



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



**ANÁLISIS AB INITIO DE LA INTERACCIÓN DE CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂ SOBRE
NANOESTRUCTURAS DE NITRURO DE BORO**

Tesis presentada para obtener el grado de:

Doctora en Ingeniería Química

Presenta:

M. C. A. Luz María Palomino Asencio

Director:

Dr. Ernesto Chigo Anota

Cuerpo Académico - Ingeniería en Materiales

Facultad de Ingeniería Química

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Codirector:

Dr. Erwin García Hernández

Cuerpo Académico - Química y Física de Materiales

División de Ingeniería Mecatrónica

Tecnológico Nacional de México Campus Zacapoaxtla

Puebla, Puebla

Octubre de 2025



BUAP

Oficio: FIQ/SIEP/041/2025

Mtro. Juan Manuel Rosas Tapia
Director de la Dirección de Administración Escolar
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
PRESENTE

Reciba un afectuoso saludo y al mismo tiempo me permito presentar a usted a los integrantes del jurado de examen que para obtener el grado de Doctora en Ingeniería Química sustentará la:

M.C.A. Luz María Palomino Asencio

perteneciente a la generación 2022 con número de matrícula 222570079 y cuyo tema de tesis es: "ANÁLISIS AB INITIO DE LA INTERACCIÓN DE CO, CO₂, H₂S, N₂O Y SO₂ SOBRE NANOESTRUCTURAS DE NITRURO BORO".

Dicho jurado está integrado por:

JURADO

Presidente	Dr. Heriberto Hernández Cocoltzi
Secretario	Dra. Edith Corona Jiménez
Vocal	Dr. Erwin García Hernández
Vocal	Dra. Gloria Cárdenas Jirón
Vocal	Dr. Ernesto Chigo Anota

Asimismo, comunico a usted que el alumno cumple con todos los requisitos para poder llevar a cabo su examen de grado, y que los integrantes de este jurado están citados con anticipación para la fecha y lugar indicados a continuación.

FECHA DE EXAMEN: 23 de octubre de 2025
HORA: 9:00 horas
LUGAR: Edificio FIQ7/302
DÍA: jueves

Sin otro particular, me es grato quedar de usted.

Atentamente,
"Pensar bien, para vivir mejor"
H. Puebla de Z. a 08 de octubre de 2025

Dra. Esmeralda Vidal Robles
Secretaria de Investigación y Estudios de Posgrado



c.c.p. Archivo
E-mail: esmeralda.vidal@correo.buap.mx
Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C. P. 72590
(222) 229 55 00
Exts. 7250 y 7251



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA**



ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Nombre del (de la) estudiante: **LUZ MARÍA PALOMINO ASENCIO**

Matrícula: **222570079**

Nombre del director: **DR. ERNESTO CHIGO ANOTA**

Nombre del codirector: **DR. ERWIN GARCÍA HERNÁNDEZ**

Título de la Tesis:

“ANÁLISIS AB INITIO DE LA INTERACCIÓN DE CO, CO₂, H₂S, N₂O Y SO₂ SOBRE NANOESTRUCTURAS DE NITRURO BORO”

Comisión Revisora:

Presidente: **DR. HERIBERTO HERNÁNDEZ COCOLETZI**

Secretario(a): **DRA. EDITH CORONA JIMÉNEZ**

Vocal (1): **DR. JORGE ALBERTO NOCHEBUENA
HERNÁNDEZ**

Vocal (2): **DRA. GLORIA CÁRDENAS JIRÓN**

Vocal (3): **DR. ERNESTO CHIGO ANOTA**

Suplente: **DR. ERWIN GARCÍA HERNÁNDEZ**

Firma: _____

Firma: _____

Firma: _____

Firma: _____

Firma: _____

Firma: _____

Los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de la tesis de doctorado que presenta el (la) estudiante arriba indicado, por lo que **estamos de acuerdo en que se proceda con la impresión definitiva de la tesis y que el (la) estudiante presente su defensa y examen de grado en la fecha, hora y lugar que se indican a continuación.**

Fecha: **JUEVES 23 DE OCTUBRE DE 2025**

Hora: **9:00 - 12:00**

Lugar: **SALÓN FIQ7/302**



Revisa y Autoriza: Sello de la Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado.- FIQ.- BUAP

Este trabajo de tesis, se desarrolló como parte de los proyectos de investigación del cuerpo académico “Ingeniería en Materiales” de la Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y del cuerpo académico “Química y Física de Materiales” del Tecnológico Nacional de México campus Zacapoaxtla, bajo la tutela del Dr. Ernesto Chigo Anota y del Dr. Erwin García Hernández.

Agradecimientos

Tu presencia me dio calma cuando el ruido fue demasiado fuerte, y tu amor, certeza cuando las dudas parecían interminables. Todo esto fue posible gracias al amor incondicional y al apoyo de mi amado esposo, Erwin, quien jamás soltó mi mano.

A mi precioso hijo, Gabriel: que tu risa sea siempre música para mis días y tus abrazos el refugio en cada dificultad.

Me siento infinitamente agradecida con mi padre, que desde el cielo celebra conmigo, y con mi madre, que se merece el mundo entero. Gracias, de corazón, a toda mi familia por absolutamente todo.

Quiero agradecer a todos los profesores que impulsaron a emprender mi vuelo académico, que hoy culmina con esta travesía, llamada doctorado. Especialmente, a mis directores de tesis, por darme todo el apoyo y herramientas para culminar cada una de mis actividades. También, agradecer a mi comité revisor, porque cada semestre aportaron y complementaron este trabajo. Principalmente, al Dr. Jorge Nochebuena, que siempre ha tenido disponibilidad para compartir su conocimiento y retroalimentar este proyecto. Finalmente, y no menos importante, agradecer a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por permitir mi formación doctoral.

Cabe mencionar, que esta investigación se realizó gracias a la beca (812383) de estudios de posgrado otorgada por la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI). Asimismo, fue apoyada por el sistema de cómputo de alto rendimiento PIDi-UTEM en Chile (SCC-PIDi-UTEM CONICYT - FONDEQUIP - EQM180180) y por el Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México de la BUAP con el proyecto 202502032C.

	Página
Agradecimientos	V
Índice de Figuras	IX
Índice de Tablas	XII
Lista de Abreviaturas	XIII
Resumen	14
Introducción	15
1. CONTEXTO	17
1.1. Antecedentes	17
1.1.1. Nitruro de boro	17
1.1.2. Fullerenos de nitruro de boro	18
1.1.3. Nanotubos de nitruro de boro	21
1.1.4. Nanohojas de nitruro de boro	24
1.1.5. Gases de efecto invernadero	28
1.1.6. Sensores y adsorbentes de nitruro de boro	29
1.2. Planteamiento del problema	35
1.3. Justificación	35

1.4. Objetivos	36
1.4.1. General	36
1.4.2. Específicos	36
1.5. Hipótesis	37
2. MÉTODOS Y DETALLES DE SIMULACIÓN	38
2.1. Fundamento Teórico	38
2.1.1. Simulación molecular	38
2.1.2. Métodos de estructura electrónica	39
2.1.3. Teoría de Funcionales de la Densidad	39
2.1.4. Campos escalares	43
2.1.5. Parámetros termoquímicos	46
2.2. Detalles de simulación	52
2.2.1. Análisis estructural y parámetros electrónicos	52
2.2.2. Índice de interacciones no covalentes	55
2.2.3. Teoría cuántica de átomos en moléculas	56
2.2.4. Análisis de temperatura	57
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
3.1. Sistemas prístinos	60
3.1.1. Análisis estructural y de interacción	60
3.1.2. Análisis del efecto de los funcionales en las propiedades electrónicas:	67
3.1.3. Análisis de temperatura	75
3.1.4. Conclusiones	79
3.2. Sistemas con enlaces homonucleares	81
3.2.1. Análisis estructural y de interacción	81
3.2.2. Análisis de propiedades electrónicas	97
3.2.3. Conclusiones	111
Apéndice A	113
Anexo A	123

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. (a) Formas cristalinas de nitruro de boro y (b) estructuras de baja dimensión. [1]	18
1.2. Fullerenos $B_{12}N_{12}$ modificados con enlaces homonucleares (B-B; N-N). [2]	21
1.3. Modelo estructural del nanotubo de carbono (arriba) y nanotubo de nitruro de boro (abajo). [3]	22
1.4. Estructura de las diferentes configuraciones de los BNNTs. [4-6]	23
1.5. Estructura de las nanoláminas de nitruro de boro hexagonal. [7]	24
1.6. Métodos de síntesis de nanoláminas de nitruro de boro. [7,8]	26
2.1. Código de colores para las isosuperficies del índice de Interacciones No Covalentes.	44
2.2. Gases CO, CO ₂ , N ₂ O, H ₂ S y SO ₂ .	53
2.3. Sistemas de nitruro de boro prístinos y modificados; fullereno (0D), nanotubo (1D) y nanolámina (2D).	53
2.4. Interpretación del valor del gap HOMO-LUMO .	54
2.5. Pasos a seguir para realizar el análisis topológico QTAIM en el programa Multiwfn.	57
3.1. Interacción de los complejos BNF_{pris} , $BNNT_{pris}$, $BNNH_{pris}$ -CO. Geometrías obtenidas con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).	62
3.2. Interacción de los complejos BNF_{pris} , $BNNT_{pris}$, $BNNH_{pris}$ -CO ₂ . Geometrías obtenidas con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).	63
3.3. Interacción de los complejos BNF_{pris} , $BNNT_{pris}$, $BNNH_{pris}$ -H ₂ S. Geometrías obtenidas con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).	64

3.4. Interacción de los complejos BNF_{pris} , BNNT_{pris} , BNNH_{pris} - N_2O . Geometrías obtenidas con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).	65
3.5. Interacción de los complejos BNF_{pris} , BNNT_{pris} , BNNH_{pris} - SO_2 . Geometrías obtenidas con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).	67
3.6. Parámetros electrónicos de los complejos BNF_{pris} - CO, CO_2 , H_2S , N_2O y SO_2 obtenidos con PBE, PBE0, B3LYP y $\omega\text{B97X-D}$. Energía de adsorción (E_{ad}) (a), Gap HOMO-LUMO (GapLH) (b), Potencial químico (μ) (c) y Momento dipolar (Md) (d).	70
3.7. Parámetros electrónicos de los complejos BNNT_{pris} - CO, CO_2 , H_2S , N_2O y SO_2 obtenidos con PBE, PBE0, B3LYP y $\omega\text{B97X-D}$. Energía de adsorción (E_{ad}) (a), Gap HOMO-LUMO (GapLH) (b), Potencial químico (μ) (c) y Momento dipolar (Md) (d).	72
3.8. Parámetros electrónicos de los complejos BNNH_{pris} - CO, CO_2 , H_2S , N_2O y SO_2 obtenidos con PBE, PBE0, B3LYP y $\omega\text{B97X-D}$. Energía de adsorción (E_{ad}) (a), Gap HOMO-LUMO (GapLH) (b), Potencial químico (μ) (c) y Momento dipolar (Md) (d).	74
3.9. Análisis de propiedades termoquímicas para el complejo BNF_{pris} - CO.	76
3.10. Análisis de propiedades termoquímicas para el complejo BNNT_{pris} - H_2S	77
3.11. Análisis de propiedades termoquímicas para el complejo BNNH_{pris} - SO_2	78
3.12. Interacción de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - CO. Geometrías optimizadas mediante DFT con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).	84
3.13. Interacción de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - CO_2 . Geometrías optimizadas mediante DFT con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).	88
3.14. Interacción de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - H_2S . Geometrías optimizadas mediante DFT con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).	91
3.15. Interacción de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - N_2O . Geometrías optimizadas mediante DFT con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).	94
3.16. Interacción de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - SO_2 . Geometrías optimizadas mediante DFT con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).	97

3.17. Propiedades electrónicas de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - CO. a) Gap HOMO-LUMO (GapLH), b) Potencial Químico Electrónico (μ), c) Momento Dipolar (Md) y d) Potencial Electrostático Molecular (MEP).	100
3.18. Propiedades electrónicas de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - CO ₂ . a) Gap HOMO-LUMO (GapLH), b) Potencial Químico Electrónico (μ), c) Momento Dipolar (Md) y d) Potencial Electrostático Molecular (MEP).	102
3.19. Propiedades electrónicas de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - H ₂ S. a) Gap HOMO-LUMO (GapLH), b) Potencial Químico Electrónico (μ), c) Momento Dipolar (Md) y d) Potencial Electrostático Molecular (MEP).	104
3.20. Propiedades electrónicas de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - N ₂ O. a) Gap HOMO-LUMO (GapLH), b) Potencial Químico Electrónico (μ), c) Momento Dipolar (Md) y d) Potencial Electrostático Molecular (MEP).	107
3.21. Propiedades electrónicas de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - SO ₂ . a) Gap HOMO-LUMO (GapLH), b) Potencial Químico Electrónico (μ), c) Momento Dipolar (Md) y d) Potencial Electrostático Molecular (MEP).	110

ÍNDICE DE TABLAS

1.1. Propiedades de los nanotubos de nitruro de boro (BNNTs). [7]	22
1.2. Propiedades del nitruro de boro hexagonal. [7]	25
1.3. Propiedades experimentales de los procesos de adsorción física y química.	30

Lista de abreviaturas

BN	Nitruro de Boro
GEI	Gases de Efecto Invernadero
IPCC	Panel Intergubernamental del Cambio Climático
COV-NM	Compuestos Orgánicos Volátiles no Metálicos
h-BN	Nitruro de Boro hexagonal
DFT	Teoría de Funcionales de la Densidad
HF	Hartree-Fock
LDA	Aproximación de la Densidad Local
GGA	Aproximación del Gradiente Generalizado
STO	Orbital Tipo Slater
GTO	Orbital Tipo Gaussiano
NCI	Interacciones No Covalentes
QTAIM	Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas
CPs	Puntos Críticos
BNF	Fullereno de Nitruro de Boro
BNNT	Nanotubo de Nitruro de Boro
BNNH	Nanohoja de Nitruro de Boro

Resumen

El presente trabajo de tesis revela un estudio computacional, basado en cálculos de estructura electrónica dentro del marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), el cual está enfocado en caracterizar las interacciones de cinco gases contaminantes de alto impacto ambiental: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), ácido sulfhídrico (H₂S), óxido nitroso (N₂O) y dióxido de azufre (SO₂) sobre nanoestructuras de nitruro de boro (BN) en diferentes formas morfológicas: fullerenos, nanotubos y nanohojas, tanto en su forma prístina como modificadas estructuralmente con enlaces homonucleares de tipo B–B y N–N. El objetivo principal fue evaluar la interacción en los diferentes complejos, con el propósito de proponer materiales mejorados estructuralmente para su posible aplicación en áreas de sensado, captura, almacenamiento y en procesos catalíticos. En este contexto, se realizó un análisis estructural, energético y electrónico para determinar parámetros clave como distancias de enlace, energía de adsorción, transferencia de carga, gap |HOMO-LUMO|, Potencial químico electrónico y la polaridad. Además, se aplicaron análisis complementarios como el NCI (Interacciones No Covalentes) y la QTAIM (Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas) para caracterizar la naturaleza de las interacciones presentes. Los resultados mostraron que las modificaciones en las nanoestructuras con enlaces B–B y N–N alteran significativamente la reactividad superficial de las nanoestructuras, generando sitios activos específicos para la adsorción de los diferentes gases. Se identificaron sistemas con alta afinidad química para ciertos gases, evidenciado por procesos de quimisorción con alta transferencia de carga y la formación de enlaces covalentes, así como también procesos de fisisorción relevantes para aplicaciones en áreas de sensado. En particular, los sistemas modificados con enlaces de tipo B-B demostraron capacidad para disociar moléculas como CO₂, N₂O y SO₂, revelando un importante potencial catalítico. Los hallazgos de este estudio contribuyen al desarrollo de materiales con propiedades mejoradas para la mitigación de contaminantes atmosféricos, proponiendo al nitruro de boro modificado como una plataforma versátil y funcional para futuras aplicaciones en ciencia de materiales y nanotecnología ambiental.

Introducción

El nitruro de boro (BN) es un material compuesto por átomos de boro (B) y de nitrógeno (N), se sabe que es isoelectrónico al carbono, ya que el boro aporta 5 electrones y el nitrógeno 7. El BN se puede encontrar en formas polimórficas homólogas a los alótropos del carbono, tales como la forma hexagonal (h-BN), cúbica (c-BN), romboédrica (r-BN) y wurtzita (w-BN). [9] Asimismo, los materiales de BN también se pueden presentar en estructuras de baja dimensión como los fullerenos (0D), nanotubos (1D) y las nanoláminas (2D). [10, 11] Principalmente, este tipo de estructuras han llamado mucho la atención debido a las excelentes propiedades físicas, químicas y electrónicas que poseen. Por tal motivo, se han propuesto en diversas aplicaciones en el área de la ciencia y la ingeniería. [12, 13] Los sistemas de BN se han estudiado como acarreadores de fármacos, en el tratamiento de varios tipos de cáncer y como agentes terapéuticos. [10, 14] Del mismo modo, han sido ampliamente utilizados en el área de cosméticos, lubricantes y como materiales aislantes. [11] Sin embargo, uno de los campos de estudio más importantes para las nanoestructuras de BN es el medio ambiente, ya que han sido aplicadas como adsorbentes, removedores y/o detectores de diversas moléculas contaminantes de tipo orgánicas e inorgánicas. [8, 15–17] No obstante, el diseño y síntesis de nanoestructuras de nitruro de boro con propiedades mejoradas también es un tema de importancia, ya que se están realizando varios intentos en el uso de estructuras modificadas como adsorbentes, detectores, almacenadores o catalizadores de gases contaminantes. Los gases contaminantes, precisamente los de efecto invernadero han sido los principales causantes del cambio drástico en el clima en los últimos años. Las concentraciones de éstos siguen en aumento debido a la gran cantidad que se emite a través de los procesos naturales y antropogénicos. [18, 19] Un problema muy grave, es que la exposición o inhalación de grandes cantidades de estos gases puede ocasionar serios malestares e incluso hasta la muerte en seres vivos. [20] Basados en esta premisa, el presente trabajo de tesis desarrolla un análisis de estructura electrónica mediante la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) para evidenciar y caracterizar las interacciones entre los gases CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂ sobre nanoestructuras de nitruro de boro en su estado prístino y modificado con enlaces homonucleares de tipo B–B y N–N. Este estudio permite evaluar el comportamiento de adsorción y los mecanismos de interacción química y física que se presentan en los sistemas, con la finalidad de proponer dichas nanoestructuras como materiales potenciales en aplicaciones tecnológicas clave como el sensado, captura, almacena-

miento y catálisis de gases contaminantes.

El Capítulo I establece el contexto general del proyecto mediante una revisión exhaustiva del estado del arte. En esta sección se abordan las particularidades de los sistemas bajo estudio, haciendo énfasis en las características estructurales, propiedades fisicoquímicas y aplicaciones potenciales de las nanoestructuras de nitruro de boro. Asimismo, se analizan las propiedades fundamentales y el impacto ambiental de los gases contaminantes seleccionados (CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂), justificando así la relevancia del enfoque del presente trabajo.

El Capítulo II presenta los métodos empleados en el desarrollo del proyecto, incluyendo el fundamento teórico que sustenta cada uno de los análisis realizados. Se expone detalladamente la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) como base para el estudio de estructura electrónica, así como los métodos complementarios utilizados, tales como el Análisis de Interacciones no Covalentes (NCI), la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) y los parámetros termoquímicos. Además, se describe minuciosamente la metodología seguida para llevar a cabo los cálculos computacionales, proporcionando una visión clara y estructurada del enfoque adoptado en este trabajo.

Finalmente, en el **capítulo III** se presentan todos los resultados obtenidos, así como la discusión detallada de estos. Se analizan las interacciones de los gases CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂ con las diferentes nanoestructuras de nitruro de boro, tanto prístinas como modificadas con enlaces homonucleares B-B y N-N. Los resultados abarcan parámetros estructurales, energías de adsorción, análisis de transferencia de carga, caracterización electrónica mediante NCI y QTAIM, así como parámetros termoquímicos. En este capítulo se destacan los sistemas con mejor rendimiento según la afinidad con cada gas, evaluando su potencial en aplicaciones específicas como sensores, materiales para captura y almacenamiento o como candidatos promisorios en procesos de catálisis. Las conclusiones obtenidas reflejan el impacto que tienen las modificaciones estructurales en la reactividad y funcionalidad de los materiales, confirmando su aplicabilidad en el contexto de mitigación de gases contaminantes atmosféricos.

1.1. Antecedentes

1.1.1. Nitruro de boro

Los nanomateriales han revolucionado el mundo de la ciencia e ingeniería, ya que han surgido como una clase interesante de materiales que tienen gran demanda por la variedad de aplicaciones. El término nanomaterial, se refiere a un material que tiene al menos una dimensión en un espacio tridimensional o que su composición se reduce a nanoescala, es decir, que su tamaño está en el rango de 1 a 100 nm. [21] Debido a las excelentes propiedades que poseen, se han propuesto para aplicaciones en dispositivos médicos, electrónicos, recubrimientos, etc. [22]

Los nanomateriales también se pueden presentar en dimensionalidad reducida, por ejemplo; el grafeno, que fue aislado en 2004 por Geim y Novoselov. Este evento, ha sido la inspiración para explorar diferentes tipos de nanoestructuras con propiedades versátiles, como el nitruro de boro. [23]

En 1842 Balmain reportó la síntesis de la primera estructura de nitruro de boro (BN) usando cianuro de potasio (KCN) y ácido bórico (H_3BO_3). [24] Posteriormente, en 2009 se informó del primer hallazgo en la naturaleza, el cual fue un mineral de BN con estructura cúbica encontrada en el Tíbet de China. [25] El BN es un material químicamente estable compuesto por un número igual de átomos de boro (B) y de nitrógeno (N) enlazados alternativamente. [26] El nitrógeno se puede encontrar en un 78% en la atmósfera terrestre y es el elemento no combinado que más abunda;

mientras que el boro es un elemento de baja abundancia y en la naturaleza se puede encontrar como minerales de borato. [25]

El nitruro de boro posee características como gran área superficial, resistencia mecánica, defectos estructurales, excelente resistencia a la corrosión y oxidación, baja densidad y por sus propiedades electrónicas se ha convertido en un candidato ideal para aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia. [16] Además, se sabe que es isoelectrónico e isoestructural al carbono (C) y existe en diferentes formas cristalinas: hexagonal (h-BN), romboédrica (r-BN), cúbica (c-BN) y wurtzita (w-BN) (ver **Figura 1.1**). [15,16,26] La c-BN y w-BN son formas de baja densidad con enlaces híbridos en sp^3 , mientras que la h-BN y r-BN se encuentran en fase densa con hibridación sp^2 . [11] Asimismo, existen materiales de nitruro de boro de baja dimensión como los fullerenos que son de dimensión cero (0D), los nanotubos, nanofibras y nanocintas son unidimensionales (1D) y las nano hojas son bidimensionales (2D). [12]

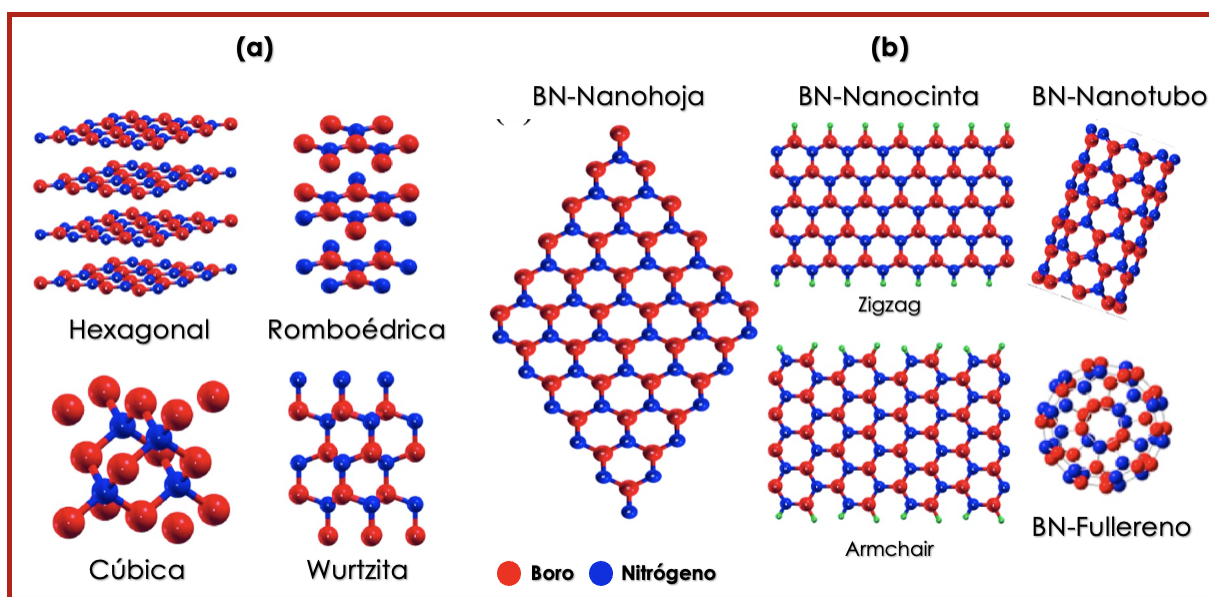


Figura 1.1: (a) Formas cristalinas de nitruro de boro y (b) estructuras de baja dimensión.

