|$  para el átomo B10 y B25 respectivamente, donde se puede observar por la coloración verde que tiene una carga positiva como se observa en la [Figura 53b](#), es decir, seden densidad electrónica al formar los enlaces con la molécula de nitrógeno. Esto se puede deducir porque este par de átomos tenían una carga cercana a la neutralidad en el fullereno aislado mostrado en la [Figura 53a](#). Similarmente sucede esto en el complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$ , donde la carga es idéntica en el átomo B10 y de  $0.507 |e|$  en el átomo B25, como se presenta en la [Figura 53f](#). Esto demuestra que las cargas atómicas no se ven afectadas por la concentración de metano porque este gas no reacciona con el fullereno, permitiendo que la captura del nitrógeno sea estable. En estos dos últimos complejos las cargas en los átomos de nitrógeno del  $N_2$  capturado son similares, siendo de  $-0.413 |e|$  para el átomo enlazado a B10 en ambos complejos y de  $-0.511 |e|$  y  $-0.527 |e|$  para el enlazado a B25 en el complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$  y  $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$  respectivamente. Originalmente la molécula de  $N_2$  es neutra en las cargas atómicas, por lo que al formar enlace con el fullereno recibe densidad de carga por parte de los átomos B10 y B25, adquiriendo carga negativa.

Los complejos  $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$  y  $B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$  comparten una misma estructura en el enlace de la molécula de nitrógeno, debido a esto al distribución de carga es similar. El átomo B10 tiene una carga de  $0.473 |e|$  y  $0.471 |e|$  en el complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$  y  $B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$  respectivamente, como se presenta en la [Figura 53c y 53d](#). En el átomo B25 las cargas son  $0.460 |e|$  y  $0.465 |e|$  en el complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$  y  $B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$  respectivamente. Estas cargas demuestran que pierden densidad electrónica al capturar la molécula de nitrógeno y la ceden a los átomos de este gas. El átomo de nitrógeno enlazado a B10 tiene una carga de  $-0.534 |e|$  en ambos complejos y de  $-0.395 |e|$  y  $-0.402 |e|$  en el átomo enlazado a B25 en el complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$  y  $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$  respectivamente. La carga negativa surge del desplazamiento de la densidad electrónica sobre el  $N_2$  desde el fullereno.

El caso que es distinto es el complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$  donde la molécula de nitrógeno sólo forma un enlace con el átomo B25, causando una distribución de cargas distinta. Por la coloración, observamos en la [Figura 53e](#) que el átomo B25 se mantiene neutro por su carga de  $-0.024 |e|$  que se aproxima a cero. Además, los átomos de nitrógeno del  $N_2$  tienen carga de  $-0.033 |e|$  y  $-0.017 |e|$ , quedado cerca de la neutralidad. Esto se explica tal como sucedió en el complejo  $B_{16}N_{12}-N_2$ , donde no hubo un cambio significativo en su carga atómica y no pierden densidad de electrones y la transferencia de carga se produce debido a la pérdida de densidad electrónica de los átomos de boro cercanos al enlace formado y no por los átomos de nitrógeno, tal como se muestra en la [Figura 53e](#).

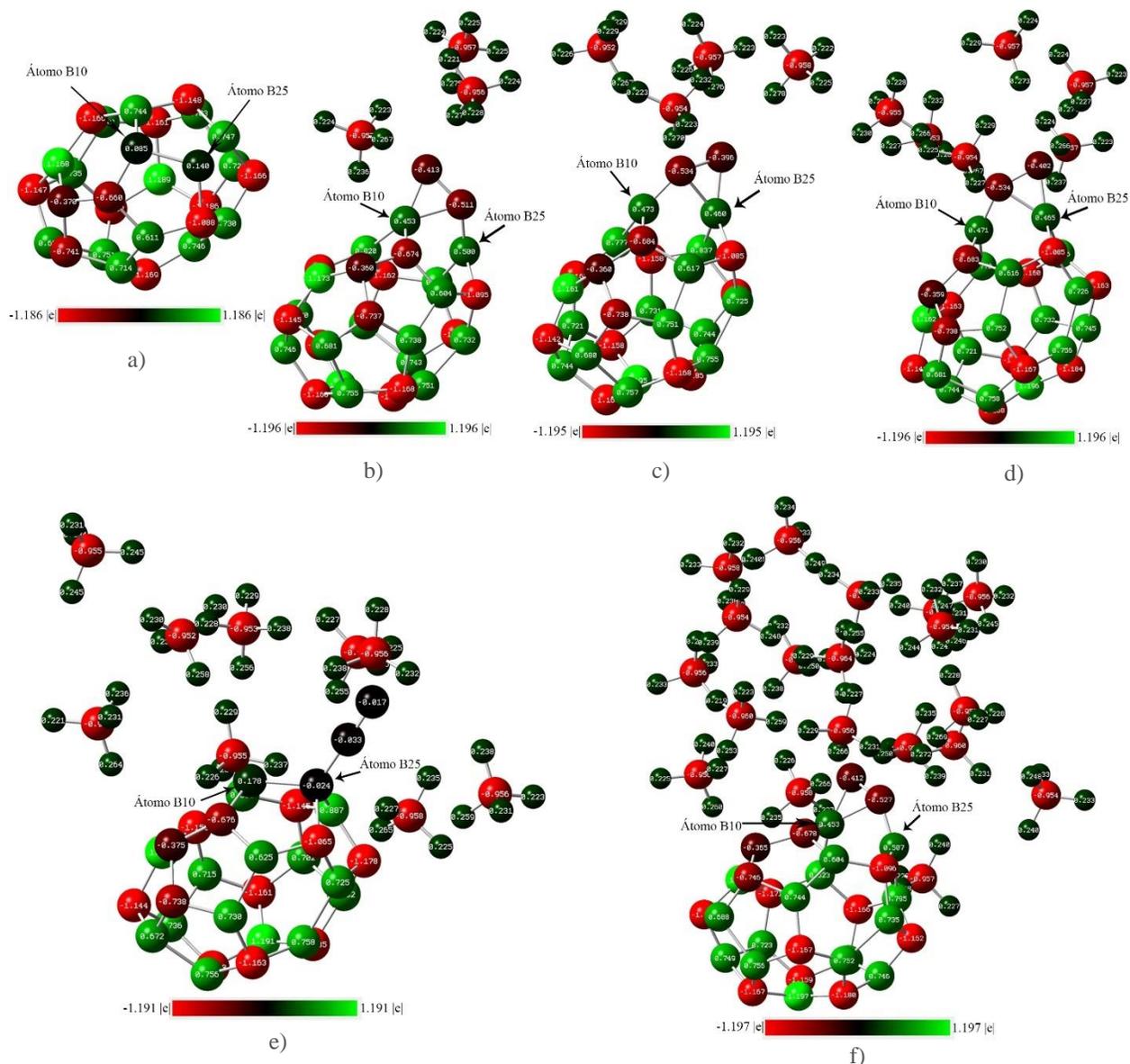
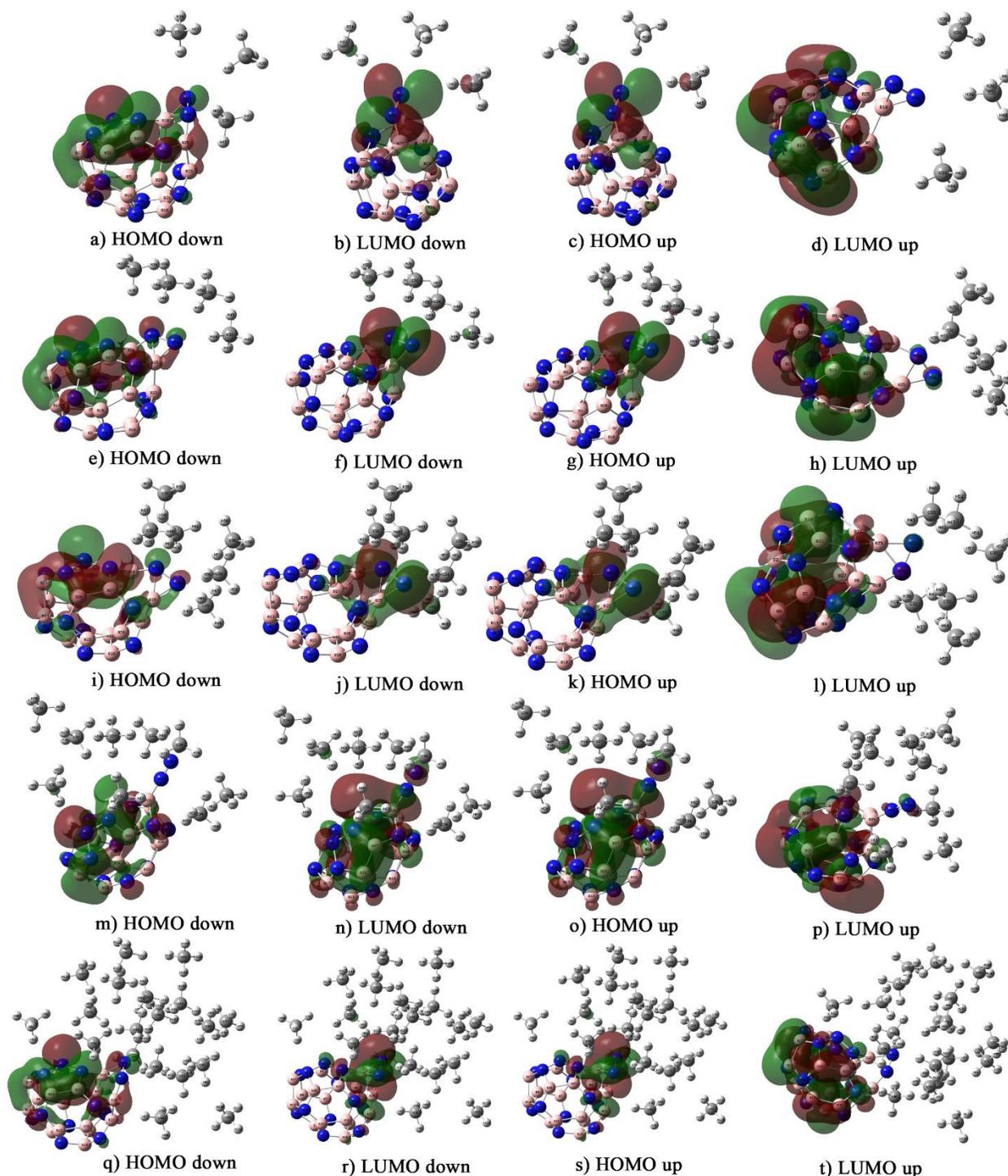


Figura 53. Distribución de cargas atómicas NBO de a)  $B_{16}N_{12}$ , b)  $B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$ , c)  $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$ , d)  $B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$ , e)  $B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$  y f)  $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$ .