[1]

1.1.2. Fullerenos de nitruro de boro

El primer fullereno fue descubierto en 1985 por Robert F. Curl, Harold W. Kroto y Richard E. Smalley, su estructura se conforma por 60 átomos de carbono en hibridación sp^2 , formando 12 pentágonos y 20 hexágonos, tiene una forma similar a una pelota de fútbol por lo que recibe el nom-

bre de "Buckyesfera". Esta estructura se puede encontrar en forma de elipsoides, cilindros y esferas. [27]

Más allá de sus formas y tamaños, los fullerenos han llamado mucho la atención de la comunidad científica debido a sus propiedades electrónicas. Además, por su cavidad en forma de jaula, estos han demostrado potencialidad para diferentes aplicaciones tecnológicas, incluyendo la biología y medicina. Otra particularidad de estas estructuras es que son fáciles de funcionalizar, sustituyendo los átomos de carbono por elementos como el boro y el nitrógeno, esto ha llevado al desarrollo de una variedad de fullerenos. Existen fullerenos de diferentes composiciones como los fullerenos híbridos de boro-carbono, fullerenos de carburo de silicio y los de nitruro de boro. [2, 28, 29]

Los fullerenos de nitruro de boro tienen varias características químicas y físicas por lo que han sido ampliamente estudiados. El primer fullereno de nitruro de boro fue reportado en 1998 por Golberg y colaboradores. Este proceso se logró aplicando irradiación electrónica a una estructura turbostrática de BN y con la ayuda de un microscopio electrónico de alta resolución se pudo caracterizar el modelo octaédrico con un diámetro entre 0.4 - 0.7 nm. [30] Esta nanoestructura ha sido reconocida por su geometría, estabilidad y propiedades como la baja densidad, alta conductividad térmica y eléctrica. [31] Entre los diferentes nanoclusters de BN existen los sistemas no estequiométricos, es decir, que no se componen por el mismo número de átomos de boro y de nitrógeno, como el caso del fullereno $B_{116}N_{134}$, $B_{24}N_{36}$ y $B_{47}N_{53}$. [32-34] Por otro lado, existen sistemas estequiométricos de baja composición química como el $B_{16}N_{16}$, $B_{28}N_{28}$ y el $B_{12}N_{12}$. Principalmente, el $B_{12}N_{12}$ ha capturado mucho interés por ser el fullereno más estable energéticamente, así como por sus destacadas características como la baja constante dieléctrica, alta conductividad térmica, dureza mecánica, resistencia a la oxidación y su funcionalidad. [2, 31] Este sistema se conforma por 12 pares de átomos (12 boro y 12 nitrógeno) en hibridación sp^2 , los cuales están acoplados a forma de octaedro truncado. Además, se constituye por 14 anillos, de los cuales 6 están compuestos por 4 miembros (2 átomos de boro y 2 nitrógeno) y 8 se conforman por 6 miembros (3 átomos de boro y 3 de nitrógeno). El $B_{12}N_{12}$ está unido simétricamente por 36 enlaces heteronucleares (B-N) con una distancia entre 1.44-1.48 Å, su tamaño total como estructura es de 0.4 nm. [2]

Una característica del fullereno $B_{12}N_{12}$ es que los átomos de boro y de nitrógeno pueden encontrarse alternados formando los enlaces heteronucleares, pero también es viable formar enlaces entre átomos de la misma especie, es decir; enlaces homonucleares de tipo B-B y N-N. En el trabajo de Escobedo y colaboradores se permutaron los átomos de boro y de nitrógeno para analizar el

efecto del orden químico en la estabilidad estructural y las propiedades fisicoquímicas del $B_{12}N_{12}$ sin cambiar la composición química de éste. [2] Este tipo de permutación hace que las propiedades tanto estructurales como electrónicas mejoren, dando indicios para la síntesis de nuevos isómeros del fullereno $B_{12}N_{12}$.

Una de las propiedades principales de esta nanoestructura es la estabilidad electrónica que posee, por lo que ha sido ampliamente estudiado en diferentes aplicaciones. Existen estudios de aplicabilidad en áreas como la biomedicina, ambientales, energética, por mencionar algunas. [9]

Este tipo de fullerenos han sido muy estudiados en el área farmacéutica, donde se reconocen como agentes preventivos y quimioterapéuticos para diferentes tipos de cáncer. Estudios reportan que el riesgo de cáncer de próstata puede ser reducido hasta en un 54 % a través de la ingesta de boro. Esto se corroboró mediante la creación de esferas huecas de nitruro de boro con cristalinidad controlada y liberación de boro sobre células dañadas, encontrando que este tipo de estructuras disminuyen la viabilidad celular y aumentan la apoptosis en células de cáncer de próstata. [14,35]

Otros trabajos han reportado la interacción de fullerenos sobre nanoláminas de BN con enlaces homonucleares para su propuesta como nuevos nanocompuestos, buscando la forma de mejorar las propiedades de los sistemas al combinar dos tipos de nanoestructuras diferentes, con el fin de ampliar las aplicaciones hacia sensores magnéticos o vehículos para el transporte de cualquier tipo de fármaco. [36] Por otro lado, la aplicación de los fullerenos de BN como remediadores del medio ambiente se ha vuelto de gran interés. Los materiales porosos de nitruro de boro tienen una gran función como adsorbentes de contaminantes, debido a la gran capacidad de adsorción que poseen. Se ha reportado una diversa gama de contaminantes que han sido removidos del agua a través de nanoestructuras de nitruro de boro, por mencionar algunos, tenemos: aceites, solventes orgánicos, colorantes, iones metálicos, entre otros. [9] Otro contaminante que ha sido adsorbido sobre este tipo de materiales, es la tetraciclina. Song y colaboradores, modificaron el nitruro de boro con níquel (II) para la eliminación de este compuesto, esta modificación permitió eliminar hasta un 99.76 % de tetraciclina del medio, este porcentaje supera la capacidad de adsorción de la mayoría de materiales reportados. [37] En esta misma área, Badran et al, analizó las interacciones entre el amoníaco (NH_3) sobre el $B_{12}N_{12}$ en fase gas y medio acuoso, encontraron que la forma en que el fullereno adsorbe la molécula del NH_3 está dada por quimisorción con una energía de adsorción de 1.32 y 1.61 eV. [38] Un punto importante que podemos notar, es que las nanoestructuras de nitruro de boro, precisamente los fullerenos, tienen una excelente capacidad de adsorción de

diferentes tipos de moléculas y compuestos, por lo que también pueden tener gran impacto sobre el sensado, captura o adsorción de gases de efecto invernadero, tomando en cuenta los sistemas modificados, ver **Figura 1.2**.

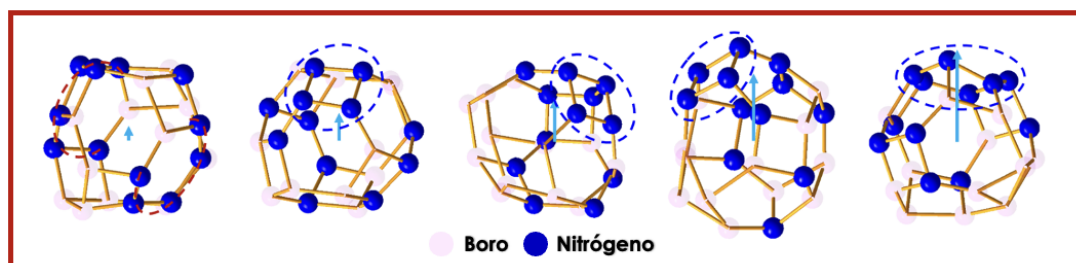


Figura 1.2: Fullerenos $B_{12}N_{12}$ modificados con enlaces homonucleares (B-B; N-N). [2]

1.1.3. Nanotubos de nitruro de boro

El nanotubo es uno de los materiales unidimensionales (1D) más importantes a escala nanométrica. La primera síntesis de este tipo de nanoestructura se dio en el año de 1991, cuando se reportó el primer nanotubo de carbono (CNTs). [39] Al igual que los CNTs, la investigación en materiales de baja dimensión se ha centrado en la caracterización de su contraparte heterogénea, los nanotubos de nitruro de boro (BNNTs), los cuales fueron construidos sobre las similitudes estructurales entre los enlaces C-C y B-N, (ver **Figura 1.3**). [3] Esta clase de nanoestructuras se han introducido en una amplia gama de áreas emergentes, como nanosensores, nanocompuestos, en el diseño de nuevos materiales y como sistemas nanoelectromecánicos. [40] Desde la predicción de la estabilidad de los nanotubos de nitruro de boro en 1994 por Rubio y su síntesis por Chopra en 1995, los BNNTs han llamado mucho la atención debido a las excelentes propiedades mecánicas, químicas y térmicas. [41, 42] Como en otras nanoestructuras de nitruro de boro, en los BNNTs los átomos de boro y nitrógeno también están alternados. Sin embargo, las propiedades electrónicas no dependen de la parte estructural, en la **Tabla 1.1** se pueden observar algunas propiedades de los BNNTs. [43]

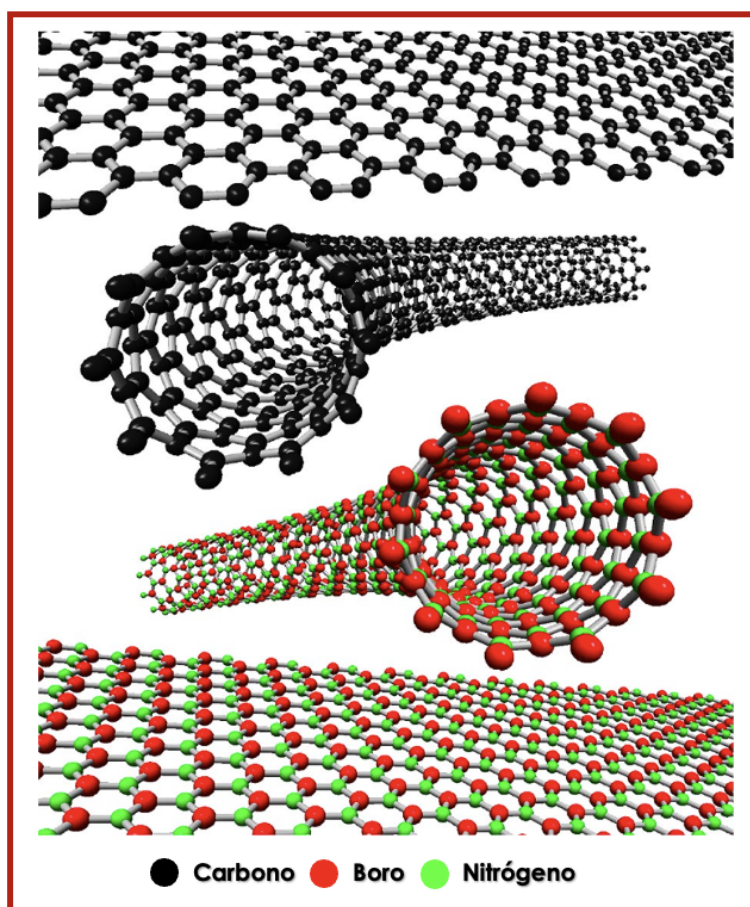


Figura 1.3: Modelo estructural del nanotubo de carbono (arriba) y nanotubo de nitruro de boro (abajo). [3]

Propiedades	BNNTs
Eléctrica	Aislante (semiconductor; bandgap > 5 eV)
Resistencia a la oxidación	Alta (estable hasta 900 °C)
Propiedades de tracción	Resistencia (65 GPa) y módulo Young (~ 1,5 TPa)
Conductividad térmica	Alta (~ 200 W/m/K)
Absorción de neutrones térmicos	Alta (B=770 barnios y N<2 barnios)
Absorción óptica	No absorbente en el espectro visible
Color a granel	Blanco/blancuzco

Tabla 1.1: Propiedades de los nanotubos de nitruro de boro (BNNTs). [7]

Estudios previos mencionan que los BNNTs pueden presentar diferentes configuraciones como la armchair, zigzag, chiral, o también pueden modificarse en términos del tipo de enlace, es decir; pueden estar compuestos de enlaces B-N, B-B y N-N, además de que existen configuraciones estequiométricas (con el mismo número de átomos de B y N) y no estequiométricas (ricas en boro o ricas en nitrógeno), ver **Figura 1.4.** [5,6] Todo este conjunto de configuraciones pueden presentar cambios en las propiedades, lo que convierte a los BNNTs en estructuras potenciales para diversas aplicaciones. Los BNNTs son buenos candidatos para ser aplicados en dispositivos electrónicos, catalizadores de deshidrogenación de metanol, como almacenadores de hidrógeno, en biomedicina y como sensores de gases. [43]

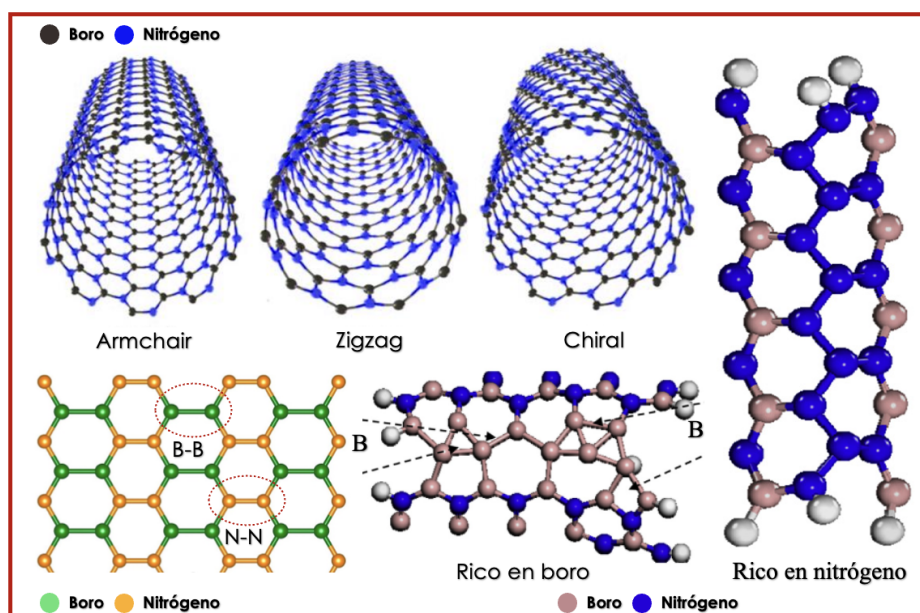


Figura 1.4: Estructura de las diferentes configuraciones de los BNNTs. [4-6]

En la historia de los BNNTs, el almacenamiento de hidrógeno se investigó por primera vez en 2002, desde esta fecha hasta la actualidad sigue siendo de interés, así como la adición de hidrógeno a los BNNTs con la finalidad de aumentar su capacidad de blindaje de neutrones. [3,44] Por otro lado, se han aplicado a la encapsulación de moléculas de tinte, siendo útiles como portadores de fluoróforos de alto brillo en los que la organización de las moléculas del tinte sobre la superficie de los BNNTs mejoran la fluorescencia. [45] También, se ha investigado la adsorción de monóxido de carbono, óxido de nitrógeno y óxido de azufre sobre estructuras de BNNTs, con la finalidad de encontrar potencialidad como sensores o capturadores de estas moléculas. [17,46]

1.1.4. Nanohojas de nitruro de boro

El descubrimiento del grafeno revolucionó la investigación tanto en el mundo académico como a nivel industrial. El grafeno consta de una sola capa de átomos de carbono dispuestos en una red de panal bidimensional, esta estructura hace que exhiba excelentes propiedades físicas y químicas.

[47] Este descubrimiento, ha enriquecido el área de los nanomateriales bidimensionales, lo que ha llevado a la búsqueda de nanoláminas de diversas composiciones, tal es el caso del nitruro de boro hexagonal (h-BN). [8] El h-BN es un compuesto binario sintético bidimensional (2D) que consta de átomos alternados de boro y de nitrógeno, los cuales están dispuestos en capas en una red de enlaces sp^2 . En el h-BN los átomos de boro y de nitrógeno están apilados entre sí con una secuencia en capas, ver **Figura 1.5**. El nitruro de boro hexagonal exhibe ciertas propiedades, las cuales se pueden observar en la **Tabla 1.2**. [7, 48, 49]

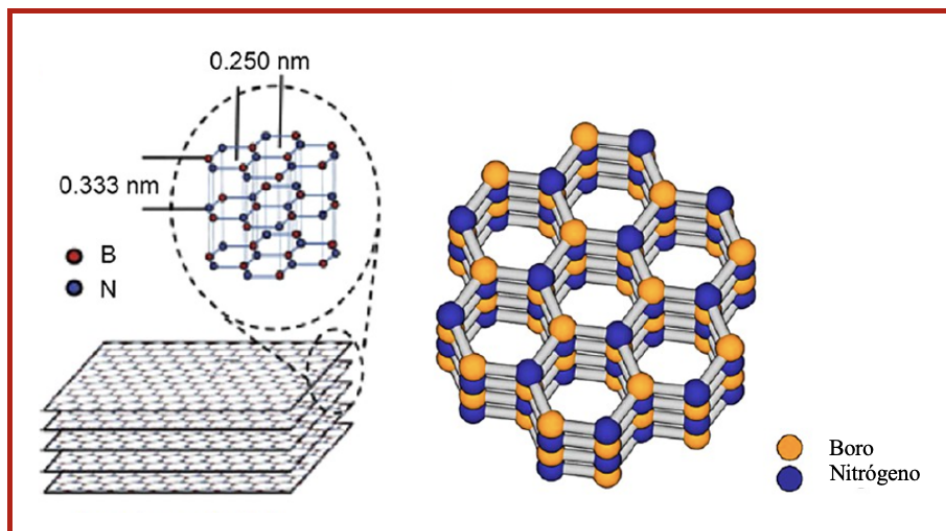


Figura 1.5: Estructura de las nanoláminas de nitruro de boro hexagonal. [7]

Propiedades	Unidad	Valor
Estructura		Hexagonal
Grupo espacial		P6 ₃ /mmc
Parámetros de red	Å	a=2.504; c=6.661
Densidad	g/cm ³	2.28
Conductividad térmica (bulto)	W/m.K	~ 400
En plano		390
Monocapa		600
Coeficiente de expansión térmica, dirección a (plano)	K ⁻¹	-2.90x10 ⁻⁶
Coeficiente de expansión térmica, dirección c (plano)	K ⁻¹	-4.05x10 ⁻⁵
Módulo elástico	Tpa	0.5 - 0.6
Estabilidad de temperatura	°C	1000; aire 1400; vacío 2850; gas inerte
Band gap	eV	5.955
Respuesta de emisión	nm	215

Tabla 1.2: Propiedades del nitruro de boro hexagonal. [7]

Se sabe que que las características estructurales, las propiedades y el rendimiento de los nanomateriales bidimensionales de nitruro de boro dependen en gran medida de la forma en que se sintetizan. Generalmente, las rutas de síntesis de materiales 2D pueden ser clasificadas en dos grupos principales; de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba. La primera, consta de procedimientos de exfoliación en los que la muestra cristalina de h-BN se descompone en 2D h-BN a través de fuerzas químicas o mecánicas externas, mientras que la fabricación de abajo hacia arriba se logra mediante la interacción química del boro y los precursores ricos en nitrógeno. [7,8] Las rutas de síntesis más adecuadas para aplicaciones de detección electroquímica son las que se muestran en la **Figura 1.6.** [10,48]

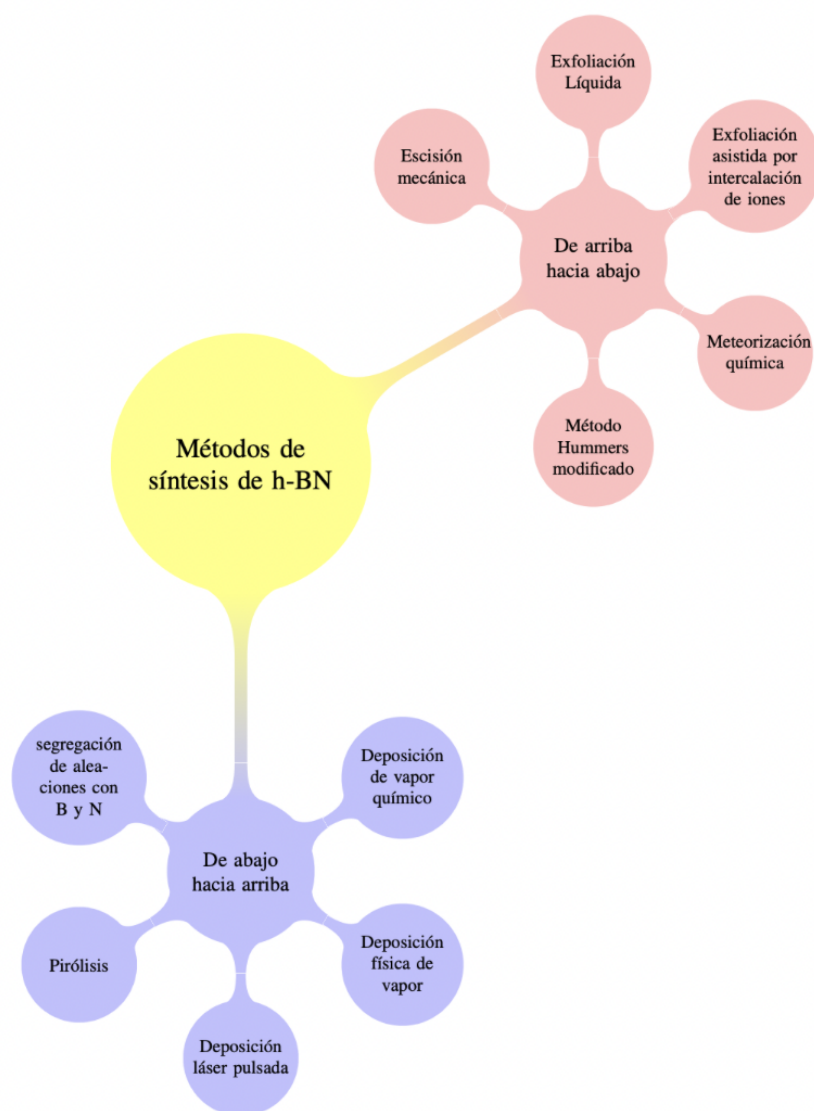


Figura 1.6: Métodos de síntesis de nanoláminas de nitruro de boro. [7,8]

Las propiedades mecánicas, térmicas, físicas y químicas mostradas en la **Tabla 1.2** son las que generan la potencialidad en el h-BN para aplicaciones electrónicas, optoelectrónicas y estructurales. En el área de la electrónica, el h-BN ha sido usado como capa de barrera contra fugas de carga debido a la excelente capacidad de aislamiento eléctrico que posee. [7] Por otro lado, el nitruro de boro hexagonal también se ha encontrado en dispositivos emisores de luz y en fotodetectores de DUV (ultravioleta profundo, por sus siglas en inglés). Además, se ha utilizado para otras aplicaciones como la encapsulación de materiales, sustratos dieléctricos, fotocatalisis, terapia contra el cáncer y también como sensores electroquímicos. [8] Precisamente, en esta última área se han reportado estudios sobre el sensado de gases y también de otras moléculas sobre láminas de BN.