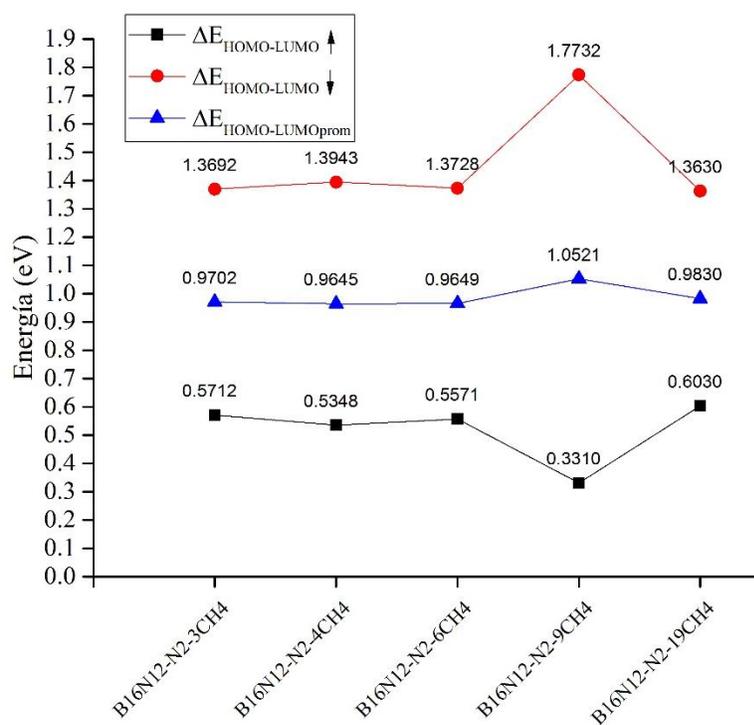
Las isosuperficies de los orbitales HOMO y LUMO se observan en la Figura 54, donde se encontró una tendencia en el orbital de la frontera HOMO formado por enlaces  $\pi - \pi$  en los átomos de boro alrededor de toda la superficie del fullereno. Además, los orbitales HOMO se localizan principalmente sobre los enlaces B-B y N-N del fullereno, mientras que los orbitales LUMO se posicionan sobre los enlaces B-N. Incluso, la molécula de nitrógeno capturada contiene orbitales LUMO down y, por lo tanto, HOMO up sobre cada átomo de nitrógeno. Podemos observar que la formación del enlace con el  $N_2$  altera la distribución de los orbitales moleculares y además cambia el valor de las propiedades electrónicas del fullereno.

La brecha energética entre los orbitales se calcula a partir de la energía de estos mismos y se registran en la [Gráfica 15](#). Cuando el fullereno se encuentra aislado tiene un  $\Delta E_{HOMO-LUMO \downarrow}$  de 1.09 eV, sin embargo, cuando forma los complejos  $B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$ ,  $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$ ,  $B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$



*Figura 54. Isosuperficies de los orbitales HOMO y LUMO de a)-d)  $B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$ , e)-h)  $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$ , i)-l)  $B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$ , m)-p)  $B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$  y q)-t)  $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$ .*

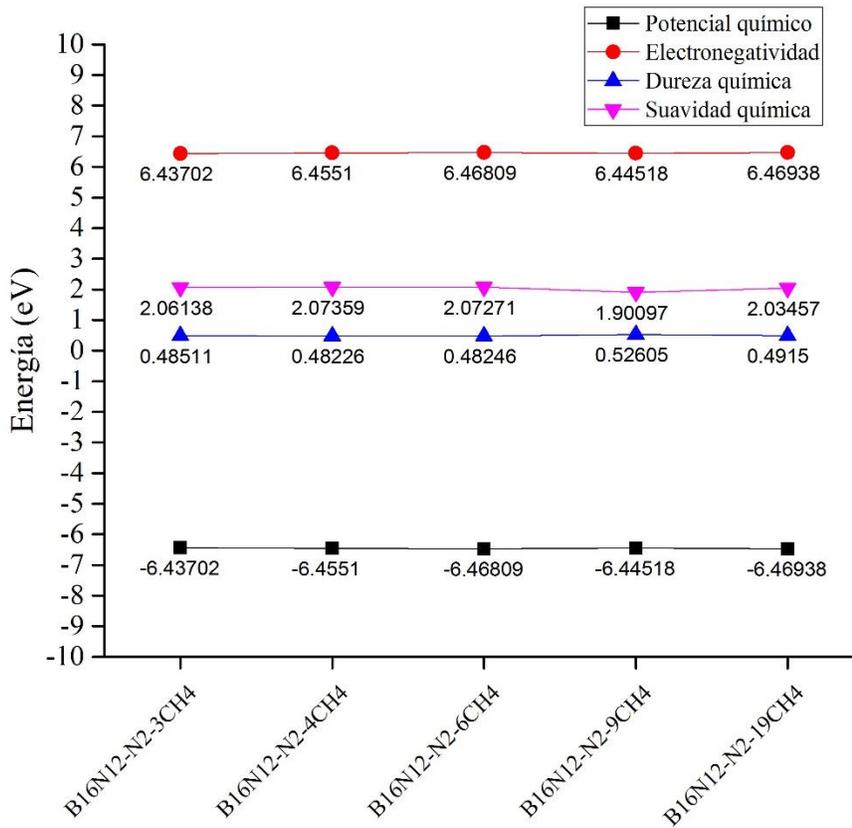
y  $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$  aumenta el valor de esta brecha a causa de la formación de los tres enlaces con un sola molécula de  $N_2$ , manteniéndose constante en las concentraciones de metano previamente mencionadas, con una variación máxima de 0.03 eV. En el caso del  $\Delta E_{HOMO-LUMO \uparrow}$ , el fullereno tenía un valor de 1.07 eV, pero cuando enlaza a los dos átomos de nitrógeno del  $N_2$ , disminuye para permanecer constante con variación de 0.06 eV como máximo. El complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$  tiene la formación de un solo enlace con la molécula de nitrógeno lo que permite formar un sistema con mayor  $\Delta E_{HOMO-LUMO \downarrow}$ , aumentando un 62% respecto al fullereno, pero disminuyendo el 70% del  $\Delta E_{HOMO-LUMO \uparrow}$ . A pesar de los grandes cambios, el  $\Delta E_{HOMO-LUMO_{prom}}$  permanece constante y cercano a 1.08 eV, con un cambio máximo de 0.11 eV. Esto demuestra que no es posible usar el fullereno  $B_{16}N_{12}$  para detectar concentraciones en la mezcla de ambos gases porque la variación en esta propiedad es baja.



Gráfica 15. Energía del  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$  de los complejos formados.

Además de la brecha energética, se determina el potencial químico electrónico, registrado en la Gráfica 16. El cambio del potencial químico no es significativo, debido a que este tiene una variación máxima de 0.03 eV, permaneciendo constante para la formación de todos los complejo. Podemos notar, que esta propiedad no se ve afectada por las tres formas distintas en las que se enlaza la molécula de nitrógeno y todos los complejos resultan ser estables. Además, se verán atraídos a regiones de una densidad electrónica alta debido al gran valor de la electronegatividad que registran.

Por otro lado, los complejos se comportan como sistemas blandos, pero de valor bajo porque la dureza química ronda alrededor de 0.50 eV. Además, su valor se puede designar como constante porque no se ve afectado por la cantidad de moléculas de metano que rodean al fullereno y sólo por la interacción con el N<sub>2</sub>. Los valores de dureza y blandura química aseguran que los complejos no tienden a reaccionar con otras moléculas ajenas al gas natural y evita la desorción del nitrógeno.



Gráfica 16. Electronegatividad, potencial químico, dureza y blandura química de los complejos B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-N<sub>2</sub>-nCH<sub>4</sub> (n=3, 4, 6, 9 y 19).

El índice de electrofilicidad presentado en la Tabla 10 demuestra que los complejos formados se comportan como sistemas que son capaces de interactuar con regiones ricas en electrones porque tienen una tendencia a ser electrófilos fuertes. Además, el alto valor del momento dipolar de los complejos B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-N<sub>2</sub>-3CH<sub>4</sub>, B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-N<sub>2</sub>-4CH<sub>4</sub>, B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-N<sub>2</sub>-6CH<sub>4</sub> y B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-N<sub>2</sub>-19CH<sub>4</sub> se debe a la polarización de las cargas atómicas porque la molécula de N<sub>2</sub> toma valores negativos de carga atómica, mientras que los átomos de boro de la parte opuesta del enlace tienen carga positiva. En cambio, el complejo B<sub>16</sub>N<sub>12</sub>-N<sub>2</sub>-9CH<sub>4</sub> mantiene la neutralidad del N<sub>2</sub>, por lo que su momento dipolar es menor a los demás complejos porque permite la mejor distribución de la densidad de carga.