En el trabajo teórico de Mohsen y colaboradores, utilizaron láminas de nitruro de boro dopadas con aluminio y galio como sensores para el diclorosilano ($C_2H_5Cl_2$), siendo este gas altamente tóxico e inflamable. Las interacciones encontradas muestran que la lámina de BN dopada con galio exhibe mejores propiedades de adsorción así como de sensibilidad hacia la molécula del diclorosilano comparadas con otros derivados que ya se han estudiado. [50] En otro trabajo experimental, las láminas 2D de h-BN fueron exploradas como electrocatalizadores potenciales para la detección electroanalítica de dopamina. Las láminas 2D h-BN se conectaron a través de un proceso de modificación de fundición en una variedad de electrodos de carbono como soporte, tales como carbono vítreo, diamante dopado con boro y electrodos de grafito serigrafiado. Se evaluó el rendimiento electrocatalítico de los electrodos modificados de 2D h-BN sobre la detección de la dopamina. Se encontró que la respuesta de los electrodos modificados con 2D h-BN depende en gran medida de la interacción entre la lámina de BN y el material del electrodo, como en el caso del electrodo de grafito serigrafiado, la modificación con 2D h-BN mejora la respuesta electroquímica y disminuye el potencial de oxidación electroquímica de la dopamina en ~ 90 mV comparado con un electrodo no modificado. [51] También, se ha analizado la capacidad de las láminas de nitruro de boro como almacenadoras de hidrógeno a través de la Teoría de Funcionales de la Densidad. Se analizaron cuatro sitios posibles de adsorción sobre la nanolámina, de los cuales se encontró que en el centro de la lámina fue el más favorable para la molécula del H_2 con una energía de enlace de $\sim 0,212$ eV. Asimismo, se encontró que la capacidad de almacenamiento de la nanolámina de nitruro de boro es del 6.7% en peso, con una energía de adsorción de $\sim 0,128$ eV. [52] En este mismo contexto, se ha analizado la captura del CO_2 sobre nanoláminas de BN dopadas con silicio. El proceso de dopaje ayuda a mejorar las propiedades de los materiales, en este caso, el silicio (Si) mejoró las propiedades, así como la capacidad de captura de la lámina de nitruro de boro, ya que ésta fue capaz de capturar el CO_2 directamente a través de una quimisorción. Este proceso se atribuye a la formación del enlace covalente entre Si- CO_2 , por lo que el dopaje ayudó a una fácil activación y captura del CO_2 . [53] En otro trabajo, se utilizaron láminas de BN dopadas con aluminio (Al) y carbono (C) como adsorbentes del CO_2 . De los resultados reportados, se muestra que el CO_2 es adsorbido sobre la lámina dopada con Al/C con una energía de -2.58 eV, que fue 5 veces mayor que la del h-BN prístina. [54] Estos trabajos proporcionan información importante para aplicar el h-BN en la captura o sensado de diversos gases y moléculas contaminantes, así como la posibilidad de utilizar láminas de BN modificadas en términos de su composición estructural,

con el fin de encontrar nuevas nanoestructuras con alta capacidad de adsorción, sensibilidad o captura hacia compuestos dañinos.

1.1.5. Gases de efecto invernadero

La atmósfera es una fina capa de gases, partículas y nubes que rodean el planeta. En esta delgada capa se almacenan miles de millones de toneladas de gases contaminantes, siendo este uno de los problemas ambientales más graves en la última década. La emisión de gases contaminantes o de efecto invernadero a la atmósfera, ambientes industriales y domésticos son poseen gran preocupación. [55] Principalmente, por los cambios significativos que han provocado en el clima, ya que estos calientan la superficie de la atmósfera provocando implicaciones en las precipitaciones, el retroceso de los glaciares, el hielo marino y sobre el nivel del mar. [18, 19] Las principales concentraciones de algunos gases de efecto invernadero (GEI), como el CO, CO₂, N₂O, SO₂ y el H₂S siguen en aumento derivado de las emisiones naturales y antropogénicas.

Los GEI se pueden clasificar en directos e indirectos de acuerdo al Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC). Dentro de los GEI directos podemos encontrar el dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) y el óxido nitroso (N₂O). Mientras que en los indirectos, se encuentran gases como el monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles no metálicos (COV-NM), halocarburos (HFC, PFC), hexafloruro de azufre (SF₆) y dióxido de azufre (SO₂). [56] Svante Arrhenius fue quien reportó por primera vez el efecto invernadero del dióxido de carbono hace más de 100 años. [57] El CO₂ es un gas incoloro, inodoro y no inflamable, este se forma a partir de la combustión de materiales que contienen carbono, así como en la fermentación y respiración de los animales. Uno de los problemas principales con el dióxido de carbono, es que al estar presente en la atmósfera evita que parte de la energía radiante emitida por la tierra sea devuelta al espacio, lo que ocasiona el efecto invernadero. Además, la exposición a grandes cantidades de este gas puede ocasionar malestares como dolor de cabeza, somnolencia, mareos, pérdida del conocimiento, y una grave falta de oxígeno que podría conducir a la muerte. [20, 58] El monóxido de carbono (CO) puede ser dañino si se inhala en grandes cantidades, ya que puede ocasionar mareos, confusión y pérdida del conocimiento. Este gas incoloro e inodoro se libera a través de procesos de combustión, una de las principales fuentes en donde se libera, es en la quema de combustibles fósiles. [58] Otro de los gases de efecto invernadero conocido, es el óxi-

do nitroso N_2O , este es un gas generado principalmente durante los procesos de transformación de nitrógeno microbiano en suelos naturales y agrícolas. En la actualidad, las fuentes principales de emisiones son la agricultura, la industria, la quema de biomasa y las emisiones indirectas de nitrógeno reactivo. [59–61] Hay dos razones por las que este gas ha llamado mucho la atención, en primera instancia, es un gas muy potente con un potencial de calentamiento global de 100 años, esto es 298 veces mayor que el CO_2 y otra razón importante, se sabe que es la sustancia más agotadora del ozono estratosférico. [62] Por otro lado, la liberación de una gran cantidad de dióxido de azufre (SO_2) en el aire provoca smog y lluvia ácida, estos procesos pueden tener efectos adversos en el agua dulce y en el suelo. [63] Este conjunto de gases han sido reconocidos como principales causantes de la lluvia ácida, el efecto fotoquímico y del calentamiento global a través del efecto invernadero, además, de las múltiples enfermedades respiratorias debido a la exposición crónica. Por esta razón, la detección de estos gases es de gran interés, así como el desarrollo de nuevos materiales que permitan su recolección o captura antes de su liberación o acumulación en la atmósfera.

1.1.6. Sensores y adsorbentes de nitruro de boro

Primero, es importante describir los procesos de adsorción a partir de datos experimentales. Se sabe que la adsorción es un proceso que se da cuando un gas o un soluto líquido se acumula sobre una superficie, en este caso, puede ser sólida o líquida, a lo que se conoce como adsorbente, cuando esto sucede se forma una película molecular, iónica o atómica y a las diferentes especies de moléculas, átomos o iones adheridas al adsorbente se les conoce como adsorbatos. La película formada puede ser multicapa si la adsorción se da en fase gaseosa o monocapa si la adsorción se da en fase líquida. Así, la adsorción física (fisorción) se puede dar gracias a las fuerzas de Van der Waals que haya entre las moléculas o átomos del adsorbente y el adsorbato. Por otro lado, la adsorción química (quimisorción) está asociada a las interacciones derivadas de la formación de enlaces entre las moléculas del adsorbato y el adsorbente. En la **Tabla 1.3** se presentan algunas características que deben tener los procesos de adsorción, principalmente si es el área de materiales adsorbentes. [64]

Tabla 1.3: Propiedades experimentales de los procesos de adsorción física y química.

Propiedades	Fisisorción	Quimisorción
Fuerzas de enlace	Van der Waals	Enlaces químicos
Energía de adsorción	Baja, 0.10-0.40 eV	Alta, 0.40-4.0 eV
Cambio químico del adsorbente	Ninguno	Forma un compuesto
Reversibilidad	Reversible	Irreversible
Energía de activación	Muy baja	Alto, reacción
Efecto de la temperatura	Negativo	Temperaturas altas
Interacciones adsorbato-adsorbente	Bajo	Alto
Formación de multicapas	Si	No

En este contexto, el nitruro de boro tiene una amplia gama de aplicaciones, principalmente en la realización de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, incluidos los sensores compuestos por superficies adsorbentes usados en diversos procesos moleculares. [50,65] Las superficies de nitruro de boro hexagonal presentan excelente nivel de estabilidad y conductividad térmica, por lo que se han convertido en una opción prometedora para el diseño de sensores de gas de alto rendimiento. [65] Se ha reportado que dispositivos híbridos compuestos de grafeno y nitruro de boro hexagonal tienen gran potencial para la selectividad de gases de tipo NO_x , como lo menciona el trabajo de De Souza *et al.*, donde se evaluó el rendimiento de selectividad de un nanodispositivo a través de la exposición a gases como NO , NO_2 , NH_3 y CO_2 . De los cuales, las moléculas de NO_x se detectaron con más facilidad debido a la fuerte interacción que se genera entre éstas y la superficie híbrida de grafeno/hBN, las energías de adsorción más bajas van de -1.0 y -2.2 eV, obtenidas para el NO y NO_2 , respectivamente. Sin embargo, la energía de adsorción para el NH_3 y CO_2 fue de -0.33 eV. [66] Asimismo, el trabajo propuesto por Ali *et al.* tiene el mismo enfoque, ya que se diseñó un transistor de efecto de campo (FET, por sus siglas en inglés) compuesto por disulfuro de molibdeno (MoS_2) fabricado sobre una superficie de nitruro de boro hexagonal (hBN) para la detección de gases NO_x . Se observó una detección en concentraciones de hasta 6 ppb (partes por billón) a una temperatura por debajo de la temperatura ambiente. Además, realizó una comparación en el cambio umbral del voltaje con otros dispositivos, observando un cambio drástico en el sensor compuesto por MoS_2 /hBN. Este cambio en el umbral significa una excelente transferencia

de carga al momento de la exposición a moléculas de NO_x , lo que sugiere que el material tiene buen nivel de sensibilidad hacia el gas. [67] Se sabe que el nitruro de boro hexagonal es buen candidato para la detección de moléculas de diversos gases, ya que se han desarrollado dispositivos para el sensado de gases como el NO_2 . [68] Este tipo de materiales híbridos en su forma bidimensional, tienen un futuro prometedor como propuestas con alta selectividad a una amplia gama de gases. [66]

La adsorción de moléculas involucra temas electroquímicos, donde se investigan cambios en las propiedades electrónicas de los sistemas (adsorbente-adsorbato), las cuales se relacionan con interacciones o parámetros químicos. En este contexto, los materiales 2D-hBN han sido usados como base de plataformas de detección electroanalítica debido a la gran superficie que poseen. [69] Desde el punto de vista del electroanálisis, se están buscando nuevos nanomateriales que posean alto potencial con una cinética rápida en la transferencia de electrones para el diseño de electrodos. En el trabajo de Khan *et al.* se reportó por primera vez el uso del nitruro de boro hexagonal como base de una plataforma de detección electroquímica de dopamina. Las nanoláminas de BN fueron conectadas eléctricamente a través de un proceso por fundición a diferentes tipos de electrodos soportados por carbono, como el carbono vítreo, diamante dopado con boro y electrodos de grafito serigrafiado. La respuesta de los electrodos modificados con h-BN depende en su mayoría de la interacción entre el h-BN y el material del electrodo soportado. Se descubrió una alta eficacia del nitruro de boro hexagonal como electrocatalizador de detección simultánea de dopamina en presencia de ácido úrico con un PH de 5.0 y 7.4. [51] En este mismo contexto, también se ha trabajado la modificación de carga en nanoláminas de BN. En el trabajo de Sun *et al.* se demostró que modificando el estado de las cargas se puede controlar y revertir la adsorción y desorción de gases como el CO_2 . Esto demuestra que las láminas de nitruro de boro pueden capturar o liberar el dióxido de carbono de manera efectiva, sugiriendo una alta selectividad para ser aplicado en el área del sensado. [70]

El nitruro de boro de una dimensión (1D), como los nanotubos, han atraído la atención de muchos científicos tanto teóricos como experimentales debido a sus excelentes propiedades ópticas, su alta resistencia mecánica, su conductividad térmica y principalmente, por la alta estabilidad química que poseen. [5,6] Este tipo de nanoestructuras han sido aplicadas como adsorbentes de contaminantes del aire debido a que tienen superficies inertes con disposiciones bien definidas a escala atómica. [46] En el trabajo de Bae *et al.* se analizaron nanotubos de nitruro de boro ricos en

átomos de boro, para la detección de gases contaminantes diatómicos como el CO, NO y SO, además se agregaron moléculas atmosféricas abundantes como el O₂ y N₂ para comparar el impacto de estas sobre la adsorción de los gases. Este análisis demostró que este tipo de estructuras tiene una alta selectividad por el monóxido de carbono dando indicios de que es un buen adsorbente con potencialidad para aplicarse en el área de sensores químicos. [46] De igual forma, se han estudiado las propiedades de los nanotubos de nitruro de boro de pared simple para su posible uso como sensores de acetona, donde se analizaron las interacciones de ésta sobre nanotubos prístinos y dopados. Se encontró que la molécula de acetona se enlaza fuertemente a la nanoestructura prístina, tomando en cuenta un diámetro pequeño, sin embargo, a medida que aumenta el tamaño del diámetro, la energía de adsorción disminuye significativamente. Asimismo, el dopaje con átomos de Al, Si, Cu, Co, Ni, Ga y Ge refuerza la adsorción de la molécula sobre la nanoestructura, este estudio demostró que haciendo el dopado adecuado se puede mejorar la capacidad de sensibilidad de un sensor compuesto por nanotubos nitruro de boro, asegurando que estas estructuras tienen potencial como sensores de moléculas de acetona. [71] Por otro lado, los materiales híbridos han captado demasiado interés, ya que al hacer esta modificación en los materiales mejora las propiedades, así como la capacidad de adsorción del mismo. En el trabajo de Liu *et al.* reportan el estudio de nanotubos híbridos de carbono y nitruro de boro en su estructura zigzag y armchair como adsorbentes de oxígeno. Se encontró que el proceso de quimisorción del O₂ sobre el sistema de tipo armchair es un proceso termodinámicamente inestable. No obstante, la adsorción del O₂ sobre el sistema zigzag es un proceso exotérmico y puede formar complejos tanto de fisorción, como de quimisorción. Para corroborar los resultados también se analizó la adsorción del O₂ sobre nanotubos prístinos de carbono y de nitruro de boro por separado. También, se encontró que la adsorción del O₂ mejora la conductividad de los nanotubos híbridos, esto sugiere que este tipo de nanotubos pueden ser útiles como sensores de gas o como catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno. [72] Los nanotubos de nitruro de boro también han desarrollado un papel importante como sensores químicos y depósitos de contaminantes ambientales de haluros de hidrógeno. Se investigó la adsorción de fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno y bromuro de hidrógeno sobre nanotubos de BN de tipo armchair. Este tipo de moléculas fueron adsorbidas sobre la superficie de forma exotérmica, las interacciones más fuertes, donde hubo acumulación de carga se dieron entre los átomo de N y de H, en la mayoría de los complejos, por lo que este tipo de nanoestructuras también pueden ser considerados en aplicaciones del sensado de moléculas

de haluros de hidrógeno. [17]

Los materiales de nitruro de boro de cero dimensión, tales como el fullereno $B_{12}N_{12}$; poseen una estructura excepcionalmente estable, por lo que se les atribuyen propiedades óptimas para una gran variedad de aplicaciones, incluyendo acarreadores de fármacos, almacenamiento de hidrógeno, baterías y como sensores de sustancias tóxicas. [31, 73] Este sistema se puede encontrar en su forma prístina y modificado. Para su modificación, se puede realizar de tres maneras diferentes: en forma decorada; este tipo de modificación es superficial, es decir, no hay sustitución de átomos solo la formación de enlace entre un metal y la nanojaula, pero se puede dar en seis formas: unidos al átomo de boro o nitrógeno, encima del anillo hexagonal, encima del anillo tetragonal, encima de un enlace entre dos anillos hexagonales o encima de un enlace entre un anillo hexagonal y un tetragonal. El segundo tipo de modificación se basa en la encapsulación del metal dentro de la nanojaula sin la sustitución de átomos y la tercera modificación, el dopaje se lleva a cabo mediante la sustitución de un átomo de boro o nitrógeno por un metal. [73] Estas modificaciones se usan para mejorar propiedades electrónicas y espectroscópicas, así como para eficientar el proceso de adsorción para aplicaciones de sensado. Dentro de este campo, se ha estudiado la detección de formaldehído (CH_2O). Se analizó la interacción del CH_2O sobre nanojaulas de nitruro de boro ($B_{12}N_{12}$) en su forma prístina y dopada. Los resultados muestran que el formaldehído puede ser capturado a través del átomo de oxígeno sobre los sitios de boro y berilio de los fullerenos prístinos ($B_{12}N_{12}$), dopados ($BeB_{11}N_{12}$, $CB_{11}N_{12}$) y codopados ($Be_2B_{11}N_{11}$, $C_2B_{11}N_{11}$). Se encontraron energías de adsorción de -0.402 eV, -0.981 eV, -1.219 eV y -1.138 eV, respectivamente. La adsorción de la molécula provocó una reducción en el gap $|HOMO - LUMO|$, en un 49% para el fullereno prístino, 22% para el caso del dopado ($CB_{11}N_{12}$) y 55% para el codopado ($C_2B_{11}N_{11}$). Estos resultados muestran que este tipo de nanojaulas de nitruro de boro dopadas pueden considerarse como un material con gran potencial para la detección y eliminación del gas CH_2O . [74] También, hay reportes donde se analiza el $B_{12}N_{12}$ (prístino y dopado con Al) como adsorbente para la detección y eliminación de contaminantes emergentes, tales como la cefalexina. Los resultados obtenidos en la energía de adsorción, los cambios en la entalpía de adsorción y la energía libre de Gibbs demuestran que experimentalmente la cefalexina se puede adsorber de forma exotérmica. La naturaleza de la interacción (quimisorción) que se dio sobre el sistema prístino, provoca la disminución relativa de la energía del gap, lo que sugiere que este material tiene potencial para eliminar la molécula. Sin embargo, la fisorción sobre el sistema dopado provocó cambios en la energía

del gap, demostrando que esta nanoestructura posee la capacidad de detección para el desarrollo de nuevos sensores electroquímicos de la cefalexina. Además, el análisis de la influencia de la temperatura en el proceso de adsorción indica que el proceso es más favorable a temperaturas bajas. [75]

En el trabajo de Ammar *et al.* se reportó el dopaje en fullereno $B_{12}N_{12}$ con Manganese (Mn) y Hierro (Fe) para su uso como sensor de gases como el CO, NO y NH_2 . La estabilidad de las estructuras dopadas ($MnB_{11}N_{12}$ y $FeB_{11}N_{12}$) se analizó mediante la energía de formación de enlace, el potencial de ionización y la dureza química. Se encontró que el dopaje de esta nanoestructura provoca una disminución en la brecha prohibida, de un valor de 6.748 eV a 2.199 eV y 2.333 eV, respectivamente. [76] En este mismo contexto, se puede notar que hacer modificaciones sobre este tipo de fullerenos mejora considerablemente las propiedades electrónicas y con ello, mejora la capacidad de adsorción de las moléculas, por lo que estas estructuras modificadas también tienen potencial para el diseño de sensores químicos. [77, 78] En otro estudio, reportado por Rand y Ayub se investigó la adsorción de O_2 y SO_2 sobre el fullereno $B_{12}N_{12}$ prístino y decorado con níquel (Ni). El análisis termodinámico, estructural y de transferencia de carga mostraron que la adsorción del O_2 y SO_2 sobre el sistema prístino, es de tipo quimisorción y fisorción, respectivamente. Las energías de adsorción encontradas son -1.49 eV para el O_2 y -0.14 eV para el SO_2 . Sin embargo, el sistema decorado con Ni mejora la adsorción de las moléculas, las interacciones mostraron una energía de -1.72 a -2.8 eV para el SO_2 y para el O_2 de -3.75 a -4.10 eV, que corresponden a diferentes configuraciones en ambos casos. Estos resultados muestran que este tipo de modificación en el sistema $B_{12}N_{12}$ lo vuelve altamente sensible y específico hacia estos gases. [79] Finalmente, toda esta información orienta al desarrollo de nuevas investigaciones teóricas y experimentales relacionadas con la modificación de sistemas de nitruro de boro que ayuden a ampliar el campo de aplicación en el sentido de gases tóxicos y de contaminantes emergentes.

1.2. Planteamiento del problema

Los problemas ambientales derivados de las emisiones de gases de efecto invernadero son el foco de atención de la comunidad científica. Los GEI son el principal motor del cambio climático, debido a que actúan como cristal, es decir, retienen el calor y la radiación impidiendo que escape al espacio, provocando el calentamiento global. Muchos de estos gases se han estudiado bajo el esquema de la química computacional, analizando la adsorción e interacción de estos sobre diversos materiales. [18, 19]

La interacción de moléculas de gas con nanoestructuras es un tema importante tanto para la investigación teórica como para diversas aplicaciones técnicas. Estudios han reportado la adsorción de este tipo de gases sobre algunas nanoestructuras como nanotubos de carbono, fullerenos prístinos de nitruro de boro y láminas de silicio dopadas con distintos heteroátomos. [80, 81] Sin embargo, existen sistemas de baja dimensión de nitruro de boro modificados en términos del tipo de enlace, es decir, que contienen enlaces heteronucleares y homonucleares, los cuales no han sido estudiados como adsorbentes de gases como el CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂, lo que da apertura a nuevas investigaciones tanto teóricas como experimentales sobre la búsqueda de nanomateriales modificados con gran capacidad de adsorción hacia estos gases de efecto invernadero.

1.3. Justificación

Los métodos y procesos para capturar y almacenar los gases de efecto invernadero se han convertido en un gran desafío a nivel global. Esto ha llamado la atención de la comunidad científica, precisamente del área de nanomateriales, debido a la necesidad de encontrar nanomateriales nuevos o modificados que tengan buena capacidad de adsorber, capturar o almacenar gases como el CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂. Tal es el caso de los sistemas de baja dimensión de nitruro de boro, que por sus excelentes propiedades derivadas de los enlaces homonucleares podrían fungir como buenos adsorbentes o sensores de estos. Sin embargo, para poder encontrar una forma eficiente en la que los sistemas de BN se puedan desempeñar en este tipo de aplicaciones, es necesario estudiarlos bajo el enfoque de métodos cuánticos computacionales con la finalidad de elucidar las interacciones que se pueda dar entre las nanoestructuras de BN y los gases.

1.4. Objetivos

1.4.1. General

- Caracterizar mediante simulación molecular la interacción entre el CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂ y nanoestructuras de nitruro de boro (fullereno, nanotubo y nanohoja, con enlaces heteronucleares y homonucleares).

1.4.2. Específicos

- Obtener la posición geométrica óptima de interacción entre la molécula del CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂ y las nanoestructuras de nitruro de boro bajo el criterio de mínima energía en fase gas.
- Obtener las propiedades estructurales, así como las propiedades electrónicas (carga eléctrica, gap |HOMO-LUMO|, polaridad, potencial químico, y energía de adsorción) de los sistemas (nanoestructuras de BN - CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂).
- Evaluar la estabilidad estructural de los complejos óptimos (nanoestructuras de BN - CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂) a través del análisis del espectro vibracional.
- Analizar el índice de Interacciones No Covalentes (NCI) y aplicar la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) para identificar las interacciones moleculares en los complejos de mínima energía.
- Evaluar efectos de la temperatura sobre algunos sistemas representativos (nanoestructuras de BN - CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂) mediante parámetros termoquímicos.

1.5. Hipótesis

La interacción entre el CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂ y las nanoestructuras de nitruro de boro (fullereno, nanotubo y nanohoja) es de tipo no-covalente (fisorción) y covalente (quimisorción) en fase gas, por lo que es viable usar a dichas estructuras modificadas como adsorbentes y/o sensores de este tipo de gases.

2.1. Fundamento Teórico

2.1.1. Simulación molecular

La simulación molecular tiene técnicas asistidas por computadora que se han convertido en herramientas importantes que facilitan la interpretación de datos experimentales a nivel molecular o atómico. Estas permiten predecir y encontrar propiedades moleculares de sistemas químicos a través de la mecánica clásica y la mecánica cuántica. [82, 83]

- **Mecánica molecular:** Son métodos que aplican las leyes de la física clásica y emplean el modelo de una molécula compuesta por átomos unidos por fuerzas elásticas o armónicas, lo que se conoce como el modelo de elasticidad de Hooke. Estas fuerzas están definidas en términos de la energía potencial de las coordenadas internas de la molécula para formar lo que se conoce como campo de fuerza y así poder expresar la energía molecular y otras propiedades. Además, no usan un operador Hamiltoniano o función de onda molecular. [84]
- **Mecánica cuántica:** Es una de las ramas que sustenta toda la química moderna. Estos métodos se pueden dividir en métodos semiempíricos y métodos *ab initio* ("desde el principio"). Este tipo de métodos describen un sistema químico a partir de un enfoque directo de la estructura electrónica, por lo que se conocen como métodos de estructura electrónica. El desarrollo de estos métodos ha permitido el respaldo de numerosos trabajos de investiga-

ción, así como una modelación más segura y precisa en términos de la descripción de los sistemas. [84, 85]

2.1.2. Métodos de estructura electrónica

El enfoque principal de estos métodos es a partir de la mecánica cuántica a través de aproximaciones matemáticas que dan solución a la ecuación de Schrödinger ($\hat{H}\Psi = E\Psi$). Donde \hat{H} es el Hamiltoniano y Ψ es la función de onda. [85] Estos se dividen en dos clases importantes, los cuales se describen a continuación.

- **Métodos semiempíricos:** Los métodos semiempíricos son característicos por resolver la ecuación $\hat{H}\Psi = E\Psi$ de forma aproximada y por utilizar parámetros que derivan de estudios experimentales para la descripción de los sistemas químicos. Dentro de estos métodos encontramos a AM1 (Austin Model 1), MINDO/3 (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) y PM7 (Parametric Method) que están implementados en programas como MOPAC (Molecular Orbital PACKAGE), AMPAC, HyperChem y Gaussian. [86, 87]
- **Métodos *ab initio*:** Estos métodos permiten la descripción de muchos sistemas moleculares, es decir, no están limitados a un tipo de sistema específico, además de que no usan parámetros experimentales para su descripción. Este tipo de cálculos están basados únicamente en la leyes de la mecánica cuántica para encontrar una solución más exacta a la ecuación de Schrödinger y poder describir la estructura electrónica del sistema. Estos se pueden dividir en dos tipos: los que ocupan funciones de onda para llevar a cabo los cálculos, ya que requieren de tres coordenadas espaciales para cada uno de los N electrones del sistema, lo que los hace muy costosos computacionalmente, tal es el caso de Hartree-Fock (HF) y post-HF. [84, 88] Por otro lado, tenemos los que dependen completamente de la densidad electrónica y están sustentados dentro de la Teoría de Funcionales de la Densidad.

2.1.3. Teoría de Funcionales de la Densidad

La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) fue desarrollada para el cálculo de sistemas de muchos cuerpos, especialmente, para los que contienen grandes números de átomos y electrones. Esta teoría ha sido muy importante en el campo de la química debido

a que ha permitido caracterizar los sistemas a partir de las interacciones electrónicas entre las moléculas. La DFT surgió gracias a las aportaciones de Thomas y Fermi, y posteriormente fue extendida por Dirac. Sin embargo, en 1964 fue reformulada por Hohenberg y Kohn a partir de sus teoremas. [84, 88]

- **Teorema de Hohenberg-Kohn:** Este teorema fue una de las aportaciones importantes para la teoría DFT, ya que fue reformulada a partir de que todos los parámetros de un sistema químico fueran descritos mediante la densidad electrónica, en lugar de las posiciones de los electrones. Asimismo, la energía total del sistema está descrita mediante la densidad, por lo que se convierte en un funcional de energía, esto es, una función que depende de otra función. La demostración del teorema de Hohenberg-Kohn va de la siguiente manera; la función de onda electrónica del estado fundamental, ψ_0 , de una molécula de n electrones es una función propia del Hamiltoniano puramente electrónico de la Ecuación 2.1:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

$$v(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$$

Donde la cantidad $v(r_i)$ es la energía potencial de la interacción entre el electrón i y los núcleos que depende de las coordenadas x_i, y_i, z_i del electrón i y de las coordenadas nucleares. En otras palabras, $v(r_i)$ se conoce como el potencial externo que actúa sobre el electrón i , ya que se produce por las cargas externas al sistema de electrones. Una vez que se ha especificado el potencial externo y el número de electrones, se determinan las funciones de onda electrónicas y las energías permitidas de la molécula como soluciones de la ecuación $\hat{H}\Psi = E\Psi$. El teorema de Hohenberg-Kohn demuestra que para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, $\rho_0(r)$, determina el potencial externo y el número de electrones. Sin embargo, esta formulación no permitía calcular los valores de la energía y la densidad debido a que no se conocían los diferentes términos de interacción, principal problema que se da en sistemas de muchos cuerpos. [84]

- **Método de Kohn-Sham:** En 1965, Kohn y Sham reformularon el problema de Hohenberg-Kohn haciendo la siguiente suposición; si se separa la energía de manera que se pueda calcular a partir de la densidad electrónica y se define un nuevo término de intercambio y co-

rrelación que contenga toda la información de las interacciones que no se conocen, se puede tener una aproximación considerable al valor real de la energía del sistema. Este método es capaz de obtener resultados exactos, sin embargo, debido a que las ecuaciones que este ocupa contienen un funcional desconocido, esto da lugar a varios métodos que ayudan a conseguir valores muy cercanos a los reales, los cuales son conocidos como funcionales. [84, 89]

Para calcular la densidad y la energía electrónica de forma más precisa se han desarrollado muchas aproximaciones del potencial y muchas funciones de base para la descripción de los orbitales con la finalidad de representar al máximo los sistemas de forma real. Los más conocidos son los métodos LDA (Local Density Approximation, por sus siglas en inglés) y GGA (General Gradient Approximation). Estas aproximaciones han permitido que la teoría DFT sea un éxito para la modelación de moléculas y sólidos en términos de recurso computacional. [84]

- **Funcionales:** Existe una variedad de aproximaciones, el peldaño más bajo comprende la Aproximación de la Densidad Local (LDA, por sus siglas en inglés). En este tipo de aproximaciones la densidad de energía de intercambio y correlación ($E_{XC}=E_X+E_C$) depende solo de la densidad en un punto y es la del gas de electrones uniforme en esa densidad. Este es el funcional de densidad más simple y no es lo suficientemente preciso para la mayoría de los sistemas químicos. [90, 91]

En segundo lugar, están las Aproximaciones del Gradiente Generalizado (GGAs), estas toman en cuenta tanto la densidad como el gradiente en cada punto por lo que son más precisos que la LDA. Los funcionales GGAs más conocidos e importantes son BP86 [92], BLYP [93], PW91 [94], BPW91 [95], PBE [96], HCTH407 [97], RPBE [98], por mencionar algunos.

En el siguiente escalón están los meta-GGAs, este tipo de funcionales dependen de la densidad de energía cinética de Kohn-Sham. Un ejemplo de ellos, es el TPSS. [90, 99]

En cuarto lugar, se encuentran los funcionales híbridos. Estos son una combinación del intercambio exacto con un GGA. El funcional más conocido es el B3LYP, que es uno de los más ocupados en la actualidad. Para reducir los efectos de la correlación estática y producir valores más precisos toma en cuenta una fracción del 20% del intercambio exacto, esto puede ser más costoso computacionalmente porque el intercambio exacto no es local y depende tanto de la densidad electrónica como de la matriz de densidad. [90]

El último peldaño en la escalera de Jacob, son los funcionales no locales. A diferencia de los anteriores, estos toman en cuenta los orbitales ocupados y desocupados, por lo que el costo computacional se encarece. [90]

- **Funciones de base:** Las funciones de un electrón que describen a los electrones mediante los orbitales moleculares para las moléculas y las bandas para los sólidos, son la base en todos los métodos dentro de los cálculos de estructura electrónica. [100] En los métodos de estructura electrónica que ocupan una función de onda, las funciones de un electrón y un centro se usan para describir la correlación electrónica y al mismo tiempo la función de onda dominante, como en el método de Hartree-Fock (HF). Sin embargo, en la Teoría del Funcional de la Densidad a través de estas funciones se obtiene la densidad electrónica, para luego determinar la energía y todas las propiedades del sistema. Los orbitales moleculares se pueden representar a través de una expansión lineal de un conjunto de funciones analíticas, llamado conjunto de base. En la descripción de una molécula se debe tomar en cuenta el conjunto de base de los átomos que conforman dicha molécula, ya que este tipo de funciones están desarrolladas y optimizadas para cada átomo. [84, 101]

Existen algunos tipos de aproximaciones, tales como las funciones de tipo Slater y Gaussianas. Las funciones de tipo Slater (STO) con la forma funcional dada por la Ecuación 2.2, deberían lograr una buena representación de los orbitales atómicos con una cantidad mínima de funciones.

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = Nr^{n-1}Y_{l,m}(\theta,\varphi)e^{-\zeta r} \quad (2.2)$$

Donde r , θ y φ son las coordenadas esféricas; r es la distancia entre el electrón y el núcleo en el que está centrado el STO, N es una constante de normalización, $Y_{l,m}$ es una función armónica esférica (la parte angular de la STO), ζ es el exponente orbital y n es el número cuántico principal. Sin embargo, computacionalmente resolver el cálculo de integrales de dos electrones de 3 y 4 centros con este tipo de funciones es demasiado difícil e ineficiente.

[102] La solución para superar esta limitación es el reemplazo de las funciones de tipo Slater por Funciones de tipo Gaussianas (GTOs). Las funciones GTOs están definidas en forma cartesiana dada por la Ecuación 2.3.

$$\chi_{\zeta,i,j,k}(x, y, z) = N x^i y^j z^k e^{-\zeta r^2} \quad (2.3)$$

Las componentes cartesianas x, y, z son las distancias entre el electrón y el centro de la GTO, generalmente una posición nuclear. ζ es el exponente orbital que define la extensión radial de la función. El momento angular del orbital atómico está dado por la suma de las potencias i, j, k en la parte angular de la función. [102] La suma $i + j + k = 0$ corresponde a un orbital de tipo s y $i + j + k = 1$, para orbitales tipo p. [103]

2.1.4. Campos escalares

- Interacciones No Covalentes:** Las interacciones no covalentes (NCI, por sus siglas en inglés) son de suma importancia en el estudio de sistemas químicos aplicados a áreas como la bioquímica, biología y ciencia de materiales. [104] Este análisis desempeña un rol importante cuando se quiere caracterizar interacciones en sistemas, por ejemplo; entre proteínas y fármacos, en la formación de grupos moleculares, el autoensamblaje de nanomateriales, plegamiento de proteínas, etc. Específicamente, los NCI describen la superficie del campo de fuerza a través del cual las especies químicas interactúan entre sí, sin que haya compartición de electrones. Estas abarcan diferentes energías de enlace, como son los puentes de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo e interacciones de dispersión de London. [105, 106] El índice de interacciones no covalentes se puede obtener a partir de dominios de la densidad electrónica asociados a interacciones débiles que poseen tanto una baja densidad como un bajo gradiente de densidad reducido $s(\rho)$. [107] Estos es, la contribución del intercambio de la aproximación del gradiente generalizado (E_X^{GGA}) con respecto al de la aproximación de la densidad local (E_X^{LDA}):

$$E_X^{GGA} - E_X^{LDA} = - \sum \int F(s) \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.4)$$

donde $F(s)$ es una función del gradiente de la densidad reducida, s , para un giro de espín dado. Este parámetro está referido a la falta de homogeneidad local.

$$s = \frac{1}{c_s} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (2.5)$$

donde $c_s = 2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}$ y el exponente 4/3 en la densidad, asegura que s , no es una cantidad adimensional. Otro punto importante es que, asume valores grandes tanto para gradientes grandes como regiones con densidades pequeñas, como las colas alejadas de los núcleos, es decir; regiones alejadas de la molécula, en las que la densidad decae exponencialmente hasta cero, donde el gradiente reducido tiene valores muy grandes. Asimismo, toma en cuenta regiones con valores pequeños de s para gradientes pequeños, como lo son las regiones de enlaces covalentes, así como de interacciones no covalentes. [105, 107] Cuando hay presencia de alguna interferencia entre nubes atómicas, estas se pueden visualizar en el gráfico $s(\rho)$ y están atribuidas a las interacciones. Si se trazan las isosuperficies alrededor de estos mínimos, las NCI aparecen como isosuperficies muy visibles. En este método, existe un código de colores que sirve para distinguir entre interacciones atractivas o repulsivas. El color azul describe las interacciones atractivas como los puentes de hidrógeno, verde para interacciones de tipo Van der Waals, que son muy débiles y el rojo para representar la repulsión estérica, ver **Figura 2.1**.

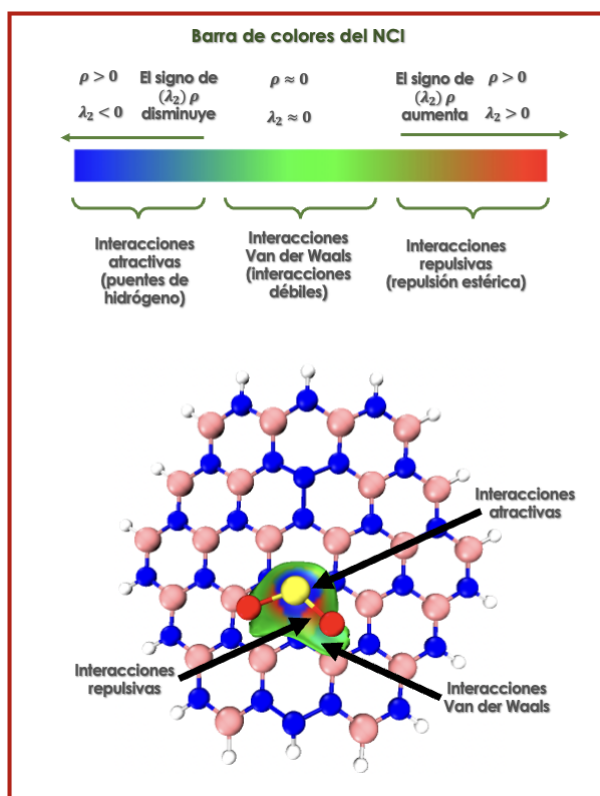


Figura 2.1: Código de colores para las isosuperficies del índice de Interacciones No Covalentes.

- Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas:** La Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM, por sus siglas en inglés) es una aproximación teórica que se desarrolló a partir de los fundamentos de la mecánica cuántica para poder analizar la estructura electrónica y la distribución de carga en moléculas y sólidos. La QTAIM proporciona herramientas para interpretar y comprender la naturaleza de los enlaces químicos, así como las propiedades de los átomos y moléculas basándose en el análisis de la densidad electrónica. [108, 109] La topología de la densidad electrónica engloba conceptos relacionados directamente con las fuerzas de atracción de los núcleos, los cuales son analizados a partir de la densidad electrónica $\rho(r)$. Esta última, es una función que describe la distribución de los electrones en el espacio molecular a través de ciertos puntos críticos (CPs, por sus siglas en inglés). Los puntos críticos son posiciones en el espacio molecular donde el gradiente de la densidad electrónica $\nabla\rho(r)$ es igual a cero. Estos puntos pueden ser clasificados de acuerdo al número y la naturaleza de las curvaturas de la densidad; es decir, de acuerdo al comportamiento de las segundas derivadas de la densidad en esa posición.

La densidad electrónica $\rho(r)$ se define como la probabilidad de encontrar un electrón en una posición específica r en el espacio de tres dimensiones, ésta se puede expresar como:

$$\rho(r) = N \int |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1, dr_2, dr_3, \dots, dr_N \quad (2.6)$$

donde N es el número de electrones y ψ es la función de onda del sistema. Esta función se puede analizar topológicamente para determinar las propiedades de enlace de una molécula. Es por ello, que la QTAIM hace uso del gradiente de la densidad ($\nabla\rho(r)$) para identificar las trayectorias y posiciones que separan las regiones atómicas. El gradiente se define por:

$$\nabla\rho(r) = \left(\frac{\partial\rho}{\partial x}, \frac{\partial\rho}{\partial y}, \frac{\partial\rho}{\partial z} \right) \quad (2.7)$$

El gradiente de la densidad, es un vector que señala la dirección de máxima variación de $\rho(r)$, lo cual es importante para identificar las fronteras entre los átomos de una molécula. Ahora, se sabe que un punto crítico (CP) en la densidad electrónica es un punto en el espacio en el que las primeras derivadas de la densidad son iguales a cero. La naturaleza de un punto crítico en $\rho(r)$ se pueden clasificar a través del Hessiano de la densidad, esto es:

$$H_{\rho(r)} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Entonces, en la QTAIM, los puntos críticos son clasificados según su índice, el cual está determinado por el número de valores propios negativos. A continuación se describe cada uno de estos:

- Punto crítico nuclear (3, -3): Corresponde a la posición de un núcleo y contiene tres curvaturas negativas, r es un máximo local de la densidad electrónica en torno al núcleo.
- Punto crítico de enlace (3, -1): Indica la presencia de un enlace químico, ya que se encuentra entre dos núcleos enlazados. Este posee una curvatura positiva y dos negativas.
- Punto crítico de anillo (3, +1): Está presente en estructuras cíclicas y representa la región de menor densidad en un anillo, contiene dos curvaturas positivas y una negativa.
- Punto crítico de jaula (3, +3): Se encuentra en el centro de espacios cerrados, como las cavidades en moléculas complejas. Tiene tres curvaturas positivas, es decir; r es un mínimo local.

El número y tipo de puntos críticos que pueden coexistir en una molécula o sólido poseen una estricta relación topológica que establece que la suma de todos los puntos críticos es igual a 1 para moléculas finitas o aisladas y 0 para sistemas sólidos. [106, 108, 109]

2.1.5. Parámetros termoquímicos

La termoquímica se define como la rama de la termodinámica que está centrada en analizar los cambios que ocurren en el comportamiento energético y la estabilidad térmica de especies moleculares en función de la temperatura. Estas propiedades pueden obtenerse a partir de los cálculos de frecuencias vibracionales realizados bajo el marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). Los modelos de la Mecánica Estadística y la Aproximación Armónica permiten evaluar parámetros termodinámicos como la energía interna (U), la entalpía (H), la capacidad calorífica a presión constante (C_p) y la entropía (S) en un intervalo de temperatura. Las contribuciones individuales al comportamiento termodinámico de una molécula se describen a partir del movimiento traslacional, electrónico, rotacional y vibracional. El punto de partida en cada caso se describe a partir de la función de partición $q(V, T)$ para el componente correspondiente. [110] Primero, la

función de partición de cualquier componente, puede usarse para determinar la contribución de la Entropía (S) de ese componente, mediante la ecuación:

$$S = Nk_B + Nk_B \ln\left(\frac{q(V, T)}{N}\right) + Nk_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V \quad (2.9)$$

Sin embargo, Gaussian utiliza una forma especial. Primero, se dan valores molares, por lo que se puede dividir por $n = N/N_A$ y se sustituye $N_A k_B = R$. También se puede reemplazar el primer término del logaritmo como e , lo que resulta con $N = 1$:

$$S = R + R \ln(q(V, T)) + RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V$$

$$S = R \ln(q(V, T)e) + RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V = R \left(\ln(q_t, q_e, q_r, q_v e) + T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V \right)$$

La energía térmica interna E se puede obtener a partir de la función de partición como:

$$E = Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V \quad (2.10)$$

A partir de esta energía obtenemos la capacidad calorífica (C_V) mediante:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N, V} \quad (2.11)$$

Estas son las tres ecuaciones que se utilizan para derivar las expresiones finales con las que se calculan los diferentes componentes de las propiedades termodinámicas que imprime Gaussian.

110

- Contribución traslacional: la ecuación de la función de partición traslacional es:

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} V$$

La derivada parcial de q_t con respecto de T es:

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2T}$$

Debido a que en el segundo término de la ecuación de la entropía (S) no se conoce el valor de V , la solución se complica. Sin embargo, se sabe que para un gas ideal $PV = NRT =$

$\left(\frac{n}{N_A}\right) N_A k_B T$, entonces el valor del volumen es $V = \frac{k_B T}{P}$. Por lo tanto, Gaussian calcula q_t como:

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \left(\frac{k_B T}{P}\right)$$

La función de partición traslacional se usa para calcular la entropía traslacional (S_t).

$$\begin{aligned} S_t &= R \left(\ln(q_t e) + T \left(\frac{3}{2T} \right) \right) \\ &= R \left(\ln(q_t) + \ln(e) + \left(\frac{3}{2} \right) \right) \\ &= R \left(\ln(q_t) + 1 + \left(\frac{3}{2} \right) \right) \end{aligned} \quad (2.12)$$

Ahora, la contribución traslacional a la energía interna es:

$$\begin{aligned} E_t &= N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \\ E_t &= R T^2 \left(\frac{3}{2T} \right) \\ E_t &= \left(\frac{3RT}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Finalmente, sacando la parcial de la contribución traslacional a la energía interna podemos obtener la capacidad calorífica como:

$$\begin{aligned} C_t &= \left(\frac{\partial E_t}{\partial T} \right) \\ C_t &= \left(\frac{\partial \left(\frac{3RT}{2} \right)}{\partial T} \right) \\ C_t &= \frac{3R}{2} \end{aligned} \quad (2.14)$$

- Contribución del movimiento electrónico: la función habitual de partición electrónica es:

$$q_e = \omega_0 e^{-\epsilon_0/k_B T} + \omega_1 e^{-\epsilon_1/k_B T} + \omega_2 e^{-\epsilon_2/k_B T} + \dots \quad (2.15)$$

Donde ω es la degeneración del nivel de energía y ϵ_n es la energía del n -ésimo nivel. Gaussian supone que la primera energía de excitación electrónica es mucho mayor que $k_B T$. Por lo tanto, el primer estado excitado y los superiores son inaccesible a cualquier temperatura.

Además, la energía del estado fundamental, se establece en cero. [110] Estas suposiciones pueden simplificar la función de partición electrónica a:

$$q_e = \omega_0$$

Que se entiende simplemente como la multiplicidad de espín electrónico del sistema. Por lo tanto, la entropía debido al movimiento electrónico (S_e) es:

$$S_e = R \left(\ln q_e + T \left(\frac{\partial \ln q_e}{\partial T} \right)_V \right)$$

$$S_e = R(\ln q_e + 0)$$

Dado que no hay términos dependientes de la temperatura en la función de partición, la capacidad calorífica electrónica y la energía térmica interna debida al movimiento electrónico son iguales a cero.

- Contribución del movimiento rotacional: el análisis de la rotación molecular puede dividirse en varios casos: átomos individuales, moléculas poliatómicas lineales y moléculas poliatómicas no lineales. Para un solo átomo, $q_r = 1$. Dado que q_r no depende de la temperatura, la contribución de la rotación a la energía térmica interna, la contribución a la capacidad calorífica y la contribución a la entropía son todas idénticamente cero. [110] Para una molécula lineal, la contribución del movimiento rotacional a la entropía (S_r) es:

$$S_r = R(\ln q_r + 1)$$

La contribución de la rotación a la energía térmica interna (E_r):

$$E_r = RT$$

Y la contribución a la capacidad calorífica (C_r):

$$C_r = R$$

Para el caso general de una molécula poliatómica no lineal, la entropía, la energía térmica interna y la capacidad calorífica son:

$$S_r = R \left(\ln q_r + \frac{3}{2} \right)$$

$$E_r = \frac{3RT}{2}$$

$$E_r = \frac{3R}{2}$$

- Contribución del movimiento vibracional: las contribuciones a la función de partición, la entropía, la energía interna y la capacidad térmica a volumen constante de los movimientos vibracionales se componen de una suma o producto de las contribuciones de cada modo vibracional, K . Solo se consideran los modos reales, los modos con frecuencias imaginarias se ignoran. Existen dos maneras de calcular la función de partición, dependiendo de dónde se elija el cero de energía: el fondo del pozo de energía potencial internuclear o el primer nivel vibracional. La elección dependerá de si las contribuciones derivadas de la energía del punto cero se calcularán por separado. Si se calculan por separado, se debe usar el fondo del pozo como punto de referencia. [110]

La función de partición si elige el fondo del pozo (BOT) como punto de referencia cero es:

$$q_v = \prod_k \frac{e^{-\Theta_{v,K}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}}$$

Pero, si elige el primer nivel de energía vibracional como el cero de energía ($V = 0$), entonces la función de partición vibracional general está definida como:

$$q_v = \prod_k \frac{1}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}}$$

Sin embargo, Gaussian hace uso del fondo del pozo como el cero de energía (BOT) para determinar las magnitudes termodinámicas, pero también imprime la función de partición $V = 0$. Se puede ver, que la única diferencia entre ambas contribuciones es el factor $\Theta_{v,K}/2T$, que es la energía vibracional del punto cero en la ecuación para la energía interna (E_v). Asimismo, en las ecuaciones para la entropía (S_v) y la capacidad calorífica (C_v) este término desaparece debido a que solo se deriva con respecto de T . Por lo tanto, las contribuciones quedan de la siguiente manera:

$$S_v = R \sum_K \left(\frac{\Theta_{v,K}/T}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}) \right)$$

$$E_v = R \sum_K \Theta_{v,K} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} \right)$$

$$C_v = R \sum_K \Theta_{v,K} \left(\frac{\Theta_{v,K}/T}{e^{-\Theta_{v,K}/T} - 1} \right)^2$$

2.2. Detalles de simulación

2.2.1. Análisis estructural y parámetros electrónicos

En el presente trabajo se llevaron a cabo cálculos de estructura electrónica basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad. Para llevar a cabo el análisis, se realizó la optimización de los modelos iniciales. En la Figura 2.2 se pueden observar las moléculas de los gases analizados y en la Figura 2.3 se visualizan los sistemas de nitruro de boro, fullerenos, nanotubos y nanoláminas, en su forma prístina y modificada. Estos sistemas fueron considerados con carga cero ($Q=0$) y multiplicidad 1 ($M=2S_T+1$; donde S_T representa el espín total del sistema). La optimización fue realizada usando el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) acoplado a un conjunto de base 6-311G(d,p). [96, 111] El PBE pertenece al grupo de funcionales de la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGAs), además es un funcional que deriva del PW91, que toma cuenta el intercambio, así como la correlación electrónica, por lo que la descripción de los sistemas es más idónea. [94] Por otro lado, en este tipo de cálculos es importante la elección de las funciones de base, ya que son las encargadas de la descripción de los orbitales moleculares. En este caso, la base 6-311G(d,p) es denotada como triple zeta, ya que está compuesta por 6 funciones primitivas de tipo gaussianas, las cuales están encargadas de describir los orbitales atómicos de capa interna y la división triple (311) son las 5 funciones encargadas de la descripción de los orbitales de valencia. Asimismo, se añade una función gaussiana de polarización tipo d para los átomos pesados y una tipo p para los átomos de hidrógeno, lo que ayuda a tener una mejor descripción del sistema molecular. [89, 111] Seguido de esta optimización, se llevó a cabo una búsqueda de todos los posibles modos de interacción de los gases CO, CO₂, N₂O, H₂S y SO₂ sobre los sistemas de nitruro de boro BNF_{pris}, BNNT_{pris}, BNNH_{pris}; BNF_{18hm}, BNNT_{rb}, BNNH_{rb}; BNF_{16hm}, BNNT_{rn}, BNNH_{rn}; a través del programa de búsqueda de isómeros restringidos por recocido simulado (RISSA). Este programa utiliza el método de recocido simulado para imponer restricciones espaciales en la búsqueda de conformaciones. [112] En este paso se obtuvieron alrededor de 2000 geometrías para cada sistema, las cuales se ordenaron mediante su energía relativa tomando como base la conformación de mínima energía, esto con el fin de observar las tendencias entre las diferentes estructuras. Posterior a esto, se seleccionaron 100 conformaciones para optimizarlas con el método semiempírico PM7 en el programa MOPAC. [113, 114] De aquí, se tomaron 15 conformaciones para optimizarlos con DFT usando el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p), que ya se describió anteriormente.