Tabla 10. Índice de electrofilicidad ( $\omega$ ) en eV y momento dipolar ( $\rho$ ) en Debye (D).

Complejo	$\omega$	$\rho$
$B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$	42.70	5.19
$B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$	43.20	5.01
$B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$	43.35	4.25
$B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$	39.48	1.67
$B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$	42.57	5.21

### 7.8.3 Análisis vibracional

El cálculo de frecuencias vibracionales en el infrarrojo permite conocer si las estructuras obtenidas son un mínimo global y no local. Esto se confirma ya que no existe la presencia de frecuencias negativas o imaginarias en los espectros IR presentados en las Figuras 55, 56, 57, 58 y 59. Podemos observar que todos los complejos presentan dos señales entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al movimiento stretching simétrico y antisimétrico respectivamente del enlace C-H del metano [92]. La señal cercana a  $3200\text{ cm}^{-1}$  aumenta su intensidad conforme incrementa la concentración de metano, adquiriendo una dependencia a la concentración. En la Figura 58, correspondiente al espectro IR del complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$ , se presenta una señal que corresponde al movimiento de stretching simétrico del enlace  $N = N$  de la molécula de  $N_2$  capturada. Sin embargo, esta señal no se encuentra en los demás complejos porque el  $N_2$  forma tres enlaces con los átomos B10 y B25, manteniendo más rígida a esta molécula. Las señales entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  corresponden al movimiento de stretching simétrico de los enlaces B-N del fullereno.

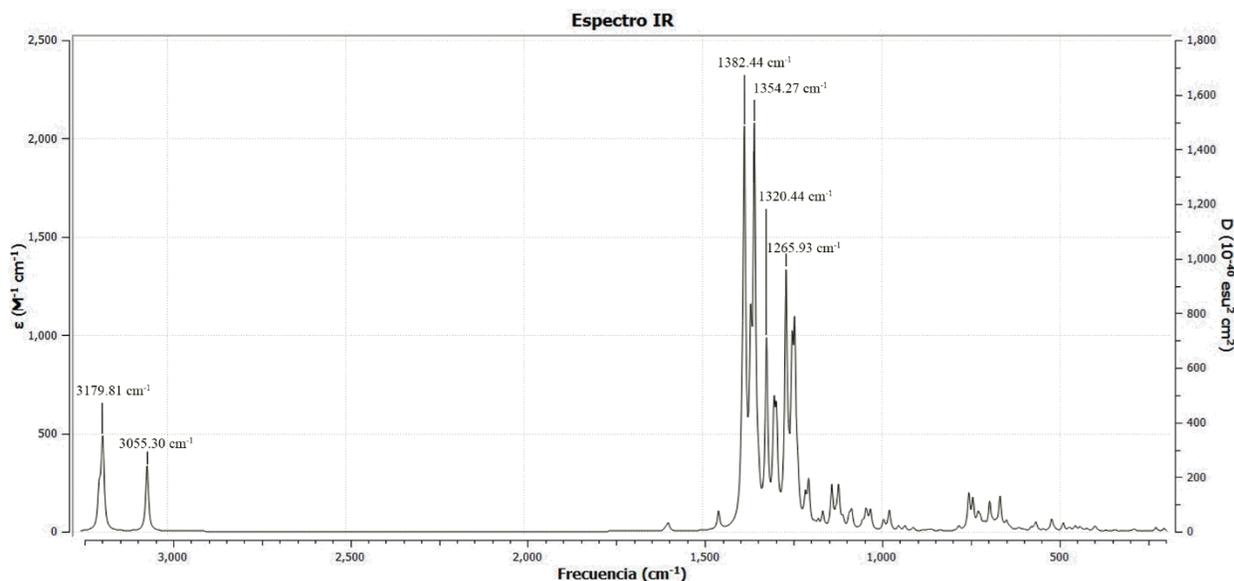


Figura 55. Espectro de infrarrojo (IR) del complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-3CH_4$ .

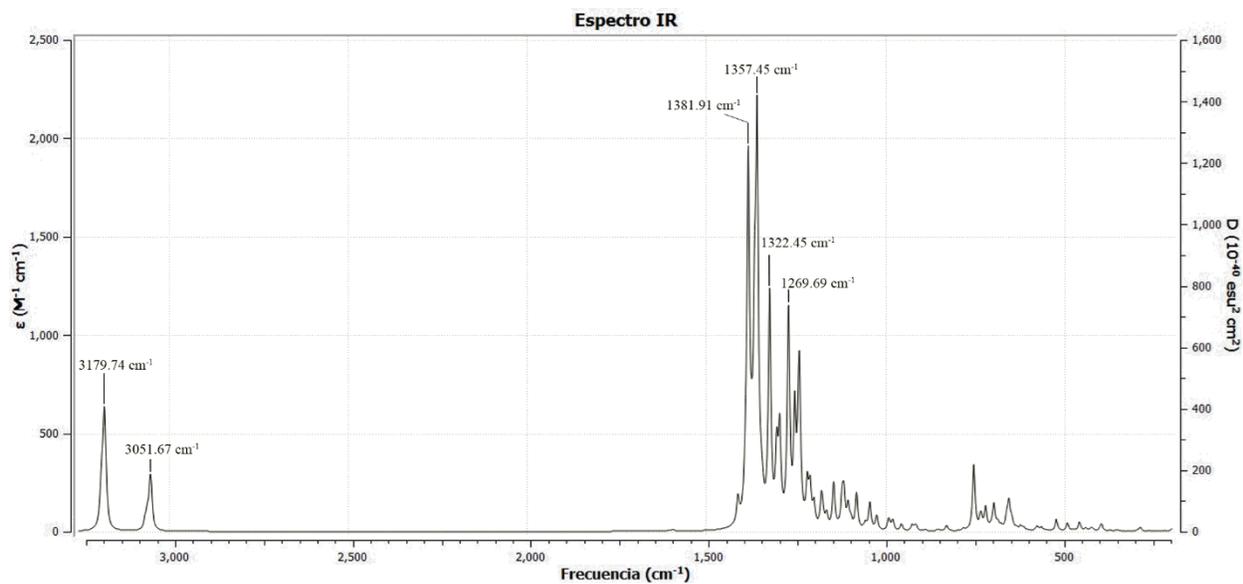


Figura 56. Espectro de infrarrojo (IR) del complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-4CH_4$

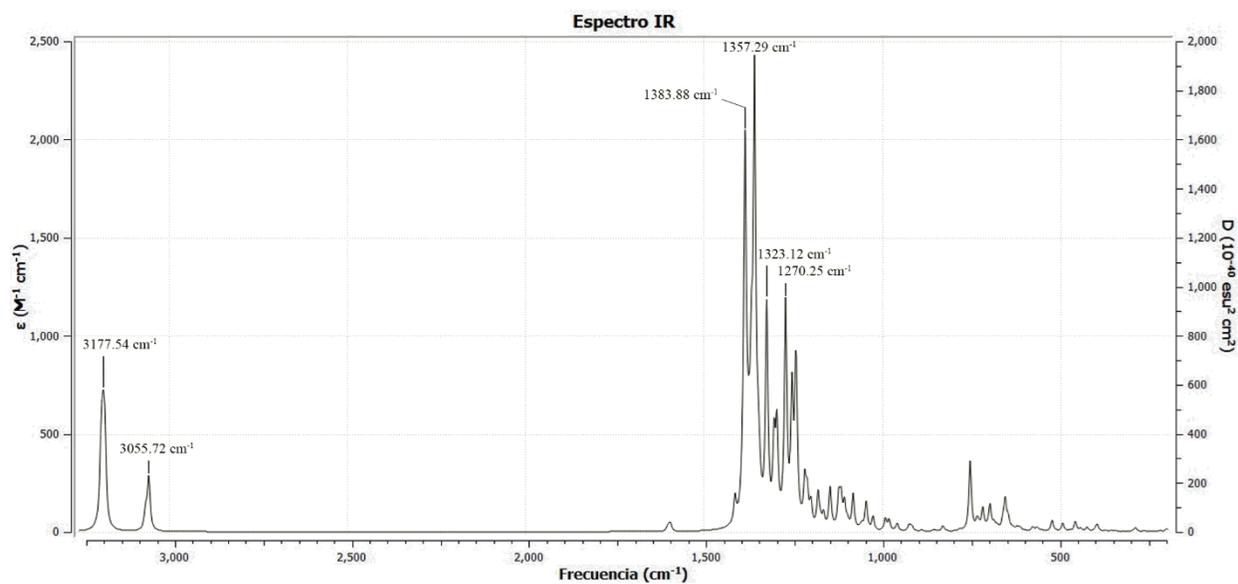


Figura 57. Espectro de infrarrojo (IR) del complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-6CH_4$