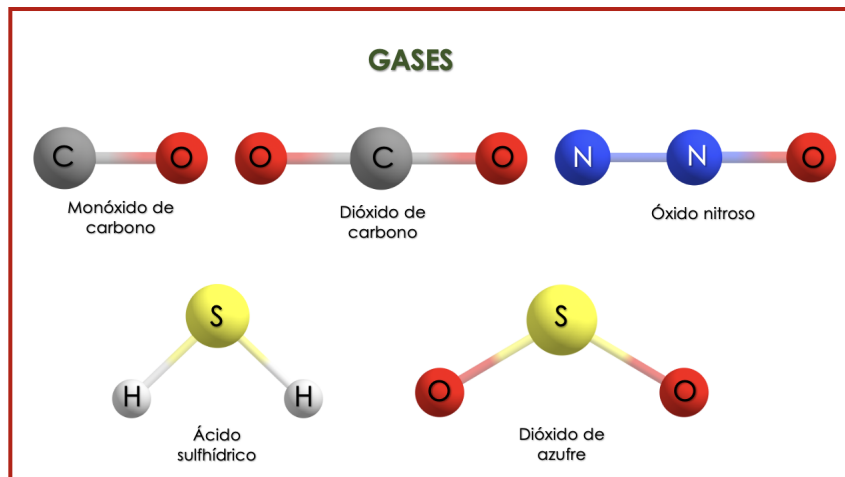


Figura 2.2: Gases CO, CO₂, N₂O, H₂S y SO₂.

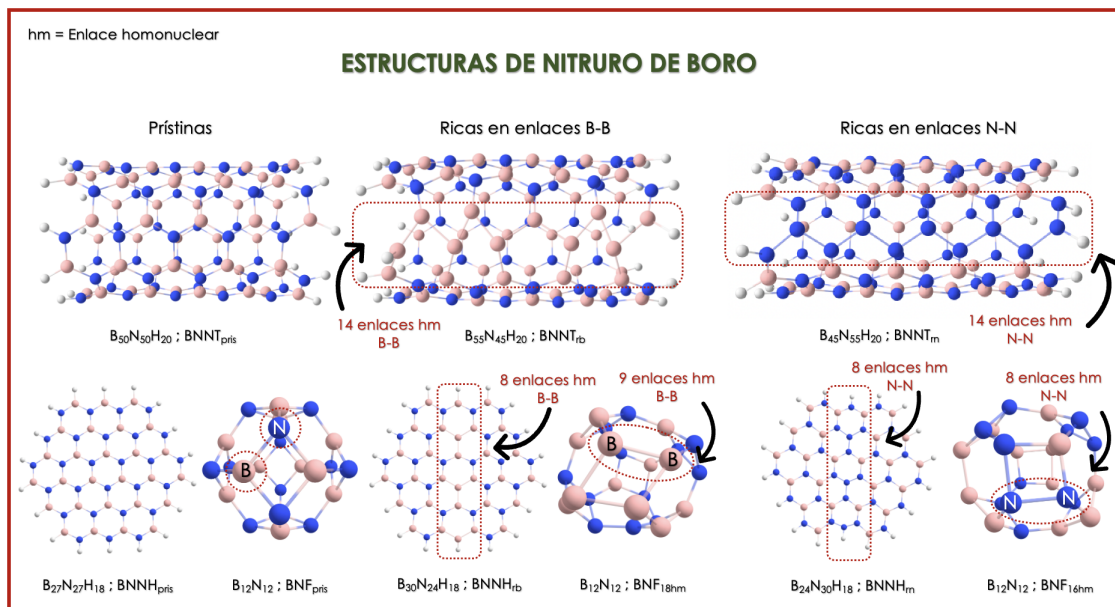


Figura 2.3: Sistemas de nitruro de boro prístinos y modificados; fullereno (0D), nanotubo (1D) y nanolámina (2D).

Una vez que se encontraron los sistemas de mínima energía, en este caso fueron 45, tomando en cuenta que son 5 moléculas de gases sobre 9 estructuras de nitruro de boro diferentes, se hizo uso de la ecuación 2.16 para obtener la energía de adsorción (E_{ad}).

$$E_{ad} = E_{nBN-gas} - (E_{nBN} + E_{gas}) \quad (2.16)$$

Donde $E_{nBN-gas}$ corresponde a la energía total del sistema (CO, CO₂, N₂O, H₂S, SO₂ - BNF_{pris},

BNNT_{pris}, BNNH_{pris}; BNF_{18hm}, BNNT_{rb}, BNNH_{rb}; BNF_{16hm}, BNNT_{rn}, BNNH_{rn}), E_{nBN} a la energía de la nanoestructura de nitruro de boro (BNF_{pris}, BNNT_{pris}, BNNH_{pris}; BNF_{18hm}, BNNT_{rb}, BNNH_{rb}; BNF_{16hm}, BNNT_{rn}, BNNH_{rn}) y E_{gas} a la energía del gas (CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂). Las interacciones de largo alcance fueron evaluadas mediante el esquema de Grimme D3. Sin embargo, en las conformaciones de los sistemas prístinos se realizó un mapeo de funcionales usando el PBE0, B3LYP y ω B97X-D, en este último se usó el esquema de Grimme D2. [115–118]

Dentro del formalismo de la DFT hay parámetros que nos permiten predecir el comportamiento electrónico de los sistemas moleculares, tales como el Gap |HOMO-LUMO| (GapLH), que se puede estimar a partir de una diferencia entre las energías de los orbitales frontera HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), tal como en la Ecuación 2.17. El comportamiento electrónico de los sistemas depende mucho de los valores encontrados, como se muestra en la Figura 2.4.

$$GapLH = E_{HOMO} - E_{LUMO} \quad (2.17)$$

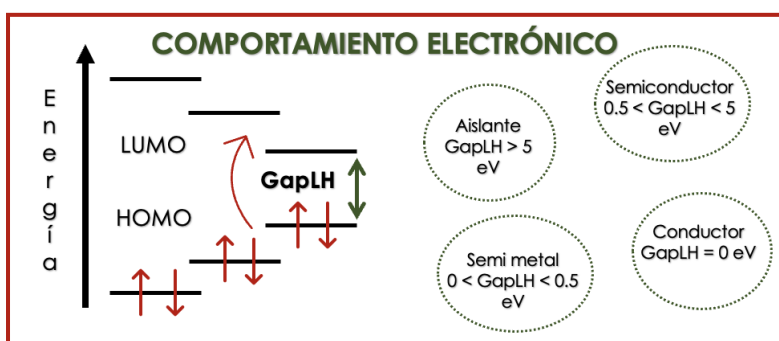


Figura 2.4: Interpretación del valor del gap |HOMO-LUMO|.

Asimismo, el potencial químico electrónico (μ), está catalogado como un índice de reactividad global y se define como:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (2.18)$$

entonces, podemos decir que el potencial químico es usado para medir la tendencia que tiene un electrón a escapar de un sistema. [119] También, es importante mencionar que μ está relacionada con la electronegatividad (χ) de Pauling y Mulliken, es decir; es el negativo de esta propiedad ($\mu = -\chi$). [120] Sin embargo, el potencial puede ser reescrito como:

$$\mu \approx -\frac{I + A}{2} \quad (2.19)$$

Siendo I el primer potencial de ionización y A la afinidad electrónica. Si bien, se sabe que la primera energía de ionización de un sistema molecular está atribuida al negativo de la energía del orbital HOMO y la afinidad electrónica se atribuye al negativo de la energía del LUMO, de acuerdo a esto, μ puede ser obtenido a partir de la siguiente Ecuación:

$$\begin{aligned} -E_{HOMO} &= I \\ -E_{LUMO} &= A \\ \mu &= \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \end{aligned} \quad (2.20)$$

El momento dipolar químico (Md) está definido como el producto entre el valor de las cargas y la distancia entre ellas, lo que se conoce como longitud de enlace. Este puede calcularse a partir de la Ecuación 2.21; donde q representa el porcentaje de las cargas compartidas atraídas por el átomo en cuestión y d es la distancia que las separa.

$$Md = q * d \quad (2.21)$$

Finalmente, para evaluar la estabilidad de todos los sistemas que se reportan, se llevó a cabo el análisis del espectro vibracional. Todos los cálculos mecanocuánticos se llevaron a cabo en el paquete computacional Gaussian 09. [121]

2.2.2. Índice de interacciones no covalentes

Para llevar a cabo este análisis se tomaron los complejos de mínima energía optimizados con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p). El análisis de las isosuperficies de densidad electrónica se realizó mediante el programa Multiwfn, utilizando el método de Interacciones No Covalentes (NCI). [122] Esta herramienta permitió caracterizar las regiones de interacción atractiva o repulsiva en los complejos, facilitando la identificación de interacciones débiles como puentes de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals. Como primer paso, se inicia el programa y se ingresa el archivo de entrada, en este caso, la geometría de cada conformero se tomó del archivo optimizado en Gaussian 09. [121] Después, en el menú principal se elige la opción **Topological analysis of electron density**, seguida de la opción **NCI analysis**. Aquí, se deben definir correctamente el cubo tridimensional

que abarque la región de interés, para generar una malla regular de puntos. Una vez realizado el análisis, se pueden exportar los archivos en formato cub, es importante mencionar que para poder visualizar estos archivos en el programa VMD, todos los archivos generados por el MultiWfn deben estar en la misma carpeta. Seguido de esto, puede iniciar el VMD, abrir los archivos con extensión vmd para visualizar las superficies de las interacciones presentes en los sistemas.

2.2.3. Teoría cuántica de átomos en moléculas

La teoría de Bader (QTAIM) es una excelente herramienta para caracterizar la naturaleza de las interacciones en diversos sistemas a nivel molecular. [108] Es por ello, que en este trabajo se llevó a cabo un análisis topológico basado en la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas para los sistemas en donde se encontró quimisorción, es decir; enlaces covalentes. Todos los sistemas que se reportan fueron tomados de las optimizaciones realizadas en el paquete computacional Gaussian 09, dentro del marco de la Teoría del Funcional de la densidad (DFT), usando el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p). [96, 111, 121] El análisis topológico se llevó a través del programa Multiwfn. [122] El proceso que se debe seguir, se muestra a continuación.

- Archivo fchk de Gaussian: para poder realizar el análisis topológico, se necesita del archivo **chk** generado desde el proceso de optimización. Posteriormente, este archivo deber ser convertido a su forma **fchk**, este archivo contiene toda la información que se necesita para mapear los puntos críticos.
- Búsqueda de CPs: cuando se tenga el archivo **fchk**, éste se abre con el programa, ver Figura 2.5. En la Figura, se puede observar más a detalle el proceso a seguir. En este caso, se debe elegir la opción **2**, la cual contiene el análisis topológico que se desea realizar. Seguido de esto, se van a mapear todos los CPs posibles, por ello, se elige la opción **2**; en esta opción se buscarán todos los puntos de tipo nuclear (3, -3). Después se elige la opción **3**; la cual contiene a todos los CPs de enlace (3, -1), es decir, mapea todos los puntos medios de los átomos pares. Posteriormente, en las opciones **4** y **5**, se mapean los puntos de centros triangulares de tres átomos (3, +1) y los puntos de centros piramidales de cuatro átomos (3, +3), respectivamente.
- Densidad en CPs específicos: después de que ya se mapearon todos los CPs del sistema o

molécula, estos pueden ser visualizados gráficamente usando la opción **0**; es importante identificar bien el número de CP del que se quiera obtener información. Para obtener el valor de la densidad en el CP específico, primero se deben generar las rutas de conexión entre los puntos nucleares y los puntos de enlace, que son los que tenemos en nuestros sistemas, para ello, se elige la opción **8**. Finalmente, la opción **7** nos permite obtener toda la información de cada uno de los puntos críticos que tenga el sistema, incluyendo el valor total de la densidad en este punto.

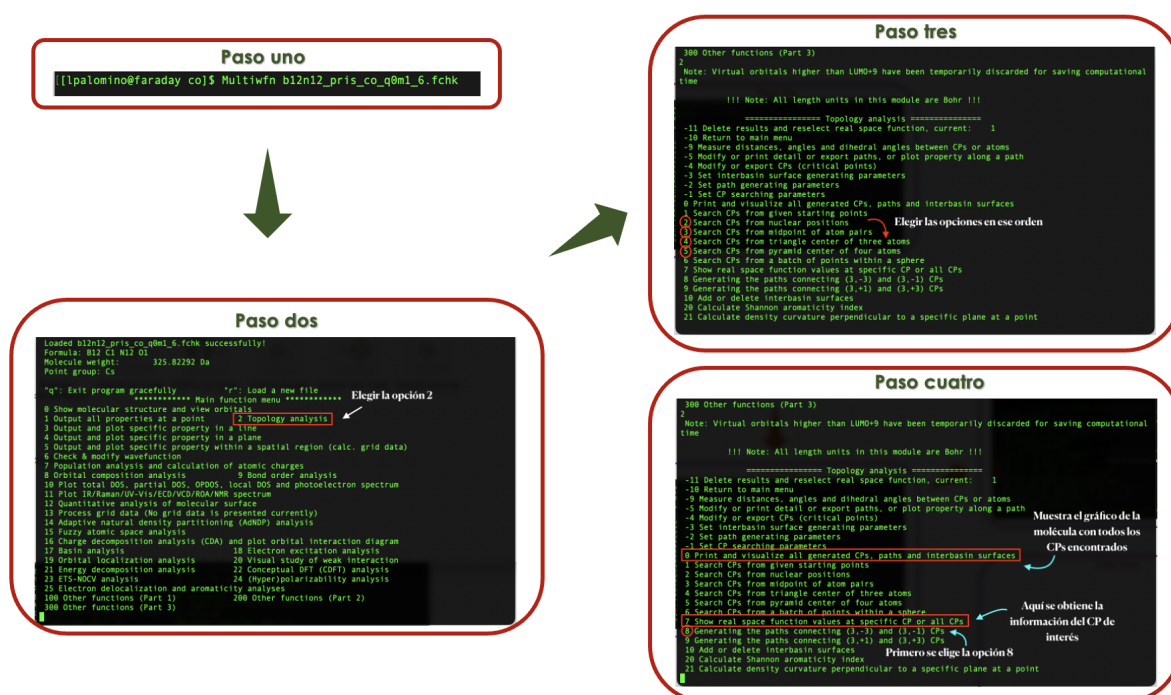


Figura 2.5: Pasos a seguir para realizar el análisis topológico QTAIM en el programa Multiwfn.

2.2.4. Análisis de temperatura

Con el objetivo de estudiar el impacto de la temperatura en los complejos $\text{BNF}_{pris} - \text{CO}$, $\text{BNNT}_{pris} - \text{H}_2\text{S}$ y $\text{BNNH}_{pris} - \text{SO}_2$, se llevó a cabo un análisis de propiedades termoquímicas a través de las frecuencias vibracionales mediante el programa Gaussian 09. Para ello, se tomaron las geometrías previamente optimizadas con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p). Las frecuencias vibracionales permitieron obtener propiedades termoquímicas dependientes de la temperatura, como la energía interna, la entalpía, la energía libre y la energía del punto cero. Como los GEI no tienen una

temperatura mínima o máxima fija, ya que su comportamiento térmico depende de su capacidad de absorción y emisión infrarroja, para el análisis se usó las temperaturas características en función de su impacto en la atmósfera. Es por ello, que estas propiedades se calcularon en un intervalo de temperatura de 100 a 550 K, con incrementos de 50 K para analizar el efecto térmico sobre las energías de las interacciones de los complejos. Los datos obtenidos se extrajeron del archivo de salida del cálculo de frecuencias y se analizaron para identificar las tendencias térmicas que pudieran incidir en la estabilidad o reactividad de los complejos en condiciones variables de temperatura. [110] El archivo de salida de Gaussian imprime los valores de las propiedades de la siguiente forma:

- La energía electrónica (E_0) no considera el movimiento vibracional, ni siquiera en el estado fundamental ($T = 0$ K) debido a que los núcleos se mantienen fijos. Sin embargo, los núcleos siempre vibran, incluso a 0 K. Este movimiento es cuantizado a través de la energía del punto cero (E_{ZPE}), sin la E_{ZPE} se subestima la energía total del sistema. Por ello, en el análisis termoquímico con Gaussian, la energía electrónica total (E_e) es:

$$E_e = E_0 + E_{ZPE}$$

- La energía térmica interna (U) está compuesta por las diferentes contribuciones, la electrónica (E_e), traslacional (E_t), rotacional (E_r) y vibracional (E_v). Gaussian reporta la energía térmica interna como:

$$U = E_e + U_{ter}$$

donde la E_e es la energía electrónica total ($E_0 + E_{ZPE}$) y U_{ter} es la corrección a la energía interna que proviene de las contribuciones traslacional, rotacional y vibracional ($U_{ter} = E_t + E_r + E_v$).

- La entalpía (H) se calcula a partir de la suma de energías electrónica (E_e), térmica (U_{ter}) y RT , este último término proviene de $H = U + PV$, pero se sabe que la expansión para 1 mol de gas ideal a presión constante es $PV = RT$. En este sentido, la entalpía se puede calcular como:

$$H = E_e + U_{ter} + RT$$

- La energía libre de Gibbs (G) se calcula con la siguiente expresión:

$$G = H - TS$$

donde H es la entalpía total del sistema, T es la temperatura y S es la entropía total, determinada a partir de las contribuciones de cada modo vibracional $S = S_e + S_t + S_r + S_v$.

3.1. Sistemas prístinos

3.1.1. Análisis estructural y de interacción

La interacción entre los gases CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂ sobre las nanoestructuras prístinas de nitruro de boro (BNF_{prís}, BNNT_{prís}, BNNH_{prís}) se estudió mediante cálculos *in silico* bajo el esquema de la Teoría de Funcionales de la Densidad. Como primer paso, se llevó a cabo la optimización de las nanoestructuras y moléculas aisladas, usando el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p). Estos se consideraron con carga cero (Q=0) y multiplicidad 1 (M=1), todos los cálculos se llevaron a cabo en el paquete computacional Gaussian 09. Posteriormente, para encontrar los complejos de mínima energía, se realizó una búsqueda conformacional para cada caso (nanoestructura - gas), empezando con la formación de los confórmeros mediante el programa RISSA, del cual se obtuvieron cerca de 2000 geometrías. Seguido de esto, se tomaron 100 geometrías para optimizarlas con el método semiempírico PM7. Después, se eligieron los 15 confórmeros más estables para optimizar con DFT, usando el nivel antes mencionado. De estos confórmeros, al de mínima energía se le realizó el análisis estructural, análisis de propiedades electrónicas y análisis termoquímico. A continuación, se presenta la discusión de estos resultados.

La interacción de las moléculas de los gases sobre los sistemas de nitruro de boro fue estudiada con el propósito de ver que nanoestructura exhibe mejor afinidad para la adsorción de cada uno de los gases. En este contexto, en la **Figura 3.1** se pueden visualizar las energías de adsorción que corres-

ponden a las conformaciones $\text{BNF}_{pris}\text{-CO}$, $\text{BNNT}_{pris}\text{-CO}$, $\text{BNNH}_{pris}\text{-CO}$. El comportamiento en los valores energéticos es que el complejo $\text{BNF}_{pris}\text{-CO}$ presentó la energía más negativa, de -0.43 eV, se observa que el gas fue quimisorbido sobre el sitio de un boro del fullereno, formando un enlace B-C con la molécula del CO, la distancia de enlace es de 1.6 Å. Asimismo, para asegurar la naturaleza de la interacción, se llevó a cabo el análisis con la teoría de Bader (QTAIM), la cual permite caracterizar fragmentos a través de enlaces intermoleculares que ayudan a describir la fuerza de las interacciones. En este caso, se obtuvo un valor de densidad electrónica de $0.103 |e|/\text{Br}^3$ en el punto crítico de enlace B-C, de acuerdo a los intervalos reportados para la densidad, esta interacción es de carácter covalente. [123] Seguido de esto, la geometría del complejo $\text{BNNH}_{pris}\text{-CO}$ revela una fisisorción, debido a que la distancia más cercana entre la molécula del CO y la superficie laminar es de 3.2 Å y presenta una energía de adsorción de -0.15 eV. Este valor puede compararse con trabajos previos, donde analizan la selectividad de gases (NO_x) mediante nanohojas híbridas (grafeno/h-BN) y reportaron valores de -0.30 eV para procesos de fisisorción. [66] Además, el análisis de Interacciones No Covalentes (NCI) permite visualizar que la interacción es de tipo atractiva débil por la tonalidad verde de la isosuperficie de la densidad, es decir, que puede estar mediada por fuerzas de Van der Waals. Por otro lado, el sistema $\text{BNNT}_{pris}\text{-CO}$ exhibió una energía de adsorción de -0.10 eV, que está asociada a una fisisorción, la separación más cercana es de 3.5 Å entre la molécula del monóxido de carbono y la superficie tubular. Es importante mencionar que, de acuerdo a la forma en que se calcula la energía de adsorción, entre más negativo sea el valor de la energía, más fuerte será la interacción entre el adsorbente - adsorbato, lo que conlleva a una mejor estabilidad en el sistema. En este caso, con los datos obtenidos en los tres conformeros, podemos decir que la afinidad que mostró el fullereno para adsorber el CO, es mucho mejor que la del nanotubo y la nanohoja. Esto da indicios de que estas nanoestructuras de nitruro de boro tienen capacidad para aplicarse como capturadores de monóxido de carbono, en el caso del fullereno (BNF_{pris}) y como sensores del CO, el BNNT_{pris} y la BNNH_{pris} .

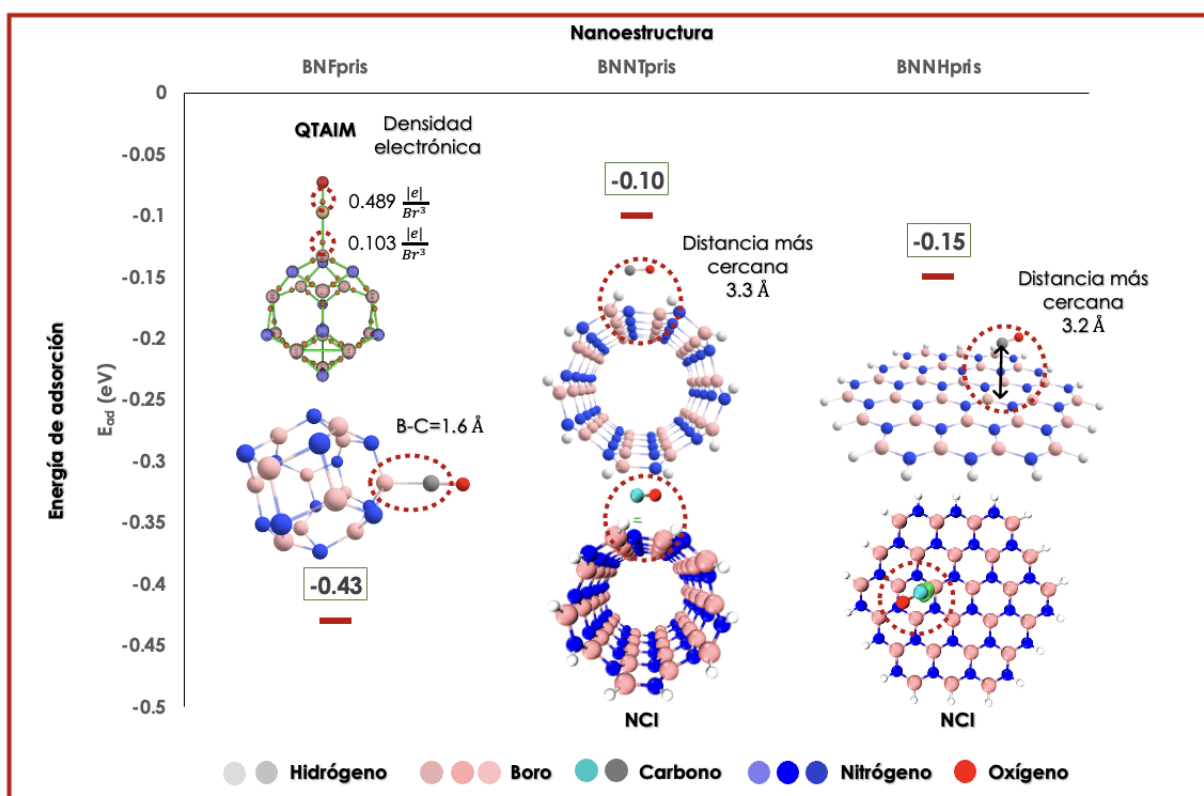


Figura 3.1: Interacción de los complejos BNF_{prism} , BNNT_{prism} , $\text{BNNH}_{prism}\text{-CO}$. Geometrías obtenidas con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).

La adsorción de dióxido de carbono (CO_2) sobre los sistemas BNF_{prism} , BNNT_{prism} y BNNH_{prism} se presentan en la **Figura 3.2**. Los complejos de mínima energía exhibieron que las interacciones están mediadas en su totalidad por fisisorción, ya que se encontraron energías de adsorción de -0.15 eV, -0.23 eV y -0.22 eV, respectivamente. Por ejemplo, en la conformación $\text{BNF}_{prism}\text{-CO}_2$ el análisis del NCI revela una isosuperficie en color verde y abarca dos sitios, uno entre el átomo de oxígeno con un boro y el otro entre el carbono y el nitrógeno, la distancia más cercana entre ambas moléculas es de 2.8 Å. Esto sugiere que la interacción se da a través de fuerzas de Van der Waals. Sin embargo, en los complejos $\text{BNNT}_{prism}\text{-CO}_2$ y $\text{BNNH}_{prism}\text{-CO}_2$ el NCI revela que la interacción se da a través del átomo de carbono del CO_2 y las superficies de las nanoestructuras. Las distancias más cercanas son de 3.4 Å para el BNNT_{prism} y 3.3 Å para la BNNH_{prism} . Estos datos pueden compararse con reportes previos, ya que se ha estudiado la adsorción de este gas sobre superficies como el olímpiceno, donde se demuestra que el mecanismo de adsorción se da por fisisorción. [124] No obstante, en el trabajo de Fang y colaboradores muestran el estudio de la adsorción de CO_2 sobre

una lámina de nitruro de boro dopada con silicio y los valores en las energías de adsorción muestran que el gas fue quimisorbido sobre el sitio que contiene el átomo de Si. [53] Sugiriendo que el dopaje y modificación en las superficies de las nanoestructuras mejora las propiedades y con ello la afinidad hacia las moléculas, en comparación con las superficies prístinas. Por otra parte, se puede destacar que las nanoestructuras pueden ser selectivas al tipo de moléculas que adsorben, dado que influye tanto el tamaño y la composición de éstas, así como a los sitios activos en la nanoestructura. Por ejemplo, en el trabajo de Badran, se estudió la adsorción del gas amoníaco sobre el $B_{12}N_{12}$ y se encontró quimisorción a través del átomo de N del NH_3 , indicando que el fullereno puede tener más afinidad a una molécula NH_3 que a una de CO_2 . [38]

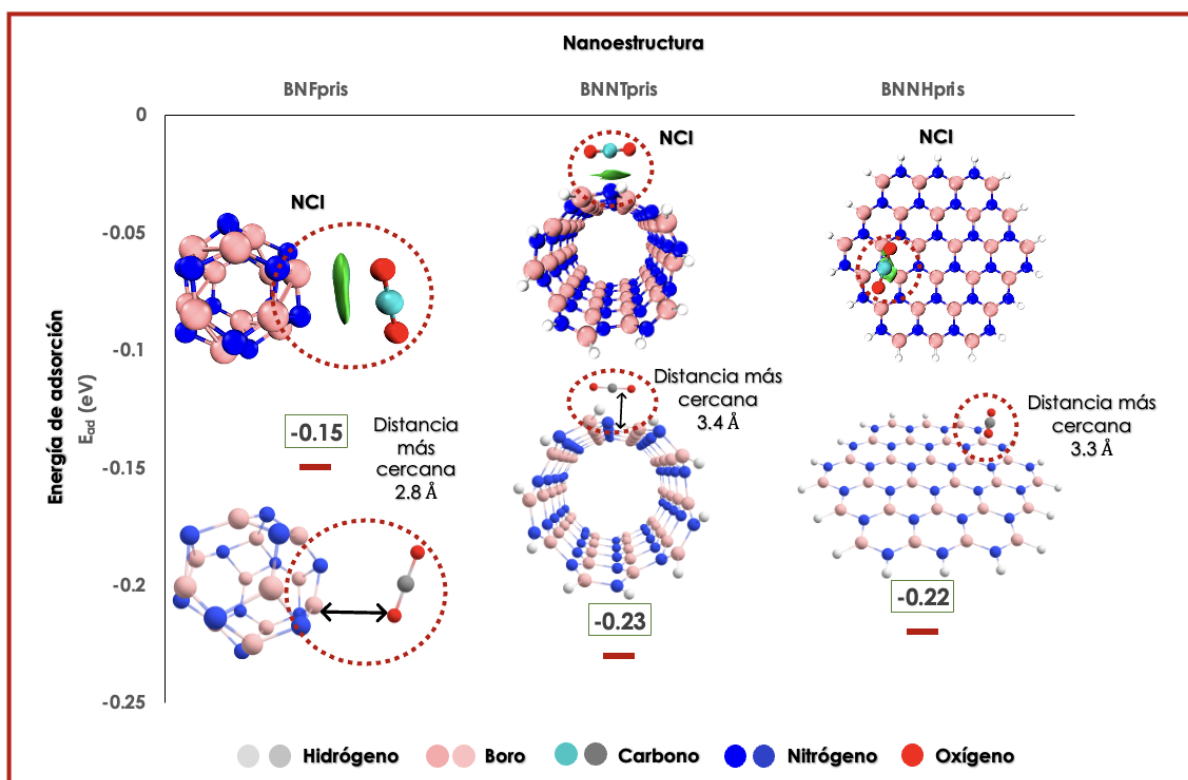


Figura 3.2: Interacción de los complejos BNF_{pr} , $BNNT_{pr}$, $BNNH_{pr}-CO_2$. Geometrías obtenidas con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).

Por otro lado, los complejos que corresponden a la adsorción del sulfuro de hidrógeno (H_2S) se muestran en la **Figura 3.3**. De aquí, podemos rescatar que la nanoestructura que presentó más afinidad a este gas fue el BNF_{pr} , debido a la quimisorción dada por la formación del enlace covalente entre el átomo de boro y el de azufre (B-S), la distancia de enlace es de 2.1 Å y la energía de adsorción es de -0.42 eV. Para comprobar la naturaleza de esta interacción, la QTAIM reveló un

valor en la densidad en el punto crítico del enlace B-C de $0.071 |e|/\text{Br}^3$. Este valor sugiere una interacción de naturaleza covalente moderada, ya que se encuentra dentro del rango característico de enlaces covalentes débiles según los criterios propuestos por Bader. Por otra parte, los complejos $\text{BNNT}_{pris}\text{-H}_2\text{S}$ y $\text{BNNH}_{pris}\text{-H}_2\text{S}$ presentaron energías de -0.23 eV y -0.22 eV, respectivamente. En ellos, el NCI muestra que la fisisorción se da mediante fuerzas de Van der Waals con interacciones atractivas débiles, las distancias más cercanas son de 2.8 y 3.2 Å.

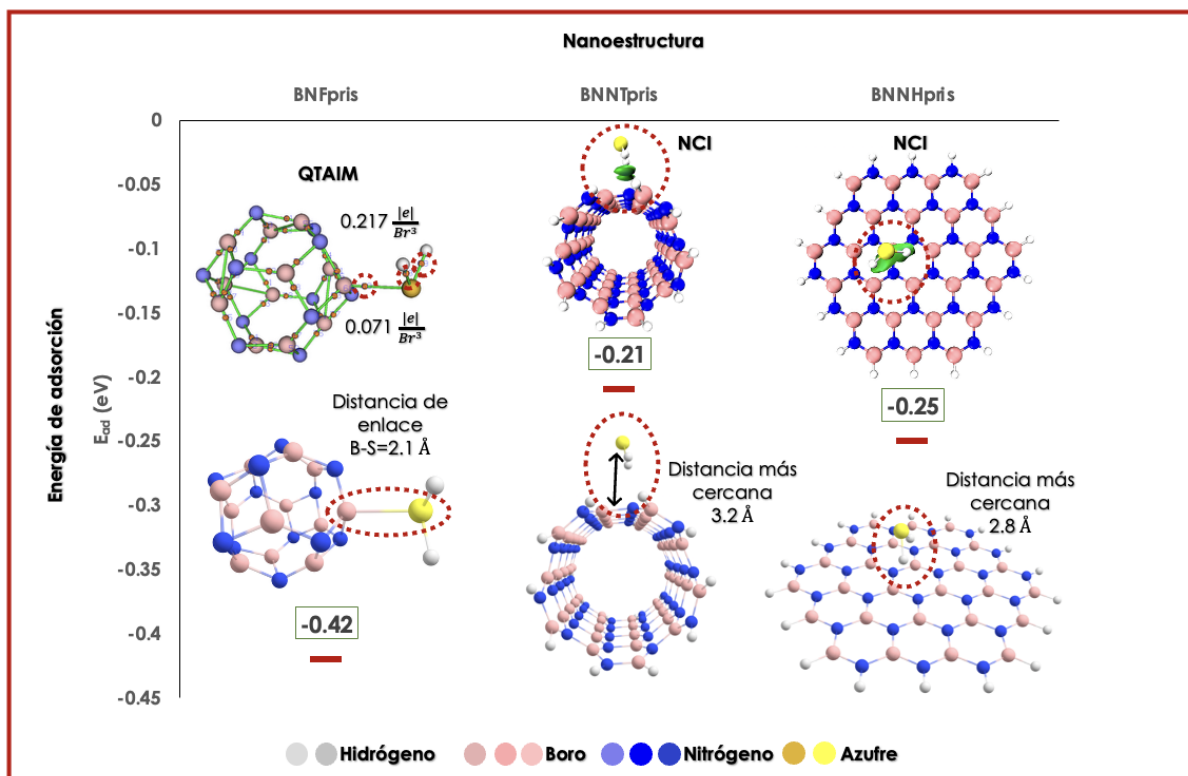


Figura 3.3: Interacción de los complejos BNF_{pris} , BNNT_{pris} , $\text{BNNH}_{pris}\text{-H}_2\text{S}$. Geometrías obtenidas con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).

El óxido nitroso (N_2O), es un gas que impacta directamente en el calentamiento global por ser de efecto invernadero. En este sentido, es de sumo interés buscar nuevos procesos en donde pueda ser capturado. Por ello, se analizó la interacción del N_2O sobre las nanoestructuras BNF_{pris} , BNNT_{pris} y BNNH_{pris} . Los complejos se pueden observar en la **Figura 3.4**. De aquí, podemos notar que, el N_2O fue quimisorbido por el sistema BNNT_{pris} , siendo esta nanoestructura la más idónea para su captura. El sitio de adsorción más favorable está dado sobre la periferia de la superficie del nanotubo y el acoplamiento de la molécula se da a través de los enlaces B-N con 1.4 Å de distancia y N-H con 1.0 Å. El análisis topológico del gradiente de la densidad electrónica,

basado en la teoría QTAIM, revela valores significativos en los puntos críticos de enlace (BCP) correspondientes a las interacciones B–N y N–H. En particular, se observa una densidad electrónica de $0.175 |e|/\text{Br}^3$ en el BCP del enlace B–N, mientras que para el enlace N–H se obtiene un valor de $0.333 |e|/\text{Br}^3$. Estos valores están dentro del rango característico de interacciones covalentes, especialmente cuando la densidad en el punto crítico supera el valor de $0.1 |e|/\text{Br}^3$ y el laplaciano es negativo, lo que sugiere una concentración de carga en la región entre los núcleos. Por lo tanto, dichos resultados respaldan firmemente la naturaleza covalente de ambos enlaces, siendo el enlace N–H notablemente más fuerte en términos de acumulación de densidad electrónica. Por otra parte, el mecanismo de adsorción identificado en los sistemas BNF_{pris} y BNNH_{pris} corresponde a un proceso de fisorción. De acuerdo con la figura, las distancias más cortas de interacción son de aproximadamente 2.5 \AA para el fullereno y 3.1 \AA para la nanolámina, lo que indica una interacción débil de naturaleza no covalente. Si bien estas nanoestructuras no logran retener permanentemente la molécula del óxido nítrico, su sensibilidad frente a la presencia de la misma sugiere un uso potencial como sensores químicos para su detección.

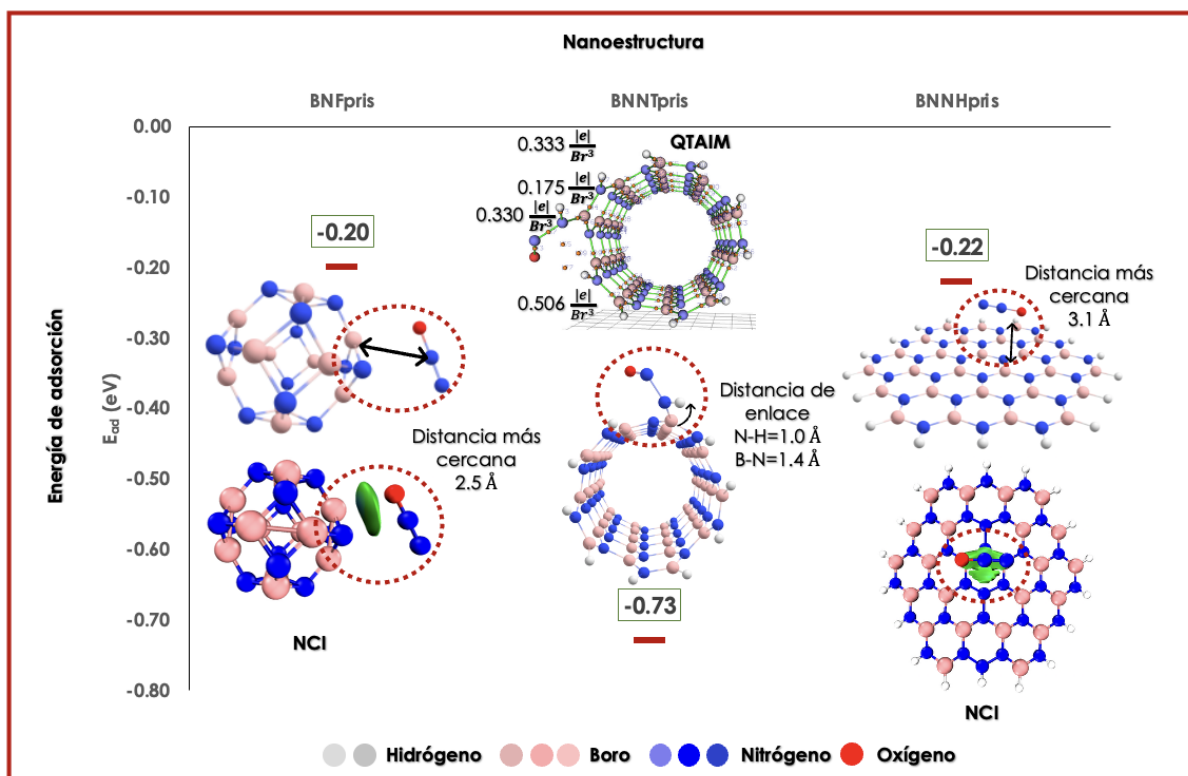


Figura 3.4: Interacción de los complejos BNF_{pris} , BNNT_{pris} , BNNH_{pris} - N_2O . Geometrías obtenidas con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).

Finalmente, en la **Figura 3.5** se presentan los complejos correspondientes a la adsorción de dióxido de azufre (SO_2) sobre los sistemas BNF_{pris} , $\text{BNNT}_{\text{pris}}$ y $\text{BNNH}_{\text{pris}}$. En el caso de la nanoestructura BNF_{pris} , la molécula de SO_2 fue quimisorbida mediante la formación de un enlace B-O de 1.3 Å y un enlace N-S de 1.7 Å. El acoplamiento ocurre sobre un anillo de seis miembros del fullereno, quedando la molécula completamente atrapada, con una energía de adsorción de -1.26 eV. El análisis QTAIM mostró que el enlace B-O presenta una densidad electrónica de $0.199 |e|/\text{Br}^3$ y el enlace N-S un valor de $0.211 |e|/\text{Br}^3$. Estos valores, característicos de interacciones covalentes, indican una alta concentración de carga en la región de enlace, lo que fortalece la unión molécula-superficie y explica la capacidad del sistema para retener de manera efectiva al SO_2 . En este mismo contexto, la gráfica evidencia el cambio en la energía en función del tipo de sistema de BN, resaltando la diferencia energética entre un proceso de quimisorción y uno de fisorción. En los sistemas $\text{BNNT}_{\text{pris}}$ y $\text{BNNH}_{\text{pris}}$ se identificó un mecanismo de fisorción, con distancias mínimas entre la molécula y las superficies de 2.8 Å para el nanotubo y 3.3 Å para la nanolámina, y energías de adsorción de -0.41 eV y -0.42 eV, respectivamente. El análisis NCI revela que la interacción entre el átomo de azufre del SO_2 y un átomo de nitrógeno de las nanoestructuras presenta un carácter principalmente electrostático, acompañado de contribuciones de dispersión de tipo Van der Waals. Esta interacción se visualiza como una isosuperficie azul rodeada de verde, lo que indica una atracción moderada con soporte de interacciones débiles. En el caso de la nanolámina, también se observan pequeñas isosuperficies en color rojo, asociadas a repulsiones estéricas, que pueden estar generadas por la cercanía de los átomos de oxígeno de la molécula del gas con la nanolámina. Sin embargo, esto no limita la estabilidad de la interacción. [125] Estos resultados indican que las nanoestructuras prístinas de nitruro de boro funcionan como mecanismos de adsorción prometedores para las moléculas de CO, CO_2 , H_2S , N_2O y SO_2 , por lo que tienen viabilidad para aplicaciones en el sensado y captura de estos gases.

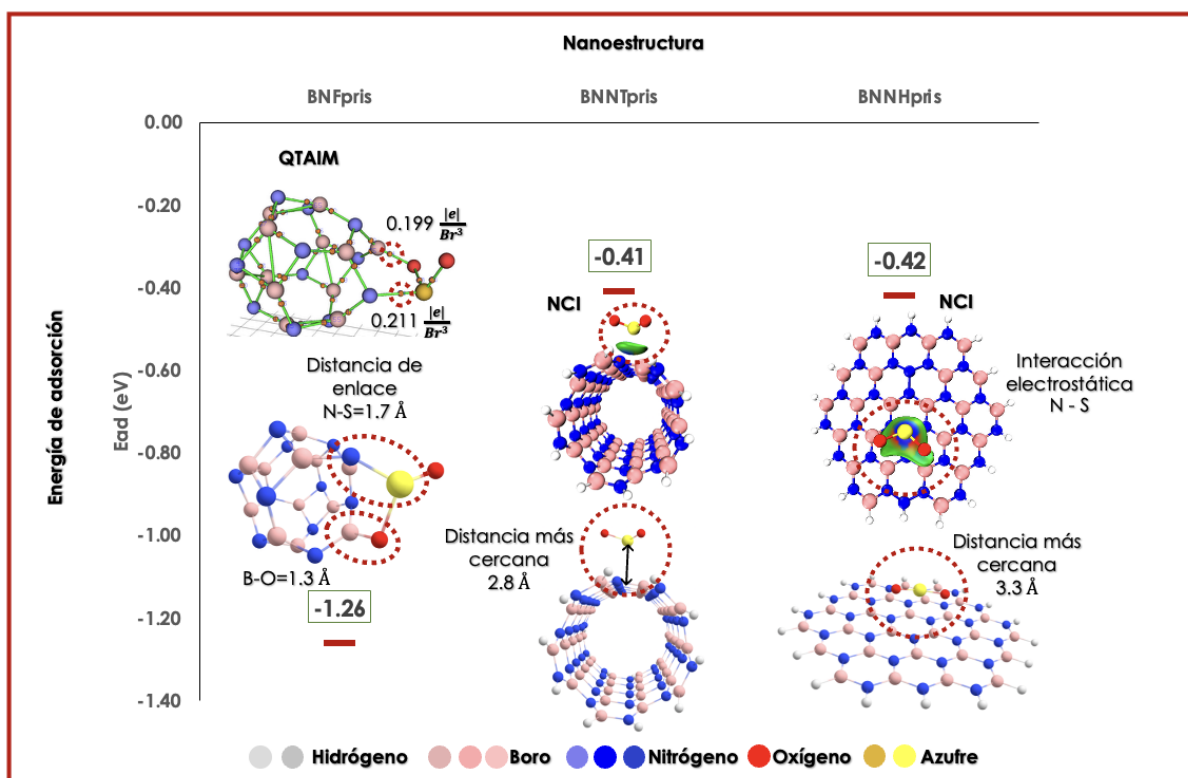


Figura 3.5: Interacción de los complejos BNF_{pris} , BNNT_{pris} , $\text{BNNH}_{pris}\text{-SO}_2$. Geometrías obtenidas con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).

3.1.2. Análisis del efecto de los funcionales en las propiedades electrónicas:

Las propiedades electrónicas son parámetros clave, ya que permiten comprender a detalle el comportamiento electrónico de los sistemas, así como su potencial de interacción con otras especies químicas. Este tipo de información resulta relevante para evaluar la viabilidad de las nanoestructuras prístinas en aplicaciones de captura, almacenamiento o sensado de moléculas. [126] Dentro del concepto de la DFT, estos parámetros se puede describir a partir de ciertas expansiones, como lo es el teorema de Koopmans. [127, 128] Este teorema fue desarrollado para el método de Hartree Fock, pero también en DFT ha permitido relacionar el primer potencial de ionización (I) y la afinidad electrónica (A) de un sistema molecular con las energías de los orbitales frontera HOMO y LUMO. En esta sección se discutirán los parámetros electrónicos, así como el efecto de los funcionales en la descripción de estos. Este último análisis se realizó con el propósito de comparar el desempeño de los diferentes métodos en la descripción de las propiedades electrónicas de los complejos prístinos.

Para ello, se llevó a cabo una optimización de geometría en los complejos BNF_{pris} -gas, BNNT_{pris} -gas y BNNH_{pris} -gas (gas=CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂) aplicando los funcionales PBE, PBE0, B3LYP y ω B97X-D, todos estos acoplados al conjunto de base 6-311G(d,p). A partir de esta optimización se determinaron las propiedades electrónicas, como el gap |HOMO-LUMO|, el potencial químico y el momento dipolar, además de evaluar el desempeño sobre la energía de adsorción.