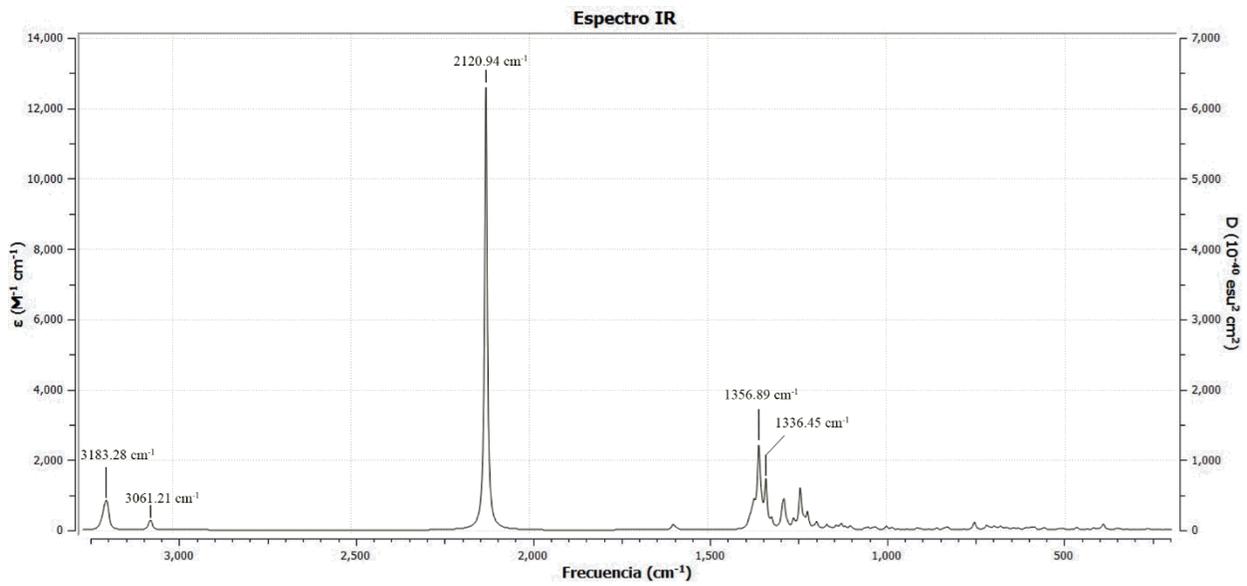


Figura 58. Espectro de infrarrojo (IR) del complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-9CH_4$

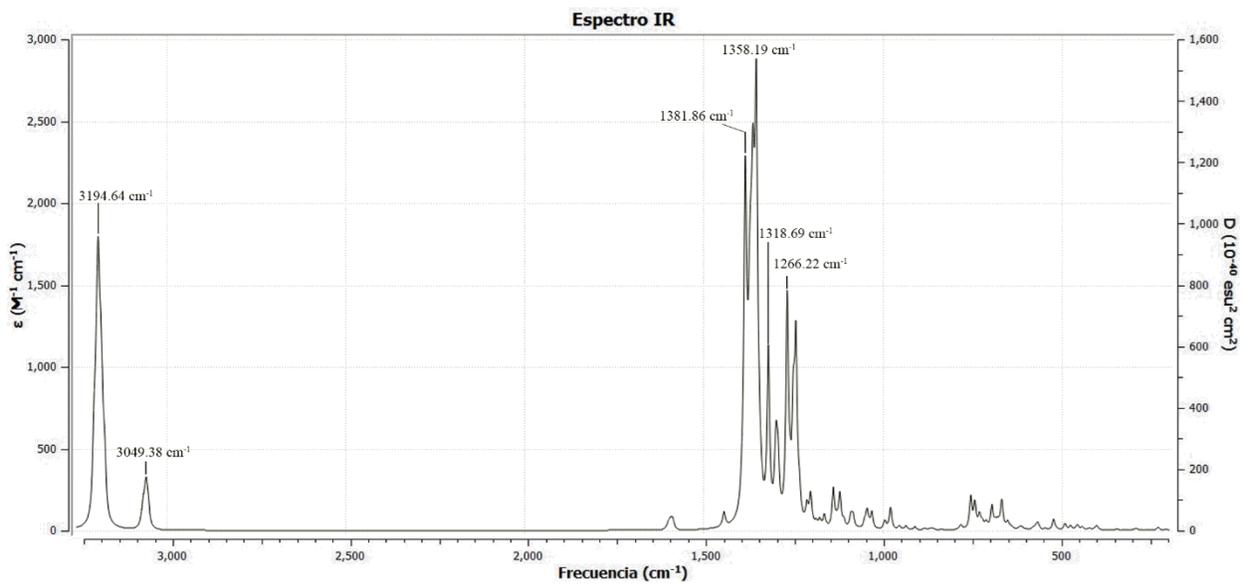


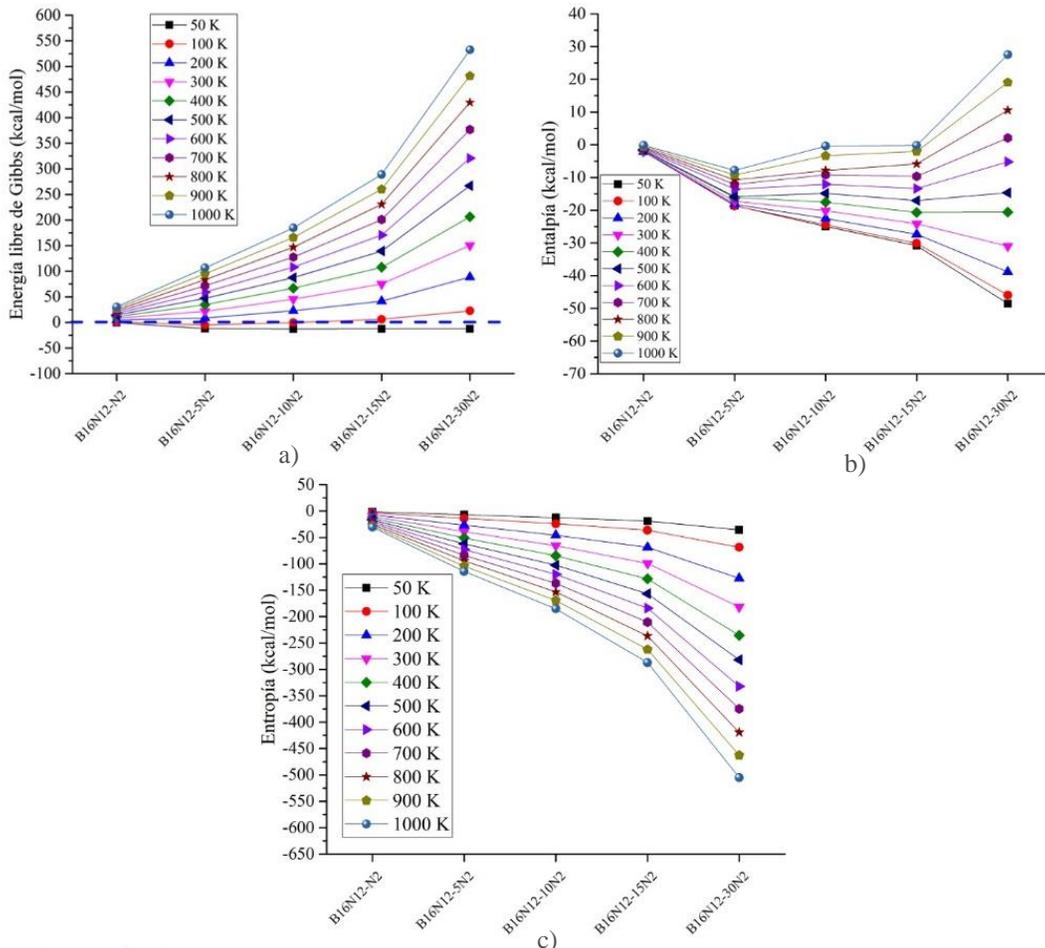
Figura 59. Espectro de infrarrojo (IR) del complejo  $B_{16}N_{12}-N_2-19CH_4$

## 7.9 Análisis termoquímico

Durante los cálculos vibracionales se puede obtener las propiedades termoquímicas con la variación de la temperatura en el proceso de adsorción de  $N_2$ ,  $CH_4$  y la mezcla de ambos gases. En la [Figura 60a](#) se observa los cambios en la energía libre de Gibbs conforme se aumenta la temperatura de 50 K a 1000 K, tal como se ha reportado en previas investigaciones [68]. Cuando la temperatura es de 50 K la energía libre se mantiene constante en la adsorción en tendencia de nitrógeno, incluso se presenta una disminución entre el sistema  $B_{16}N_{12}-N_2$  y los de mayor cantidad de  $N_2$ , convirtiéndose en un proceso espontáneo a esta temperatura. Conforme se aumenta la temperatura se observa un incremento en la energía libre, dando valores positivos, es decir la espontaneidad del proceso se pierde a temperaturas mayores de 50 K [103]. La [Figura 60b](#) registra la entalpía del proceso de adsorción y se observa que en todo el intervalo de temperatura esta propiedad disminuye durante la formación del sistema  $B_{16}N_{12}-5N_2$  después de adsorber una sola molécula de nitrógeno. Además, la entalpía tiene cambios despreciables cuando varía la temperatura en el sistema  $B_{16}N_{12}-N_2$ . Los principales cambios se generan después de la formación del sistema  $B_{16}N_{12}-5N_2$  donde en el intervalo de 50 K a 400 K disminuye su valor cuando adsorbe 10, 15 y 30 moléculas de  $N_2$ , es decir, los procesos en estas temperaturas se vuelven más exotérmicos, liberando una mayor energía [104]. Por otra parte, en el intervalo de 500 K a 1000 K, la entalpía aumenta el valor en el sistema  $B_{16}N_{12}-10N_2$ , pero vuelve a disminuir al formar el sistema  $B_{16}N_{12}-15N_2$  por finalmente incrementar en el caso de  $B_{16}N_{12}-30N_2$ . Esto se explica porque el proceso de formación de  $B_{16}N_{12}-10N_2$  absorbe energía, probablemente de la liberada previamente, para volver generar un proceso exotérmico al interactuar con cinco moléculas más. Cuando se genera el sistema  $B_{16}N_{12}-30N_2$ , se requiere de energía extra para que el fullereno pueda retener 30 moléculas de  $N_2$ . Esto permite confirmar que el proceso de adsorción en tendencia es espontáneo a bajas temperaturas, tal como lo indica la energía libre. En adición, la entropía disminuye conforme el fullereno interactúa con una mayor cantidad de nitrógeno y por el incremento de la temperatura que genera un mayor desorden en los gases previo a la adsorción [105], por tal motivo, la estructura final es más ordenada, como lo indican los valores de la [Figura 60c](#).