La **Figura 3.6** presenta los datos calculados de las propiedades electrónicas para los sistemas BNF_{pris} - CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂. En todos los casos, la energía de adsorción se mantiene negativa, lo que indica la estabilidad de los complejos. Sin embargo, para el monóxido de carbono (CO) (veáse **Figura 3.6 (a)**) se observa una ligera variación entre los valores obtenidos con los funcionales PBE, PBE0, B3LYP y el ω B97X-D, lo que podría atribuirse a la naturaleza propia de cada funcional. Cabe recordar que el PBE, propuesto por Perdew, Burke y Ernzerhof, es una aproximación de primeros principios que incluye los términos de intercambio y correlación electrónica, lo que le confiere un buen equilibrio entre precisión y costo computacional, haciéndolo especialmente confiable para describir interacciones de este tipo en comparación con los demás funcionales evaluados. [96] Por otro lado, el PBE0, B3LYP y el ω B97X-D son funcionales híbridos, una clase de aproximaciones que combinan una fracción del intercambio exacto con el resto de la energía de intercambio–correlación obtenida de métodos ab initio o parametrizaciones empíricas. [115, 117, 118] Además, el funcional ω B97X-D contempla el modelo de corrección a la dispersión D2 de Grimme, mientras que en los otros se usa el modelo D3. La formulación de estos funcionales puede influir significativamente en la descripción de las propiedades de distintos sistemas, dependiendo del tipo de molécula analizada. Por ejemplo, se ha reportado que B3LYP presenta un buen desempeño en cálculos termoquímicos de átomos y moléculas, y que, aplicado a sistemas periódicos, reproduce de forma adecuada propiedades como el gap energético y los momentos magnéticos en una amplia variedad de materiales. En el contexto de este estudio, B3LYP tiende a ofrecer valores intermedios para las propiedades electrónicas de los complejos, lo que puede interpretarse como un balance entre la precisión en sistemas moleculares y la robustez en estructuras periódicas. [129] Seguido de esto, se observa que para el resto de los gases la tendencia se mantiene, destacando el complejo BNF_{pris} - SO₂ como el sistema con la energía de adsorción más negativa.

En la descripción de los parámetros electrónicos, los orbitales frontera HOMO y LUMO desempeñan un papel fundamental, estos niveles de energía permiten caracterizar las reacciones de do-

nación y aceptación de electrones entre moléculas. El GapLH representa la diferencia de energía entre estos orbitales y se utiliza para estimar la reactividad de una molécula: a menor valor del gap, más rápida es la reacción o transformación química. A partir de esta diferencia también es posible calcular parámetros de reactividad química, como la dureza (GapLH alto) y la suavidad (GapLH bajo) de la molécula. [130] En la **Figura 3.6 (b)** se observa una diferencia significativa en los valores del GapLH calculados con los distintos funcionales, especialmente entre PBE y ω B97X-D. Las diferencias encontradas son de 6.25 eV para el CO, 6.02 eV para el CO₂, 6.15 eV para el H₂S y N₂O y 6.04 eV para el sistema del SO₂. Estos resultados indican que, para describir la parte electrónica de estos complejos, los funcionales híbridos ω B97X-D y PBE0 presentan limitaciones debido a la gran discrepancia con los valores obtenidos mediante PBE y B3LYP. Por su parte, el B3LYP, ampliamente utilizado para analizar propiedades ópticas en fullerenos de nitruro de boro funcionalizados, exhibe valores en el GapLH de 5.58–6.37 eV, consistentes con los observados en nuestros complejos. [131] Comparando estos valores con los obtenidos mediante PBE, se observa que la mayoría de los sistemas presentan un comportamiento electrónico de tipo semiconductor. La excepción es el complejo BNF_{pris} - CO₂, cuyo GapLH de 5.01 eV indica un comportamiento de aislante. Esto sugiere que B3LYP proporciona un equilibrio adecuado entre precisión y consistencia para describir la reactividad electrónica de los sistemas estudiados, con respecto del PBE0 y ω B97X-D.

En el contexto del comportamiento electrónico, el momento dipolar es un parámetro útil para caracterizar la distribución de carga y los cambios electrónicos que puede experimentar una molécula o un sistema. El momento dipolar es nulo cuando la molécula o sistema posee una distribución simétrica de cargas, es decir, cuando no existe diferencia significativa entre átomos electropositivos y electronegativos. Por el contrario, un valor elevado del momento dipolar indica una marcada separación de cargas. [131] En la **Figura 3.6 (d)** se observa la relación entre el momento dipolar y la redistribución de carga, evaluada mediante el Potencial Electrostático Molecular (MEP). En los casos en donde la molécula del gas fue quimisorbida (BNF_{pris} - CO, H₂S, y SO₂) el valor del momento dipolar es mayor que en aquellos donde solo se encontró fisorción (BNF_{pris} - CO₂ y N₂O) lo que refleja una transferencia electrónica más significativa hacia el material. Por ejemplo, en el complejo BNF_{pris} - CO se registró una transferencia de -0.296 |e|, correspondiente al flujo de electrones desde la molécula del CO hacia el BNF_{pris}. Estos resultados sugieren que los sistemas con valores más altos de momento dipolar presentan una mayor polarización electrónica, lo que puede favorecer interacciones más fuertes con las especies químicas y, en consecuencia,

una mayor estabilidad de adsorción. Por el contrario, los sistemas con fisisorción presentan momentos dipolares más bajos, indicando que la interacción con la nanoestructura es más débil y de naturaleza física. Esta misma tendencia se observó en el complejo $\text{BNF}_{pris}\text{-H}_2\text{S}$, con una transferencia de carga de $-0.351 |e|$ desde la molécula del gas hacia la nanoestructura BNF_{pris} , lo que evidencia la excelente capacidad de la nanoestructura para aceptar carga. En contraste, en el complejo $\text{BNF}_{pris}\text{-SO}_2$ la transferencia electrónica de $-0.043 |e|$ ocurre desde la superficie del fullereno hacia la molécula de SO_2 , indicando una interacción opuesta en términos de flujo electrónico. Por otro lado, en la **Figura 3.6 (c)** se observa que los valores del potencial químico se correlacionan con la transferencia de carga, los sistemas donde se detectó quimisorción presentan valores más altos de potencial químico, lo que confirma la actividad electrónica entre las moléculas. Además, la tendencia de este parámetro se conserva independientemente del método utilizado, lo que refuerza la confiabilidad de los resultados frente a la elección del método computacional.

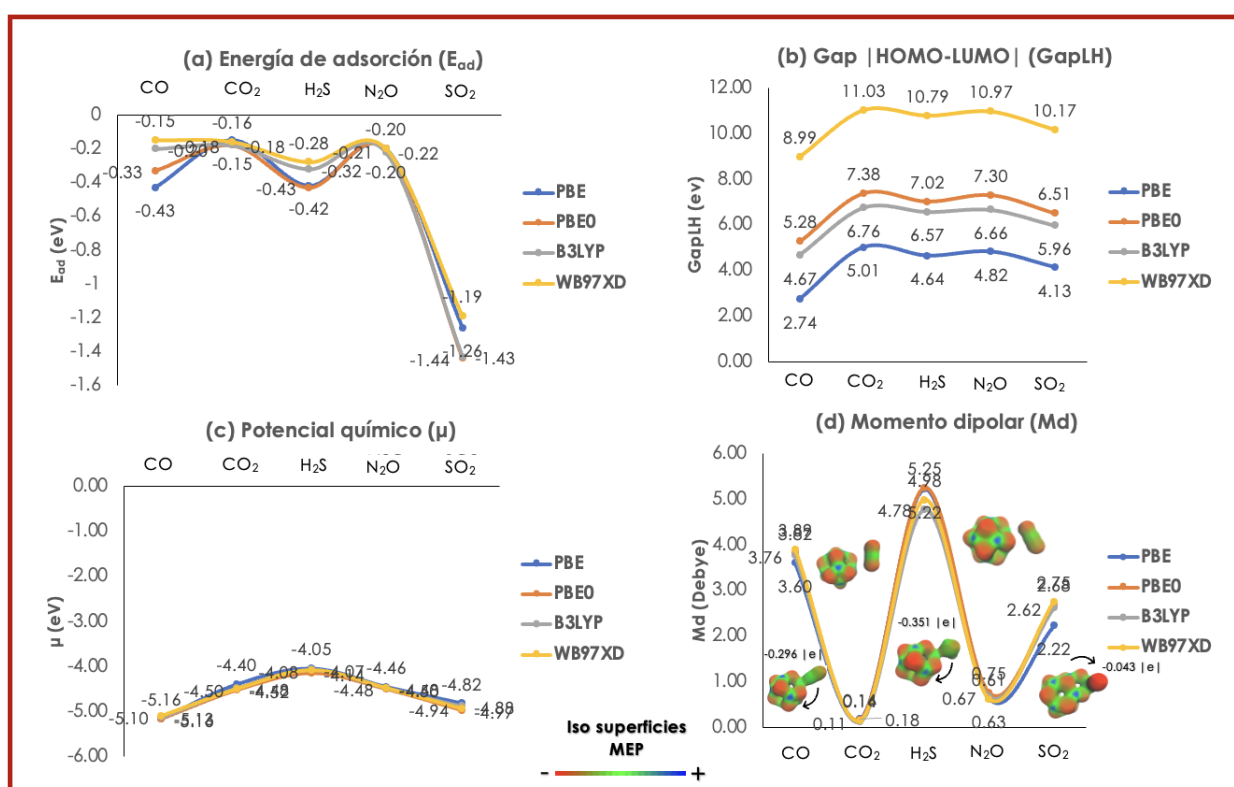


Figura 3.6: Parámetros electrónicos de los complejos BNF_{pris} - CO , CO_2 , H_2S , N_2O y SO_2 obtenidos con PBE, PBE0, B3LYP y $\omega\text{B97X-D}$. Energía de adsorción (E_{ad}) (a), Gap |HOMO-LUMO| (GapLH) (b), Potencial químico (μ) (c) y Momento dipolar (Md) (d).

La validación metodológica con diferentes funcionales es muy importante para asegurar una co-

recta descripción en los sistemas. Como se mencionó anteriormente, cada uno toma en cuenta diferentes proporciones de la contribución de la energía de intercambio y correlación electrónica. En trabajos previos, se ha reportado este tipo de análisis con funcionales como el PBE0, M06-2X, ω B97X-D y B3LYP en la adsorción del fármaco fluorouracilo sobre nanotubos de nitruro en su forma prístina y dopados con aluminio (Al), exhibiendo al B3LYP como el método que mejor describió dichos sistemas. [132] Es por ello, que en la **Figura 3.7** se presentan los datos de los parámetros calculados con los diferentes métodos de DFT para las conformaciones BNNT_{prís} - CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂. En la energía de adsorción mostrada en la **Figura 3.7 (a)**, se observa que la tendencia es consistente en todos los complejos. No obstante, el sistema BNNT_{prís} - N₂O exhibe el valor más favorable de E_{ad} , lo que se atribuye al proceso de quimisorción del gas sobre la superficie del nanotubo. Este resultado indica que dicha nanoestructura presenta una mayor afinidad hacia la molécula de N₂O, favoreciendo su captura y estabilización. Por otro lado, en los valores del GapLH, se observa que el funcional ω B97X-D tiende a sobreestimar los resultados en comparación con PBE y B3LYP. En general, el comportamiento electrónico de los complejos corresponde a materiales de naturaleza semiconductor; sin embargo, en los sistemas BNNT_{prís} - N₂O y SO₂ los valores disminuyen a 2.37 eV y 2.01 eV, respectivamente. Esta reducción indica una mayor actividad electrónica, especialmente en el complejo BNNT_{prís} - N₂O, donde se evidenció una transferencia de carga de -0.203 |e| del nanotubo hacia la molécula, lo que confirma la quimisorción y el acoplamiento fuerte entre ambos. Este fenómeno sugiere que la nanoestructura no solo presenta afinidad hacia N₂O, sino que además podría implementarse en dispositivos electrónicos o sensores químicos debido a su capacidad de modificar su respuesta electrónica frente a la presencia del gas. Cabe señalar que esta redistribución de carga está directamente relacionada con el incremento del momento dipolar, lo que refuerza la sensibilidad del sistema frente a la detección molecular. En los sistemas donde la adsorción ocurre por fisisorción, los valores del momento dipolar resultan muy pequeños, lo que indica una interacción débil entre la molécula y la superficie. Además, los distintos funcionales evaluados muestran una tendencia similar para esta propiedad, en contraste con lo observado en el potencial químico (**Figura 3.7 (c)**), donde se presentan diferencias notables entre los diferentes métodos. En particular, el funcional PBE predice valores positivos para los complejos BNNT_{prís} - CO, CO₂ y H₂S, mientras que para BNNT_{prís} - N₂O y SO₂ reporta valores negativos muy pequeños. Este comportamiento es relevante, ya que el potencial químico está relacionado con la energía necesaria para añadir o remover un electrón de un

sistema: valores bajos indican una mayor tendencia a aceptar electrones, mientras que valores altos reflejan facilidad para cederlos. En términos de electronegatividad, un potencial químico más negativo implica mayor tendencia del sistema a atraer electrones, lo que puede influir en la estabilidad del complejo y en su desempeño como sensor, debido a la redistribución de carga durante la adsorción.

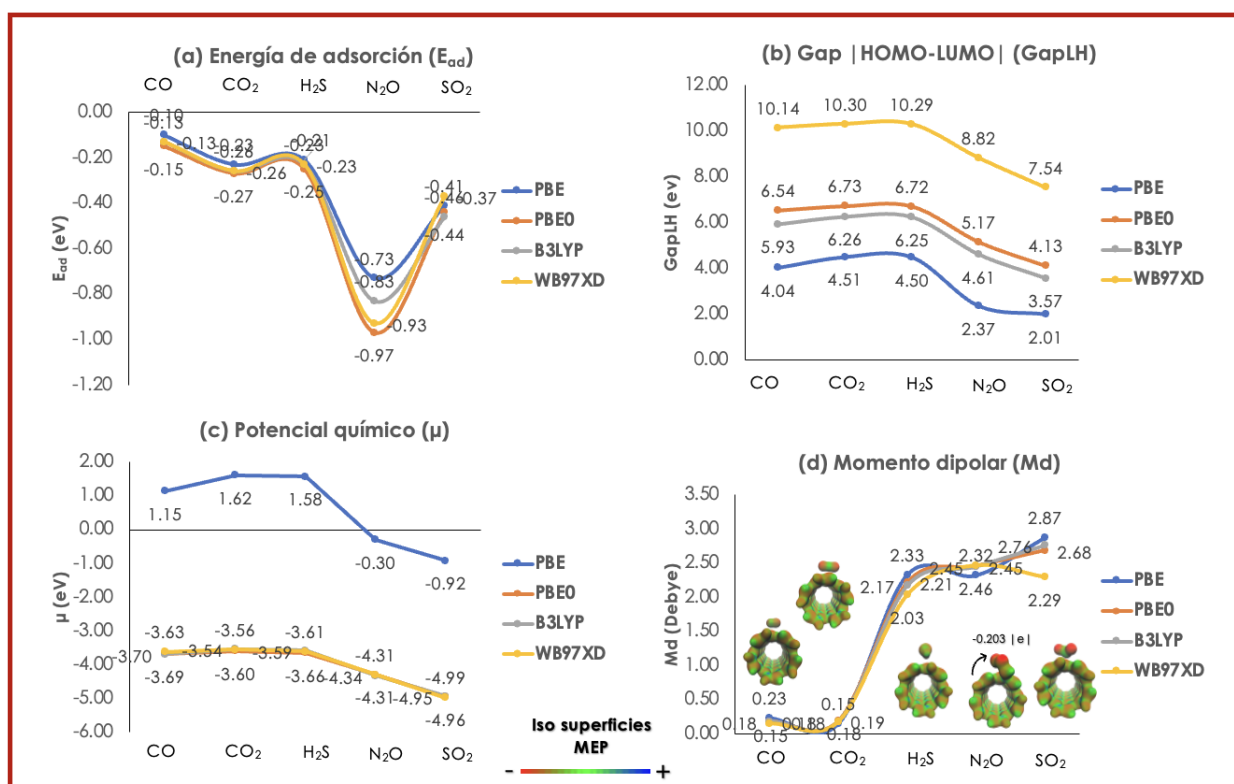


Figura 3.7: Parámetros electrónicos de los complejos $\text{BNNT}_{prism} - \text{CO}$, CO_2 , H_2S , N_2O y SO_2 obtenidos con PBE, PBE0, B3LYP y $\omega\text{B97X-D}$. Energía de adsorción (E_{ad}) (a), Gap |HOMO-LUMO| (GapLH) (b), Potencial químico (μ) (c) y Momento dipolar (Md) (d).

Las nanoláminas de nitruro de boro hexagonal en su forma prístina (BNNH_{prism}) constituyen un tipo de nanoestructura caracterizada por su alta estabilidad química y propiedades electrónicas favorables. Estas características las convierten en candidatas prometedoras para aplicaciones en la captura y detección de moléculas contaminantes, contribuyendo al desarrollo de materiales funcionales para mitigación ambiental. [133] En este contexto, la **Figura 3.8** muestra los parámetros electrónicos correspondientes a los complejos $\text{BNNH}_{prism} - \text{CO}$, CO_2 , H_2S , N_2O y SO_2 . Se observa una tendencia consistente en los valores de la energía de adsorción calculada con los distintos funcionales, destacando el complejo $\text{BNNH}_{prism} - \text{SO}_2$ como el que presenta la mayor energía de

adsorción. Con base en estos valores y en el análisis geométrico previamente descrito, se confirma que la adsorción de los gases ocurre mediante un mecanismo de fisisorción. Este proceso se caracteriza por interacciones débiles dominadas por fuerzas de Van der Waals, lo que implica una limitada transferencia de carga entre las moléculas y la superficie. Esta baja actividad electrónica se refleja en los valores del Gap_{LH} , que permanecen prácticamente inalterados, corroborando la naturaleza no reactiva de la interacción. En la **Figura 3.8 (c)**, se observa que la descripción de este parámetro mediante los diferentes funcionales mantiene la misma tendencia que en los sistemas BNF_{pris} y $\text{BNNT}_{\text{pris}}$, situando al funcional $\omega\text{B97X-D}$ como el menos adecuado para representar nanoestructuras de nitruro de boro. Por otro lado, los valores del Gap_{LH} indican un comportamiento electrónico característico de materiales semiconductores, dado que se encuentran en los valores comprendidos entre 0.5 eV y 5.0 eV. En cuanto al momento dipolar, sus valores se relacionan directamente con la diferencia y redistribución de carga en el sistema; sin embargo, debido a la ausencia significativa de transferencia de carga entre las moléculas y la superficie, los valores obtenidos para M_d son muy bajos. Esta tendencia se encuentra en concordancia con las isosuperficies del MEP, donde se observa la distribución de regiones con carga negativa (color rojo), neutra (color verde) y positiva (color azul), confirmando la naturaleza débil de la interacción. Cabe destacar que el complejo $\text{BNNH}_{\text{pris}} - \text{SO}_2$ es el que presenta los valores más altos en los parámetros evaluados. Esto se atribuye a la interacción atractiva entre el átomo de azufre de la molécula y la superficie de la nanolámina. Aunque esta interacción es de naturaleza débil y está dominada por fuerzas de Van der Waals, evidencia una notable capacidad de atracción, respaldada por el valor del potencial químico de -4.97 eV. Este comportamiento indica que, aún tratándose de fisisorción, la afinidad de la superficie hacia el SO_2 es considerable, lo que podría favorecer su detección. Finalmente, la caracterización de las interacciones entre los gases CO , CO_2 , H_2S , N_2O y SO_2 sobre las nanoestructuras BNF_{pris} , $\text{BNNT}_{\text{pris}}$ y $\text{BNNH}_{\text{pris}}$ tiene una función importante en el área del sensado y captura de moléculas contaminantes. Se sabe que el funcionamiento de un sensor depende totalmente de una etapa de reconocimiento directo del analito (sustancia, molécula, gas, ect), esta se lleva a cabo cuando el analito se mantiene lo suficientemente cerca del sustrato o material y cuando se retiene o captura totalmente mediante enlaces moleculares en el mismo. Los receptores son variables y pueden ser superficies activadas, dopadas y superficies muy complejas. [134] Además, existe una gran variedad de métodos para detección del analito, lo que lleva a la existencia de diferentes tipos de sensores. [135] En este sentido, este estudio sirve para proponer a

las nanoestructuras BNF_{pris} , BNNT_{pris} y BNNH_{pris} como nuevos materiales de reconocimiento analítico para gases como el CO, CO_2 , H_2S , N_2O y SO_2 en el área de sensores electroquímicos con impacto ambiental. [135]

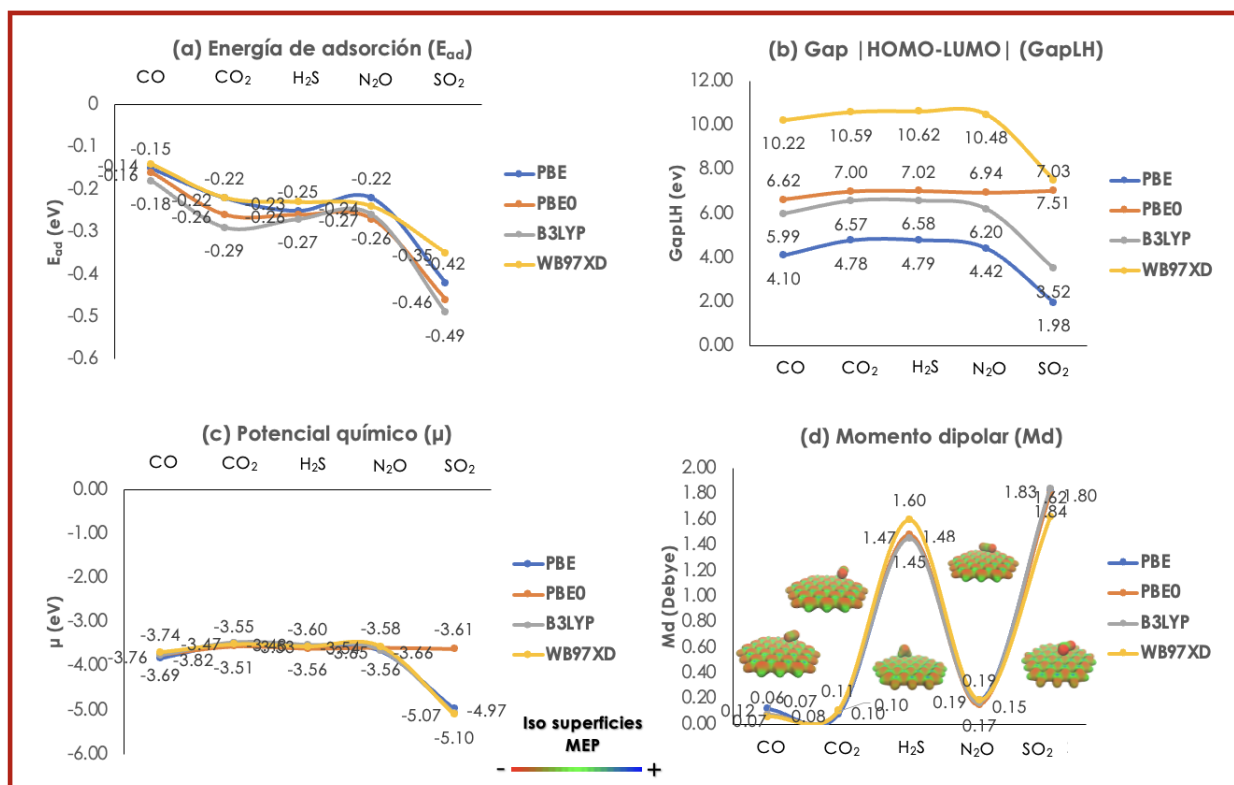


Figura 3.8: Parámetros electrónicos de los complejos BNNH_{pris} - CO, CO_2 , H_2S , N_2O y SO_2 obtenidos con PBE, PBE0, B3LYP y ω B97X-D. Energía de adsorción (E_{ad}) (a), Gap |HOMO-LUMO| (Gap_{LH}) (b), Potencial químico (μ) (c) y Momento dipolar (M_d) (d).

3.1.3. Análisis de temperatura

Para analizar el impacto de la temperatura en la adsorción de los gases, se llevó a cabo un análisis del comportamiento termodinámico en algunos complejos. Los complejos seleccionados fueron $\text{BNF}_{pris} - \text{CO}$, $\text{BNNT}_{pris} - \text{H}_2\text{S}$ y $\text{BNNH}_{pris} - \text{S}_2\text{O}$, con la finalidad de tomar en cuenta sistemas donde se encontró quimisorción y fisisorción, así como tomar las tres nanoestructuras con tres gases de diferente composición. Posteriormente, se realizó el análisis de propiedades termoquímicas en fase gas en un intervalo de temperatura de 100 a 550 K con incrementos de 50 K. Se determinaron parámetros como la energía térmica interna (ΔU), la entalpía (H), la energía libre de Gibbs (G) y la entropía (S). Las estimaciones a las diferentes energías contienen diversas correcciones que se detallaron en los detalles computacionales.