Cuando el fullereno interactúa con metano se forman enlaces físicos tipo van der Waals, lo que resulta en una adsorción débil en comparación con la adsorción de nitrógeno. Además, las energías de adsorción de  $CH_4$  son cercanas a cero, favoreciendo la desorción de este gas. Por tal motivo, vemos en la [Figura 61a](#) que la energía libre de Gibbs es mayor a cero en el intervalo de temperaturas de 50 K a 1000 K, obteniendo un proceso de adsorción no espontáneo que requerirá de energía externa para llevarse a cabo [106] conforme incrementamos la temperatura. Entre las temperaturas de 50 K y 300 K el proceso se considera exotérmico por los valores negativos de la entalpía mostrada en la [Figura 61b](#). Conforme se aumenta la temperatura, el proceso se convierte en endotérmico, requiriendo de energía para llevarse a cabo [107]. Los incrementos de temperatura ocasionan que las moléculas de metano se muevan con mayor velocidad antes de la adsorción, provocando que la entropía adquiera valores altos y negativos porque la estructura final es más ordenada, como se observa en la [Figura 61c](#) [108].

En los casos donde el fullereno interactúa con diferentes concentraciones de ambos gases, se obtiene un proceso espontáneo a temperaturas inferiores a 200 K porque en la interacción con una relación de  $N_2/CH_4$  de 1:9 y 1:19, la adsorción adquiere valores de energía libre positivos, tal como se observa en la [Figura 62a](#). A mayores temperaturas la espontaneidad se pierde y requerirá de energía para llevarse a cabo la interacción.



*Figura 60. Parámetros termoquímicos del proceso de adsorción en tendencia de nitrógeno.*

En la [Figura 62b](#) se grafican los valores de la entalía donde en la mayoría de los procesos de adsorción se libera energía. Sin embargo, a temperaturas mayores de 600 K la interacción del fullereno con una concentración mayor del 90% molar de  $CH_4$  es endotérmica, por los valores mayores a cero de la gráfica. Por otro lado, a concentraciones menores de metano se mantiene un proceso de adsorción exotérmico en el intervalo de temperaturas de 50 K a 1000 K. Finalmente, como es de esperarse, al aumentar la contracción de metano el desorden en las moléculas que serán adsorbidas incrementa por la tempertura, generando estructuras finales con el fullereno más ordenadas por los enlaces físicos con el metano y químico con el nitrógeno, esto genera valores negativos de entropía como se observa en la [Figura 62c](#).

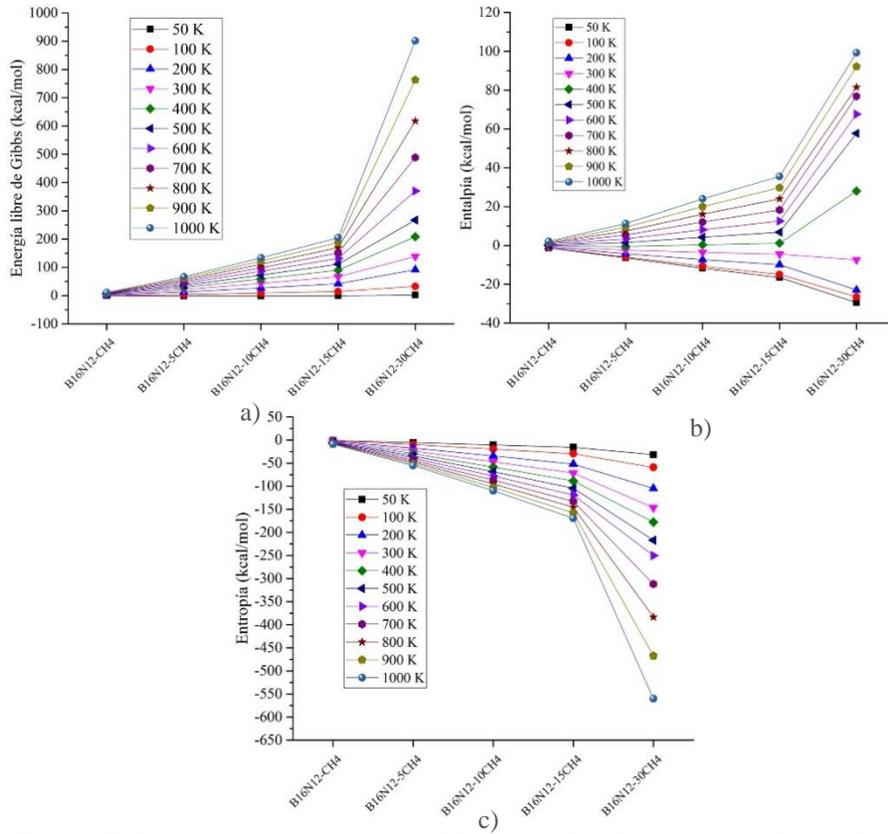


Figura 61. Parámetros termoquímicos del proceso de adsorción en tendencia de metano.

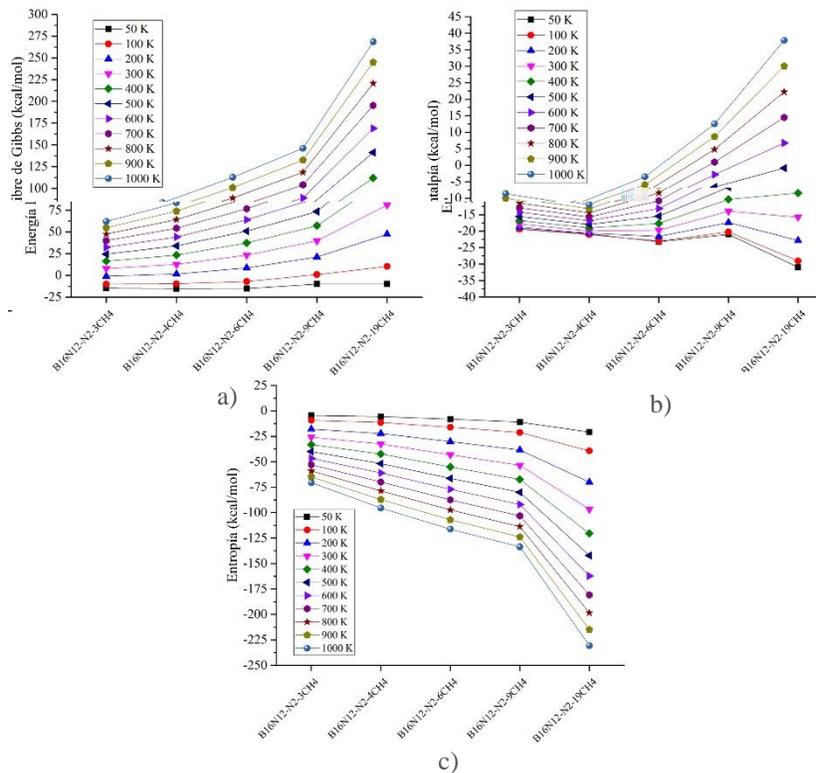


Figura 62. Parámetros termoquímicos del proceso de adsorción de nitrógeno con metano.

## 7.10 Tiempo de recuperación

Uno de los parámetros importantes en la implementación de nanomateriales como adsorbentes es la recuperación de este para utilizarlo de nuevo con el mismo objetivo. La recuperación del fullereno se calcula de la siguiente manera:

$$\tau = \nu^{-1} \exp\left(-\frac{E_{ad}}{kT}\right)$$

donde  $\nu$  es la frecuencia de la radiación UV,  $E_{ad}$  es la energía de adsorción,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura. En este trabajo se utiliza radiación UV con frecuencia de  $3 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$  como se ha realizado en un trabajos previos [52]. Sin embargo, también se analiza el efecto de utilizar radiación electromagnética de menor energía, como el espectro visible y la región del infrarrojo. El tiempo de recuperación del fullereno se muestra en la [Tabla 11](#) para los casos de la adsorción de nitrógeno y metano por separado. La temperatura de recuperación es de 298.15 K con el fin de estandarizar una temperatura ambiente.

En el proceso de adsorción en tendencia de  $\text{N}_2$  el mayor tiempo de recuperación se obtiene en el complejo  $\text{B}_{16}\text{N}_{12}\text{-}5\text{N}_2$  debido a que la energía de adsorción es mayor en esta parte del proceso. Cuando esta energía disminuye el fullereno libera a las moléculas capturadas con mayor facilidad por lo que el tiempo de recuperación es menor. Además, utilizando radiación electromagnética menos energética se mantienen valores bajos en el tiempo para separar al fullereno del nitrógeno. Esto demuestra que el tiempo de recuperación depende principalmente de la energía de adsorción, de tal modo que el fullereno libera fácilmente al metano adsorbido por los bajos valores de  $E_{ad}$ , como se observa en la [Tabla 11](#) la tendencia a disminuir el tiempo de recuperación conforme el fullereno interactúa con mayor cantidad de  $\text{CH}_4$ .

*Tabla 11. Tiempo de recuperación ( $\tau$ ) del fullereno*

Complejo	Energía de adsorción (eV/molécula)	Tiempo de recuperación (s)		
		Radiación UV	Espectro visible	Infrarrojo
$\text{B}_{16}\text{N}_{12}\text{-N}_2$	-0.1211	3.714E-15	3.714E-13	3.714E-11
$\text{B}_{16}\text{N}_{12}\text{-}5\text{N}_2$	-0.1945	6.466E-14	6.466E-12	6.466E-10
$\text{B}_{16}\text{N}_{12}\text{-}10\text{N}_2$	-0.13	5.252E-15	5.252E-13	5.252E-11
$\text{B}_{16}\text{N}_{12}\text{-}15\text{N}_2$	-0.1062	2.080E-15	2.080E-13	2.080E-11
$\text{B}_{16}\text{N}_{12}\text{-}30\text{N}_2$	-0.0834	8.563E-16	8.563E-14	8.563E-12
$\text{B}_{16}\text{N}_{12}\text{-CH}_4$	-0.0828	8.365E-16	8.365E-14	8.365E-12
$\text{B}_{16}\text{N}_{12}\text{-}5\text{CH}_4$	-0.07361	5.850E-16	5.850E-14	5.850E-12
$\text{B}_{16}\text{N}_{12}\text{-}10\text{CH}_4$	-0.06778	4.662E-16	4.662E-14	4.662E-12
$\text{B}_{16}\text{N}_{12}\text{-}15\text{CH}_4$	-0.06323	3.906E-16	3.906E-14	3.906E-12
$\text{B}_{16}\text{N}_{12}\text{-}30\text{CH}_4$	-0.05628	2.980E-16	2.980E-14	2.980E-12

## 8. Conclusión

La implementación del fullereno  $B_{16}N_{12}$  con enlaces homonucleares y carga global aniónica ( $Q = -1 |e|$ ) permite adsorber gas nitrógeno ( $N_2$ ) en proceso de adsorción en tendencia que simula el movimiento del fullereno desde una región de menor a mayor concentración de nitrógeno. La adsorción se favorece cuando el nanomaterial interactúa con cinco moléculas de  $N_2$ , formando enlaces químicos con dos de ellas, permitiendo tener una energía de adsorción máxima de  $-0.19$  eV/molécula, obteniendo una quimisorción débil pero una fuerte fisisorción. Esto es ideal para las nanoestructuras que se utilizan como adsorbentes de gases porque permite la recuperación del adsorbente. Los complejos formados entre el fullereno y las moléculas de nitrógeno son estables y poco reactivos por los valores del potencial químico que se encuentran alrededor de  $-6.0$  eV y baja blandura química de aproximadamente  $1.80$  eV, permitiendo que no reaccione con otros sistemas moleculares. Sin embargo, este material no puede ser utilizado como un sensor de moléculas de nitrógeno porque el cambio en las propiedades electrónicas tiene cambios insignificantes, pero en definitiva se puede aplicar en la retención de este gas. Por otro lado, el fullereno resulta ser mal material para retener metano porque la energía de adsorción máxima es de  $-0.083$  eV/molécula sólo cuando interactúa con una sola molécula de  $CH_4$ . Cuando el fullereno interactúa con una mayor concentración de este gas la capacidad de adsorción disminuye, obteniendo una fisisorción débil. A pesar de esto, para objetivo de este trabajo los resultados de este caso son favorables y positivos porque no se desea una adsorción de metano en el gas natural pero sí de nitrógeno.

Conforme a los resultados de la interacción del fullereno con la mezcla de ambos gases se obtiene que este permite capturar fuertemente al nitrógeno, aún mejor que en los casos donde el  $N_2$  se encuentra puro. El estudio NCI demuestra que el metano interactúa principalmente entre las mismas moléculas y no con el fullereno, favoreciendo la limpieza del gas natural. Además, los procesos de adsorción son espontáneos y exotérmicos a temperaturas menores a  $200$  K, por lo que si se desea llevar a cabo este proceso se deberá agregar energía extra para la purificación de metano. Finalmente, las propiedades electrónicas favorecen la formación de los complejos porque se mantienen constantes, sin cambios significativos respecto a los valores del fullereno aislado, permitiendo tener estructuras muy estables y poco reactivas.

## 9. Referencias

- [1] G. Deligeorgiou and K. Gounaris, *Natural Gas as a Source of Energy*. 2014.
- [2] W. Bakar and R. Ali, "Natural Gas," in *Philosophical Transactions of The Royal Society B: Biological Sciences*, vol. 276, 2010.
- [3] I. M. del Petróleo, "Asesoría técnica para la revisión de la NOM-001- SECRE-2010 'Especificaciones de gas natural,'" 2018. [Online]. Available: [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/540979/Informe\\_Ejecutivo\\_Asesoria\\_tcnica\\_para\\_la\\_revision\\_de\\_la\\_NOM-001-SECRE-2010\\_por\\_el\\_IMP.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/540979/Informe_Ejecutivo_Asesoria_tcnica_para_la_revision_de_la_NOM-001-SECRE-2010_por_el_IMP.pdf).
- [4] A. Rodríguez Juárez, M. Salazar Villanueva, D. Cortés-Arriagada, and E. Chigo Anota, "Fullerene-like boron nitride cages B<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (x + y = 28): stabilities and electronic properties from density functional theory computation," *J. Mol. Model.*, vol. 25, no. 1, 2019, doi: 10.1007/s00894-018-3902-6.
- [5] C. R. de Energía, "Estudio sobre la calidad de gas natural, crudo y petrolíferos que se inyectan a ductos en el contexto de un mercado abierto," 2015. [Online]. Available: <https://www.cre.gob.mx//estudios/12Estudiodeesquemaspermitancorregirlaproblematicadelgasnaturalquenocumpleconlosestandaresdecalidad.pdf>.
- [6] CIATEQ, "Cuantificación del costo de los daños o afectaciones ocasionadas por el uso de gas natural con alto contenido de nitrógeno y por variaciones en el Índice Wobbe.," 2015.
- [7] A. J. Kidnay and W. R. Parrish, *Fundamentals of Natural Gas Processing*. CRC Press, 2006.
- [8] B. Shimekit and H. Mukhtar, "Natural Gas Purification Technologies - Major Advances for CO<sub>2</sub> Separation and Future Directions," in *Advances in Natural Gas Technology*, 2012.
- [9] A. Gordano, "Chapter 19 - Natural Gas Composition: Which Are the Requested Separations for Them?," A. Basile and E. P. B. T.-C. T. and F. D. on (Bio-) M. Favvas, Eds. Elsevier, 2018, pp. 553–590.
- [10] "Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use D. W. Breck (Union Carbide Corporation, Tarrytown, New York) John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, and Toronto. 1974. 771 pp. \$11.95," *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 13, no. 4, pp. 18A-18A, Apr. 1975, doi: 10.1093/chromsci/13.4.18A-c.
- [11] M. Tagliabue *et al.*, "Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay," *Chem. Eng. J.*, vol. 155, no. 3, pp. 553–566, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.010>.
- [12] J. Carroll, "Acid Gas Injection and Carbon Dioxide Sequestration," *Acid Gas Inject. Carbon Dioxide Sequestration*, Jun. 2010, doi: 10.1002/9780470893210.
- [13] T. Gold, "The Origin of Natural Gas and Petroleum, and the Prognosis for Future Supplies,"

- Annu. Rev. Energy*, vol. 10, no. 1, pp. 53–77, Nov. 1985, doi: 10.1146/annurev.eg.10.110185.000413.
- [14] J. G. Speight, “Natural Gas: A Basic Handbook,” *Nat. Gas A Basic Handb.*, pp. 1–239, Jan. 2013.
- [15] G. Ourisson, P. Albrecht, and M. Rohmer, “Microbial origin of fossil fuels,” 1984, doi: 10.1038/scientificamerican0884-44.
- [16] T. Gold and S. Soter, “Abiogenic Methane and the Origin of Petroleum,” *Energy Explor. Exploit.*, vol. 1, no. 2, pp. 89–104, Jun. 1982, doi: 10.1177/014459878200100202.
- [17] S. RAI and A. RAI, “Review: Nanotechnology- The secret of fifth industrial revolution and the future of next generation,” *Nusant. Biosci.*, 1970, doi: 10.13057/nusbiosci/n070201.
- [18] M. Y. Naz, S. Shukrullah, A. Ghaffar, K. Ali, and S. K. Sharma, “Synthesis and Processing of Nanomaterials BT - Solar Cells: From Materials to Device Technology,” S. K. Sharma and K. Ali, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2020, pp. 1–23.
- [19] N. Kumar and S. Sinha Ray, “Synthesis and functionalization of nanomaterials,” in *Springer Series in Materials Science*, 2018.
- [20] V. V. Pokropivny and V. V. Skorokhod, “Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science,” *Mater. Sci. Eng. C*, 2007, doi: 10.1016/j.msec.2006.09.023.
- [21] W. H. Balmain, “XLVI. Observations on the formation of compounds of boron and silicon with nitrogen and certain metals ,” *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, 1842, doi: 10.1080/14786444208621545.
- [22] S. Rathinasabapathy, M. S. Santhosh, and M. Asokan, “Significance of Boron Nitride in Composites and Its Applications,” in *Recent Advances in Boron-Containing Materials*, 2020.
- [23] A. Rubio, J. L. Corkill, and M. L. Cohen, “Theory of graphitic boron nitride nanotubes,” *Phys. Rev. B*, 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.49.5081.
- [24] X. Blase, A. Rubio, S. G. LOUIE, and M. L. COHEN, “Stability and Band Gap Constancy of Boron Nitride Nanotubes,” *Europhys. Lett.*, vol. 28, pp. 335–340, Nov. 1994, doi: 10.1209/0295-5075/28/5/007.
- [25] F. Jensen and H. Toftlund, “Structure and stability of C24 and B12N12 isomers,” *Chem. Phys. Lett.*, 1993, doi: 10.1016/0009-2614(93)85039-Q.
- [26] H. Wu, X. Xu, H. Jiao, F. Zhang, and J. Jia, “Structure and stability of boron nitride cages,” *Chinese Sci. Bull.*, vol. 48, no. 11, pp. 1102–1107, 2003, doi: 10.1007/BF03185761.
- [27] H. S. Wu, H. Jiao, X. Y. Cui, X. F. Qin, and D. L. Strout, “Boron nitride cages from B12N12

- to B36 N36: Square-hexagon alternants vs boron nitride tubes,” *J. Mol. Model.*, 2006, doi: 10.1007/s00894-005-0042-6.
- [28] R. Li and Y. Wang, “Modification of boron nitride nanocages by titanium doping results unexpectedly in exohedral complexes,” *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-12877-0.
- [29] J. Xin-Tian, H. Xu-Guang, and L. Qian-Shu, “Ab initio theoretical studies on N<sub>28</sub>, B<sub>4</sub>N<sub>24</sub>, B<sub>12</sub>N<sub>16</sub>, and B<sub>16</sub>N<sub>12</sub> with T<sub>d</sub> symmetry,” *Chinese J. Chem.*, 2010, doi: 10.1002/cjoc.19960140603.
- [30] G. Arora, N. J. Wagner, and S. I. Sandler, “Adsorption and diffusion of molecular nitrogen in single wall carbon nanotubes,” *Langmuir*, 2004, doi: 10.1021/la036432f.
- [31] J. Wang, M. Yang, D. Deng, and S. Qiu, “The adsorption of NO, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> on carbon surface: a density functional theory study,” *J. Mol. Model.*, 2017, doi: 10.1007/s00894-017-3429-2.
- [32] A. Pourabadeh, B. Nasrollahzadeh, R. Razavi, A. Bozorgian, and M. Najafi, “Oxidation of FO and N<sub>2</sub> Molecules on the Surfaces of Metal-Adopted Boron Nitride Nanostructures as Efficient Catalysts,” *J. Struct. Chem.*, 2018, doi: 10.1134/S0022476618060355.
- [33] F. Gala and G. Zollo, “Augmented methane adsorption at Ca decorated carbon nanotubes—a DFT study,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 7, p. 75305, 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/7/075305.
- [34] V. Nagarajan and R. Chandiramouli, “Methane adsorption characteristics on  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures: DFT investigation,” *Appl. Surf. Sci.*, pp. 65–78, doi: DOI:101016/japsusc201503069.
- [35] M. Ibarra-Rodríguez and M. Sanchez, “Graphitic carbon nitride functionalized with four boron atoms for adsorption and separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>: DFT calculations,” *Adsorption*, vol. 26, May 2020, doi: 10.1007/s10450-020-00233-4.
- [36] W. Kohn, A. D. Becke, and R. G. Parr, “Density functional theory of electronic structure,” *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 31, pp. 12974–12980, 1996, doi: 10.1021/jp960669l.
- [37] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [38] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [39] W. Kohn and L. J. Sham, “Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 137, no. 6A, p. A1697, 1965.
- [40] U. von Barth and L. Hedin, “A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 5, no. 13, pp. 1629–1642, 1972, doi: 10.1088/0022-

3719/5/13/012.

- [41] A. K. Rajagopal and J. Callaway, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev. B*, vol. 7, no. 5, pp. 1912–1919, Mar. 1973, doi: 10.1103/PhysRevB.7.1912.
- [42] R. O. Jones, “Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future,” *Rev. Mod. Phys.*, 2015, doi: 10.1103/RevModPhys.87.897.
- [43] S. F. Sousa, P. A. Fernandes, and M. J. Ramos, “General performance of density functionals,” *J. Phys. Chem. A*, 2007, doi: 10.1021/jp0734474.
- [44] “Publisher’s note: Sir John A. Pople, 1925-2004,” *J. Comput. Chem.*, 2004, doi: 10.1002/jcc.20049.
- [45] T. Lu and F. Chen, “Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer,” *J. Comput. Chem.*, vol. 33, no. 5, pp. 580–592, Feb. 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>.
- [46] J.-L. Bredas, “Mind the gap!,” *Mater. Horizons*, vol. 1, no. 1, pp. 17–19, 2014, doi: 10.1039/C3MH00098B.
- [47] P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker, “Conceptual Density Functional Theory,” *Chem. Rev.*, vol. 103, no. 5, pp. 1793–1874, May 2003, doi: 10.1021/cr990029p.
- [48] L. R. Domingo, M. Ríos-Gutiérrez, and P. Pérez, “Applications of the conceptual density functional theory indices to organic chemistry reactivity,” *Molecules*, vol. 21, no. 6, 2016, doi: 10.3390/molecules21060748.
- [49] T. Koopmans, “Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms,” *Physica*, 1934, doi: 10.1016/S0031-8914(34)90011-2.
- [50] R. G. Parr, L. V. Szentpály, and S. Liu, “Electrophilicity index,” *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, doi: 10.1021/ja983494x.
- [51] S. Mehdi Aghaei, md Monshi, I. Torres, and I. Calizo, “Adsorption and Dissociation of Toxic Gas Molecules on Graphene-like BC<sub>3</sub>: A Search for Highly Sensitive Molecular Sensors and Catalysts,” Jun. 2017.
- [52] M. R. Dehghan, S. Ahmadi, Z. Mosapour Kotena, and M. Niakousari, “A computational study of N<sub>2</sub> adsorption on aromatic metal Mg<sub>16</sub>M;(M=Be, Mg, and Ca) nanoclusters,” *J. Mol. Graph. Model.*, 2021, doi: 10.1016/j.jmglm.2021.107862.
- [53] J. Kong *et al.*, “Nanotube molecular wires as chemical sensors.,” *Science*, vol. 287, no. 5453, pp. 622–625, Jan. 2000, doi: 10.1126/science.287.5453.622.
- [54] L. J. Bartolotti and K. Flurchick, “An Introduction to Density Functional Theory,” in *Reviews in Computational Chemistry*, 2007.
- [55] M. J. Frisch *et al.*, “Gaussian 09, Revision B.01,” *Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian*,

*Inc., Wallingford CT. 2009.*

- [56] J. Heyd and G. E. Scuseria, “Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional,” *J. Chem. Phys.*, 2004, doi: 10.1063/1.1760074.
- [57] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, “Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules,” *J. Chem. Phys.*, 1971, doi: 10.1063/1.1674902.
- [58] E. C. Anot, D. C. Arriagada, A. B. Hernández, and M. Castro, “In silico characterization of nitric oxide adsorption on a magnetic [B<sub>24</sub>N<sub>36</sub> fullerene/(TiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] – nanocomposite,” *Appl. Surf. Sci.*, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.12.153.
- [59] T. Chu *et al.*, “Cationic Hexagonal Boron Nitride, Graphene, and MoS<sub>2</sub> Nanosheets Heteroassembled with Their Anionic Counterparts for Photocatalysis and Sodium-Ion Battery Applications,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 3, no. 6, pp. 5327–5334, Jun. 2020, doi: 10.1021/acsanm.0c00700.
- [60] H. N. Vergara-Reyes, M. Acosta-Alejandro, and E. Chigo-Anot, “Quantum-mechanical assessment of the adsorption of nitric oxide molecules on the magnetic carbon nitride (C<sub>36</sub>N<sub>24</sub>)– fullerene,” *Struct. Chem.*, 2021, doi: 10.1007/s11224-021-01736-8.
- [61] A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold, “Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint,” *Chem. Rev.*, vol. 88, no. 6, pp. 899–926, Sep. 1988, doi: 10.1021/cr00088a005.
- [62] M. Galvan, A. Vela, and J. L. Gazquez, “Chemical reactivity in spin-polarized density functional theory,” *J. Phys. Chem.*, vol. 92, no. 22, pp. 6470–6474, Nov. 1988, doi: 10.1021/j100333a056.
- [63] R. G. Pearson, “Electronic spectra and chemical reactivity,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, no. 7, pp. 2092–2097, Mar. 1988, doi: 10.1021/ja00215a013.
- [64] N. Gonzalez Szwacki, A. Sadrzadeh, and B. I. Yakobson, “B<sub>80</sub> fullerene: an Ab initio prediction of geometry, stability, and electronic structure,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 16, p. 166804, Apr. 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.98.166804.
- [65] Q. Sun, M. Wang, Z. Li, A. Du, and D. J. Searles, “Carbon Dioxide Capture and Gas Separation on B<sub>80</sub> Fullerene,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 4, pp. 2170–2177, Jan. 2014, doi: 10.1021/jp407940z.
- [66] E. Shakerzadeh, samaneh Larki, E. Chigo, and R. Behjatmanesh-Ardakani, “The Al, Ga and Sc dopants effect on the adsorption performance of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocluster toward pnictogen hydrides,” *Chem. Phys.*, vol. 526, pp. 110424(1)-(10), Oct. 2019, doi: 10.1016/j.chemphys.2019.110424.

- [67] J. Beheshtian, A. A. Peyghan, Z. Bagheri, and M. Kamfiroozi, "Interaction of small molecules (NO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub>) with BN nanocluster surface," *Struct. Chem.*, vol. 23, no. 5, pp. 1567–1572, 2012, doi: 10.1007/s11224-012-9970-9.
- [68] Q. Sun, C. Sun, A. Du, and Z. Li, "Charged-Controlled Separation of Nitrogen from Natural Gas Using Boron Nitride Fullerene," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 51, pp. 30006–30012, Dec. 2014, doi: 10.1021/jp510387h.
- [69] R. G. Pearson, "Hard and Soft Acids and Bases," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, no. 22, pp. 3533–3539, Nov. 1963, doi: 10.1021/ja00905a001.
- [70] V. Minkin, "Glossary of terms used in theoretical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1999)," *Pure Appl. Chem. - PURE APPL CHEM*, vol. 71, pp. 1919–1981, Oct. 1999, doi: 10.1351/pac199971101919.
- [71] P. Pérez, L. R. Domingo, A. Aizman, and R. Contreras, "Chapter 9 The electrophilicity index in organic chemistry," in *Theoretical Aspects of Chemical Reactivity*, vol. 19, A. B. T.-T. and C. C. Toro-Labbé, Ed. Elsevier, 2007, pp. 139–201.
- [72] L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Pérez, and R. Contreras, "Quantitative characterization of the global electrophilicity power of common diene/dienophile pairs in Diels–Alder reactions," *Tetrahedron*, vol. 58, no. 22, pp. 4417–4423, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(02\)00410-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(02)00410-6).
- [73] J. G. Angyan, M. Loos, and I. Mayer, "Covalent Bond Orders and Atomic Valence Indices in the Topological Theory of Atoms in Molecules," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 20, pp. 5244–5248, May 1994, doi: 10.1021/j100071a013.
- [74] K. B. Wiberg, "Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane," *Tetrahedron*, vol. 24, no. 3, pp. 1083–1096, 1968, doi: [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(68\)88057-3](https://doi.org/10.1016/0040-4020(68)88057-3).
- [75] R. J. Ouellette and J. D. Rawn, "1 - Structure of Organic Compounds," R. J. Ouellette and J. D. B. T.-P. of O. C. Rawn, Eds. Boston: Elsevier, 2015, pp. 1–32.
- [76] F. Azarakhshi, S. Shahab, S. Kaviani, and M. Sheikhi, "Investigation of Adsorption of Sulfanilamide Drug on Surfaces of the B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> and Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Fullerenes: A DFT Study," *Lett. Org. Chem.*, vol. 18, pp. 1–18, Feb. 2021, doi: 10.2174/1570178617999201013170019.
- [77] L. R. Domingo, E. Chamorro, and P. Pérez, "Understanding the mechanism of non-polar Diels–Alder reactions. A comparative ELF analysis of concerted and stepwise diradical mechanisms," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 8, no. 24, pp. 5495–5504, 2010, doi: 10.1039/C0OB00563K.
- [78] H. Xu, X. Tu, X. Wang, X. Liu, and G. Fan, "Theoretical study of the adsorption and sensing properties of pure and metal doped C<sub>24</sub>N<sub>24</sub> fullerene for its potential application as high-

- performance gas sensor,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 134, p. 106035, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106035>.
- [79] B. Makiabadi, M. Zakarianezhad, and S. Hosseini, “Investigation and comparison of pristine/doped BN, AlN, and CN nanotubes as drug delivery systems for Tegafur drug: a theoretical study,” *Struct. Chem.*, vol. 32, pp. 1–19, Jun. 2021, doi: 10.1007/s11224-020-01680-z.
- [80] J. G. Aiken, H. B. Jonassen, and H. S. Aldrich, “Löwdin orthogonalization as a minimum energy perturbation,” *J. Chem. Phys.*, vol. 62, no. 7, pp. 2745–2746, Apr. 1975, doi: 10.1063/1.430808.
- [81] T. A. Manz, “Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 3. Comprehensive method to compute bond orders,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 72, pp. 45552–45581, 2017, doi: 10.1039/C7RA07400J.
- [82] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, and W. Yang, “Revealing Noncovalent Interactions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 18, pp. 6498–6506, May 2010, doi: 10.1021/ja100936w.
- [83] “Chemcraft.” .
- [84] J. Contreras-García *et al.*, “NCIPLLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 7, no. 3, pp. 625–632, Mar. 2011, doi: 10.1021/ct100641a.
- [85] P. S. Poskozim, “General Chemistry, Principles and Modern Applications, Seventh Edition (Petrucci, Ralph H.; Harwood, William S.) and General Chemistry, Fifth Edition (Whitten, Kenneth W.; Davis, Raymond E.; Peck, M. Larry),” *J. Chem. Educ.*, vol. 74, no. 5, p. 491, May 1997, doi: 10.1021/ed074p491.
- [86] E. Blokker, X. Sun, J. Poater, J. M. van der Schuur, T. A. Hamlin, and F. M. Bickelhaupt, “The Chemical Bond: When Atom Size Instead of Electronegativity Difference Determines Trend in Bond Strength,” *Chem. – A Eur. J.*, vol. 27, no. 63, pp. 15616–15622, Nov. 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/chem.202103544>.
- [87] G. Shanmugam, S. K. Lee, and J. Jeon, “Identification of Potential Nematicidal Compounds against the Pine Wood Nematode, *Bursaphelenchus xylophilus* through an In Silico Approach,” *Molecules*, vol. 23, no. 7, Jul. 2018, doi: 10.3390/molecules23071828.
- [88] J. S. Al-Otaibi, Y. S. Mary, Y. S. Mary, S. Kaya, and G. Serdaroglu, “DFT computational study of trihalogenated aniline derivative’s adsorption onto graphene/fullerene/fullerene-like nanocages, X(12)Y(12) (X = Al, B, and Y = N, P),” *J. Biomol. Struct. Dyn.*, pp. 1–14, Apr. 2021, doi: 10.1080/07391102.2021.1914172.
- [89] H. Xu, X. Tu, G. Fan, Q. Wang, X. Wang, and X. Chu, “Adsorption properties study of

- boron nitride fullerene for the application as smart drug delivery agent of anti-cancer drug hydroxyurea by density functional theory,” *J. Mol. Liq.*, vol. 318, p. 114315, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114315>.
- [90] Y. VALADBEIGI, H. FARROKHPOUR, and M. TABRIZCHI, “Adsorption of small gas molecules on B36 nanocluster,” *J. Chem. Sci.*, vol. 127, no. 11, pp. 2029–2038, 2015, doi: 10.1007/s12039-015-0967-y.
- [91] D. García-Toral, R. M. Báez, J. I. Sánchez S, A. Flores-Riveros, G. H. Coccoletzi, and J. F. Rivas-Silva, “Encapsulation of Pollutant Gaseous Molecules by Adsorption on Boron Nitride Nanotubes: A Quantum Chemistry Study,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 23, pp. 14824–14837, Jun. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c00413.
- [92] P. A. Hernández *et al.*, “Aplicación y uso de la espectrometría de infrarrojo de campo abierto (OP-FTIR) para la monitorización de contaminantes atmosféricos.”
- [93] J. Contreras-García, R. Boto, F. Izquierdo-Ruiz, I. Reva, T. Woller, and M. Alonso, “A benchmark for the non-covalent interaction (NCI) index or... is it really all in the geometry?,” *Theor. Chem. Acc.*, vol. 135, Sep. 2016, doi: 10.1007/s00214-016-1977-7.
- [94] K. M. Mackay and R. A. Mackay, *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*. Blackie, 1989.
- [95] P. Quinlan, “The design and optimization of sustainable biopolymer-based adsorbents for the removal of a model aromatic naphthenic acid from aqueous solution,” 2015.
- [96] S. Charnley, “Physisorption BT - Encyclopedia of Astrobiology,” M. Gargaud, R. Amils, J. C. Quintanilla, H. J. (Jim) Cleaves, W. M. Irvine, D. L. Pinti, and M. Viso, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 1255–1256.
- [97] Y. Lu *et al.*, “Room temperature methane detection using palladium loaded single-walled carbon nanotube sensors,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 391, no. 4, pp. 344–348, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.05.029>.
- [98] X.-P. Chen *et al.*, “Density-Functional Calculation of Methane Adsorption on Graphenes,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 36, no. 12, pp. 1366–1368, 2015, doi: 10.1109/LED.2015.2492580.
- [99] É. F. Blanco-Acuña, L. Pérez-Hincapié, A. Pérez-Gamboa, G. Castellar-Ortega, and M. Cely-Bautista, “Estudio computacional conformacional, espectroscópico, ONL, HOMO–LUMO y reactividad de 1,3,5-trifenilpirazol,” *Rev. ION*, vol. 31, no. 2 SE-Artículos, Jan. 2019, doi: 10.18273/revion.v31n2-2018004.
- [100] H. Nozaki and S. Itoh, “Structural stability of BC<sub>2</sub>N,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 57, no. 1, pp. 41–49, 1996, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00088-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00088-7).
- [101] V. Jain, “The Concept of Bond Order : Rapid and New Innovative Methods for Prediction

- of Bond Order of Diatomic and Polyatomic Molecules / Ions Without Using Molecular Orbital Theory in a Very Short Time,” *Indian J. Appl. Res.*, vol. 6, p. 143, Sep. 2016.
- [102] T. Chen and T. Manz, “Bond orders of the diatomic molecules,” *RSC Adv.*, vol. 9, pp. 17072–17092, May 2019, doi: 10.1039/C9RA00974D.
- [103] G. W. Castellan and M. E. C. Basín, *Fisicoquímica*. Addison-Wesley Iberoamericana, 1998.
- [104] I. N. Levine, *Fisicoquímica*. McGraw-Hill, 2003.
- [105] R. Chang, *Fisicoquímica*. McGraw-Hill Interamericana de España S.L., 2008.
- [106] J. B. Jones, R. E. Dugan, and R. C. Quintana, *Ingeniería termodinámica*. Prentice-Hall Hispanoamericana, 1997.
- [107] J. M. Smith, H. C. Van Ness, and M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill Education, 2005.
- [108] E. RATHAKRISHNAN, *FUNDAMENTALS OF ENGINEERING THERMODYNAMICS*. PHI Learning, 2005.