En la **Figura 3.9** se observan las tendencias de los parámetros termoquímicos del complejo $\text{BNF}_{pris} - \text{CO}$. En primer lugar, se aprecia que tanto la energía interna (U) como la entalpía (H) muestran un incremento progresivo con el aumento de la temperatura (**Figura 3.9: a y b**). Este comportamiento es coherente con el aumento en las contribuciones energéticas asociadas a los grados de libertad vibracionales, rotacionales y traslacionales del sistema. A medida que la temperatura incrementa, los modos vibracionales, particularmente los de baja frecuencia se activan, favoreciendo una mayor absorción de energía térmica, lo que se traduce en un aumento en U y H . Por otro lado, la energía libre de Gibbs (G) presenta una disminución continua conforme aumenta la temperatura (**Figura 3.9: c**). Este descenso indica que el proceso de formación del complejo se vuelve termodinámicamente más favorable a temperaturas elevadas, lo que sugiere que la adsorción del CO sobre la nanoestructura puede ocurrir de forma más espontánea en condiciones térmicas más altas. Esto se explica por la relación $G = H - TS$, donde el término entrópico TS cobra mayor peso a temperaturas elevadas, reduciendo así el valor de G . En la **Figura 3.9: d**, la entropía (S) también aumenta de manera lineal con la temperatura, lo que refleja un incremento en el desorden del sistema. Este aumento en la entropía está relacionado con la mayor accesibilidad a estados energéticos a temperaturas altas, lo cual puede contribuir favorablemente al proceso de adsorción desde el punto de vista termodinámico. Estas tendencias sugieren que, aunque el sistema requiere absorber energía para mantenerse estable (indicando un comportamiento endotérmico), el aumento de la entropía compensa este efecto, favoreciendo la formación del complejo desde el punto de vista de la energía libre. Por lo tanto, el proceso de adsorción del CO sobre el BNF_{pris} podría ser favorable a

temperaturas elevadas.

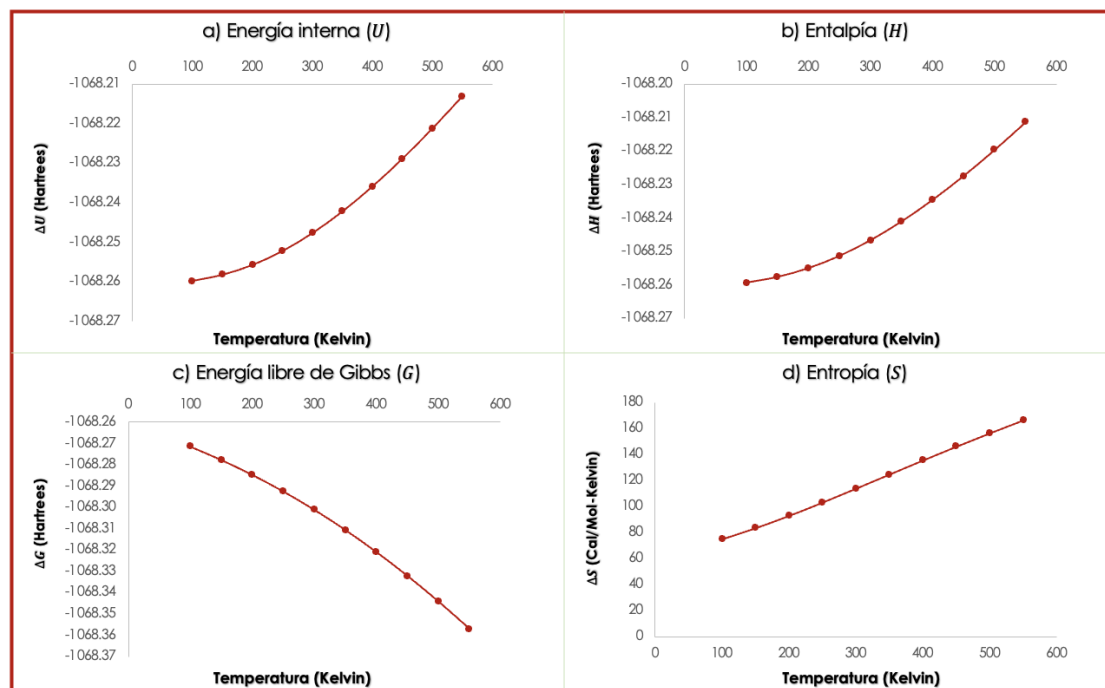


Figura 3.9: Análisis de propiedades termoquímicas para el complejo BNF_{pris} - CO.

En este mismo contexto, se analizaron las propiedades en el complejo BNNT_{pris} - H₂S, las cuales se muestran en la **Figura 3.10**. Aquí, se observa un incremento progresivo en la energía interna a medida que la temperatura aumenta. Este comportamiento es atribuible a la contribución térmica de los movimientos moleculares (traslacionales, rotacionales y vibracionales), siendo los últimos los que más influyen a temperaturas elevadas debido a la activación de modos de vibración de baja frecuencia. Este aumento en U indica que el sistema absorbe más energía térmica al elevar la temperatura, lo cual es típico en procesos donde existe cierta reorganización estructural o activación dinámica. En la **Figura 3.10: b**, la tendencia creciente en la entalpía también es esperada, ya que H incluye tanto la energía interna como la corrección por presión-volumen. A nivel molecular (fase gas ideal), esta corrección es pequeña pero suficiente para reflejar un incremento suave. Esta tendencia sugiere que el sistema requiere mayor cantidad de energía total para mantenerse conforme se incrementa la temperatura, lo cual es característico en procesos endotérmicos. Contrario a U y H , la energía libre de Gibbs muestra una tendencia decreciente con el aumento de temperatura. Este comportamiento se explica por la ecuación $G = H - TS$, donde el término de la entropía cobra mayor peso a altas temperaturas. Un valor de G más negativo implica que la formación del

complejo es cada vez más espontánea conforme se eleva la temperatura, favoreciendo el proceso de adsorción del H_2S sobre $BNNT_{pris}$. Por otro lado, la entropía del sistema aumenta de forma casi lineal con la temperatura, lo que indica una mayor desorganización o número de microestados accesibles. Esto es consistente con la incorporación de grados de libertad vibracionales y la posible reorganización estructural del sistema al interactuar con la molécula de H_2S . El comportamiento conjunto de estas propiedades sugiere que el proceso de adsorción del ácido sulfhídrico es termodinámicamente favorable a temperaturas elevadas.

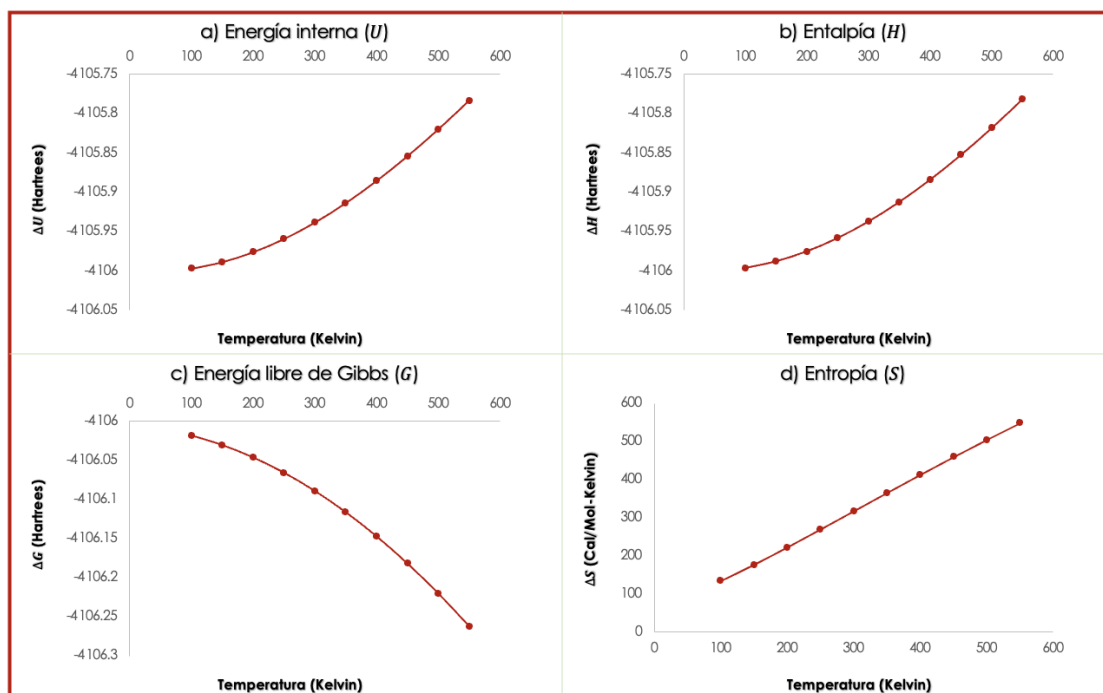


Figura 3.10: Análisis de propiedades termoquímicas para el complejo $BNNT_{pris} - H_2S$.

Por último, en la **Figura 3.11** se muestra el cambio en las propiedades termoquímicas del complejo $BNNH_{pris} - SO_2$ a medida que se incrementa la temperatura. En la **Figura 3.11: a**, la curva muestra un incremento constante de la energía interna conforme aumenta la temperatura. Este comportamiento refleja la absorción de energía térmica por parte del sistema debido a la activación de grados de libertad, específicamente las vibraciones de baja frecuencia, que son las más sensibles al cambio de temperatura. Asimismo, la entalpía (**Figura 3.11: b**) del complejo sigue una tendencia creciente con la temperatura, misma tendencia que presentan los complejos del fullereno y nanotubo. Este patrón es característico de procesos endotérmicos, donde se requiere aporte energético para mantener la interacción adsorbato–superficie. Aunque H se vuelve menos negativa al

aumentar la temperatura, se mantiene por debajo del nivel cero, lo que indica que la formación del complejo es todavía energéticamente favorable. Sin embargo, la energía libre de Gibbs disminuye progresivamente conforme se incrementa la temperatura, volviéndose más negativa (**Figura 3.11: c**). Esta es una tendencia clave, ya que indica que la espontaneidad del proceso de adsorción mejora con el aumento de la temperatura. En términos termodinámicos, esto significa que el sistema gana comportamiento entrópico y se puede ver en el aumento lineal de la gráfica, a medida que aumenta la temperatura el sistema incrementa su desorden o número de microestados accesibles (**Figura 3.11: d**). Este aumento puede relacionarse con la reorganización electrónica y estructural inducida por la interacción del SO_2 con la superficie prístina.

En este caso, los complejos presentan propiedades termodinámicamente favorables, particularmente porque al aumentar la temperatura tanto la energía interna como la entalpía incrementan, sugiriendo un comportamiento de procesos endotérmicos. Sin embargo, la disminución de la energía libre de Gibbs revela que el proceso se vuelve más espontáneo con el cambio de temperatura. Esto implica que el término entrópico domina la respuesta global del sistema, lo cual es típico de procesos de adsorción física.

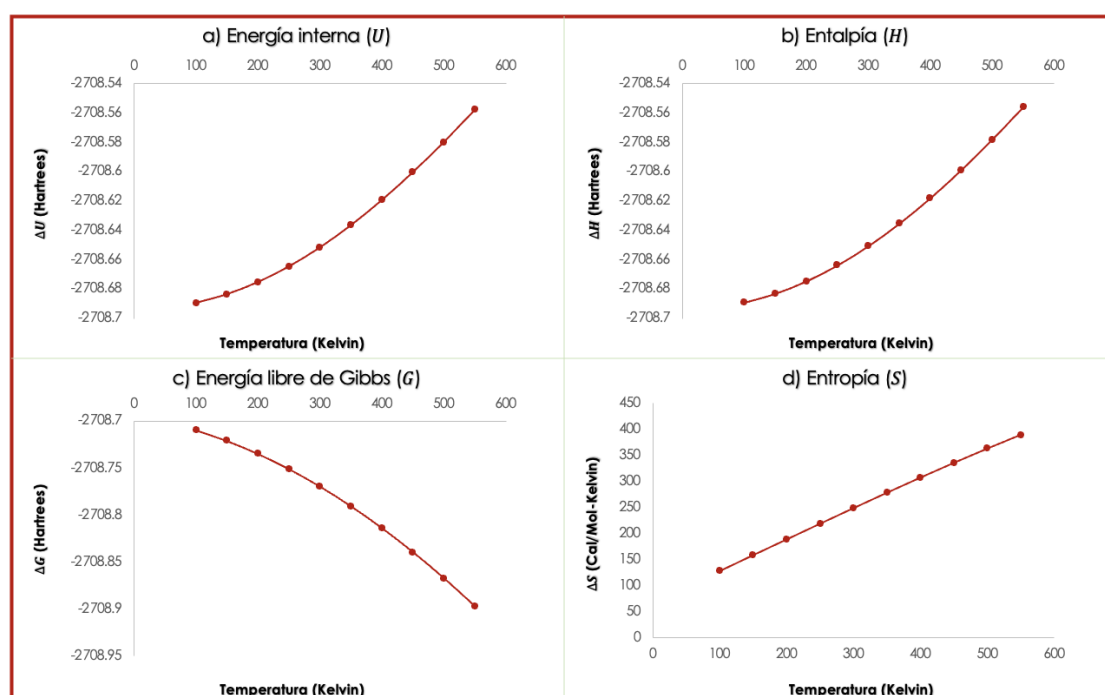


Figura 3.11: Análisis de propiedades termoquímicas para el complejo BNNH_{prístina} - SO₂.

3.1.4. Conclusiones

- La interacción de los gases CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂ sobre las nanoestructuras prístinas de nitruro de boro (BNF_{prís}, BNNT_{prís} y BNNH_{prís}) fue estudiada mediante simulaciones basadas en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). De los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:
- El clúster BNF_{prís} presentó una alta capacidad de quimisorción hacia las moléculas de CO, H₂S y SO₂, con energías de interacción de -0.43 eV, -0.42 eV y -1.26 eV, respectivamente. Estas interacciones químicas están respaldadas por la formación de enlaces covalentes B–C (1.6 Å), B–S (2.7 Å), O–B (1.3 Å) y S–N (1.7 Å), confirmados mediante el análisis con la Teoría de Bader, la cual mostró valores característicos de la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace (BCPs), validando así la naturaleza química de estas interacciones. En contraste, las interacciones del CO₂ y N₂O con este sistema se dieron únicamente por fisorción.
- El sistema BNNT_{prís} mostró capacidad para quimisorber el N₂O con una energía de interacción de -0.73 eV. La Teoría de Bader confirmó la naturaleza covalente de las interacciones B–N y N–H con distancias de 1.4 y 1.0 Å, respectivamente.
- El sistema BNNH_{prís} evidenció únicamente interacciones de tipo fisorción con todos los gases analizados.
- El análisis comparativo entre los diferentes métodos reveló que los más adecuados para describir las propiedades electrónicas y de interacción de los complejos, son el PBE, PBE0 y B3LYP, ya que el funcional ω B97XD tiende a sobreestimar tanto las energías de interacción como el Gap_{LH}.
- Finalmente, el análisis estructural y las propiedades electrónicas confirman el potencial de estas nanoestructuras prístinas de nitruro de boro para aplicaciones en sensado, captura y almacenamiento de gases, especialmente en aquellos casos donde se observó quimisorción, dado que se encontraron cambios significativos en parámetros como el Gap |HOMO-LUMO|, el Potencial Químico y el Momento Dipolar.
- El análisis termoquímico realizado para los complejos BNF_{prís}-CO, BNNT_{prís}-H₂S y BNNH_{prís}-SO₂, reveló que a medida que la temperatura aumenta en el intervalo de 100 a 550 K, se

observa de forma consistente en los tres sistemas, que el aumento de temperatura no compromete la estabilidad de los complejos, sino que incluso puede favorecer su formación en condiciones térmicas más exigentes. La temperatura actúa como un factor termodinámico que favorece la estabilidad, formación y espontaneidad de los complejos nanoestructura - gas, con implicaciones positivas para el diseño de sistemas de captura, sensado o almacenamiento de gases en condiciones variables.

3.2. Sistemas con enlaces homonucleares

3.2.1. Análisis estructural y de interacción

La interacción de los gases CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂ sobre las nanoestructuras modificadas (fullereno, nanotubo y nanohoja) con enlaces homonucleares de tipo B-B y N-N fue analizada mediante cálculos de estructura electrónica con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p). Los conformeros fueron estudiados con carga cero (Q=0) y multiplicidad 1 (M=1). El análisis se llevó a cabo sobre seis nanoestructuras, dos fullerenos, el BNF-18hm, que está compuesto por 9 enlaces de tipo B-B y 9 enlaces de tipo N-N y el BNF-16hm, que consta de 8 enlaces B-B y 8 enlaces N-N. Del mismo modo, se usaron dos nanotubos, en el BNNT-rb una cadena de átomos de nitrógeno fue reemplazada por átomos de boro para formar enlaces homonucleares B-B y en el BNNT-rn, una cadena de átomos de boro fue reemplazada por átomos de nitrógeno para formar enlaces N-N. La modificación de las nanohojas es de la misma forma, en la BNNH-rb una cadena de átomos de nitrógeno se reemplazó por una de boros y en BNNH-rn, la cadena de átomos de boro se cambió por átomos de nitrógeno (ver **Figura 2.3**). La elección de estas estructuras fue para analizar el impacto de los enlaces homonucleares sobre la adsorción/interacción de los gases. Se sabe que la modificación estructural en un material puede mejorar sus propiedades químicas y electrónicas, así como su potencialidad para aplicarse en campos de sensado, captura e incluso en la degradación de moléculas. [136] En este contexto, en la **Figura 3.12** se presenta el análisis de las interacciones del monóxido de carbono (CO) sobre las nanoestructuras de nitruro de boro con enlaces homonucleares. En primer lugar, se puede observar que el valor más alto para la energía de adsorción se encontró en el complejo BNF-16hm con -3.53 eV, el cual está asociado al enlace entre el átomo de B y el de C con 1.49 Å de distancia, la transferencia de carga electrónica de -0.140 |e| se dio de la molécula del gas al fullereno. Asimismo, para confirmar la naturaleza del enlace B-C, se realizó un análisis de los puntos críticos de enlace (BCP) mediante la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) de Bader. A partir de este estudio, se determinó que la densidad electrónica en el punto crítico del enlace B-C es de 0.162 |e|/Br³. Este valor indica una concentración significativa de densidad electrónica en la región del enlace, lo que es característico de interacciones covalentes. Estos resultados refuerzan la idea de que el enlace B-C no es puramente iónico, ni de interacción débil, sino que implica un compartimiento significativo de carga electrónica entre los átomos involucrados. También, sugiere que el enlace B-C es suficientemente fuerte como para mantener

la estabilidad estructural del material, lo que asegura que puede ser sensible a la interacción con analitos específicos. En este sentido, el diseño de materiales para sensado debe considerar no solo la estabilidad del enlace, sino también su capacidad de respuesta ante estos estímulos para poder asegurar su desempeño en aplicaciones como detección química o biosensado. [137] Enseguida, se puede ver que la conformación BNNH-rb - CO es la que presentó la segunda energía más negativa, su valor es de -3.30 eV. Esta energía está ligada a la quimisorción dada por la formación del enlace B-C con 1.44 Å de separación, la cual se encuentra sobre la modificación de la nano-hoja. De acuerdo a la QTAIM, usada para caracterizar las interacciones intermoleculares o en su caso para medir la fuerza de la interacción, se encontró una concentración de densidad electrónica en el enlace B-C de $0.170 |e|/\text{Br}^3$, lo que indica que este enlace es de tipo covalente y se está formando una interacción fuerte. [123] La formación de este enlace asegura la detección selectiva del gas, ya que la interacción modifica de manera significativa las propiedades electrónicas del material, como el GapLH. Estos cambios pueden medirse y traducirse en señales eléctricas, lo que convierte a la nanoestructura en un material altamente sensible y específico para el monóxido de carbono, reduciendo la interferencia de otras moléculas. La quimisorción, al implicar una transferencia parcial de carga y una redistribución electrónica, refuerza esta capacidad, garantizando que el sensor responda de forma clara en entornos donde esté presente el CO. [138] Desde esta misma perspectiva, la nanoestructura BNF-18hm se posiciona como la tercera con mayor afinidad hacia el monóxido de carbono, mostrando una interacción del tipo quimisorción, evidenciada por la formación de un enlace entre el átomo de boro (B) de la superficie y el átomo de carbono (C) del CO. Esta unión se da a una distancia de 1.47 Å y con una energía de adsorción de -2.26 eV, lo cual indica una interacción suficientemente fuerte como para garantizar estabilidad, pero sin comprometer la posibilidad de desorción controlada, característica deseable para sistemas reutilizables. El análisis de la transferencia de carga muestra un valor de $-0.144 |e|$, lo que indica un flujo neto de electrones desde la molécula del CO hacia la nanoestructura, contribuyendo a una redistribución significativa en la densidad electrónica. Este comportamiento sugiere una modificación del entorno electrónico local, lo cual es fundamental para el diseño de sensores, ya que pequeños cambios en la concentración de CO en el ambiente pueden traducirse en variaciones medibles de las propiedades electrónicas del material. Para complementar, el análisis con la Teoría de Bader reveló una densidad electrónica en el punto de enlace B-C de $0.169 |e|/\text{Br}^3$, confirmando la naturaleza covalente de la interacción. Este tipo de enlace no solo refuerza la estabilidad del siste-

ma, sino que también respalda su potencial en aplicaciones de captura selectiva, al asegurar una retención eficiente de la molécula objetivo. Estas características estructurales y electrónicas del sistema BNF-18hm lo convierten en un candidato promisorio tanto para la detección precisa, así como en la captura controlada de monóxido de carbono, con posibles aplicaciones en dispositivos de monitoreo ambiental o sistemas de purificación de aire. En la siguiente posición, está el BNNT-rb, donde la interacción entre la molécula de monóxido de carbono (CO) y la nanoestructura sigue una tendencia consistente con los complejos previamente analizados. La adsorción del gas ocurre mediante un proceso de quimisorción, con una energía de adsorción de -1.93 eV, lo que indica una interacción moderadamente fuerte y estable. Esta adsorción está mediada por la formación de un enlace covalente entre un átomo de boro (B) del nanotubo y el átomo de carbono (C) del CO, con una distancia de unión de 1.46 Å, lo cual está dentro de los valores típicos para este tipo de interacciones covalentes superficiales. El análisis de la transferencia de carga revela un flujo neto de $-0.140 |e|$ desde la molécula de CO hacia el BNNT-rb, lo que evidencia una redistribución electrónica sustancial inducida por la adsorción. Este fenómeno es crucial tanto para la reactividad del sistema como para sus posibles aplicaciones en tecnologías de detección, ya que la variación en la densidad de carga puede traducirse en una modificación de las propiedades electrónicas del nanotubo. Adicionalmente, la densidad electrónica en el punto crítico del enlace B-C, determinada mediante análisis QTAIM, tiene un valor de $0.162 |e|/\text{Br}^3$, lo cual confirma la naturaleza covalente de la interacción y respalda la estabilidad del complejo formado. Este tipo de enlace implica una interacción suficientemente fuerte como para permitir captura efectiva del CO. Las características observadas en el sistema BNNT-rb no solo corroboran su afinidad estructural y electrónica hacia el CO, sino que también destacan su potencial como plataforma funcional en sensores químicos y tecnologías de remediación ambiental, donde el diseño de materiales con gran afinidad para la detección o retención de gases tóxicos como el monóxido de carbono es crucial. Por otro lado, tenemos los complejos que involucran a las nanoestructuras BNNT-rn y BNNH-rn, las cuales están modificadas con enlaces homonucleares de tipo N-N. En la Figura se observa que estos dos sistemas exhiben una afinidad significativamente menor hacia la molécula de monóxido de carbono, que se ve reflejada en las energías de adsorción de -0.18 eV y -0.21 eV, respectivamente. Estos valores se encuentran dentro de los valores típicos de la fisisorción, donde las interacciones entre la molécula y la superficie son débiles y están dominadas por fuerzas de van der Waals, en lugar de enlaces covalentes. Esta interpretación es respaldada por la distancia de adsorción de 2.74 Å en

ambos casos, un valor superior a los observados en sistemas donde ocurre quimisorción, lo cual indica que no se ha formado ningún enlace químico directo entre el CO y los átomos superficiales. Adicionalmente, el Análisis de Interacciones no Covalentes (NCI) confirma que la naturaleza de las fuerzas involucradas es de tipo atractiva débil, típica de interacciones dispersivas. Estas nanoestructuras serían muy útiles en sistemas donde se busca adsorción reversible, pero con menor sensibilidad, es decir, aplicados a la detección rápida pero no necesariamente permanente. En general, los sistemas BNF-18hm, BNF-16hm, BNNT-rb y BNNH-rb mostraron mayor potencial para sensores selectivos y sistemas de captura de CO de alta eficiencia. Esto asegura que la formación de enlaces homonucleares de tipo B-B en las nanoestructuras de nitruro de boro confiere propiedades electrónicas únicas provocando una buena respuesta de sensado y selectividad frente al monóxido de carbono.

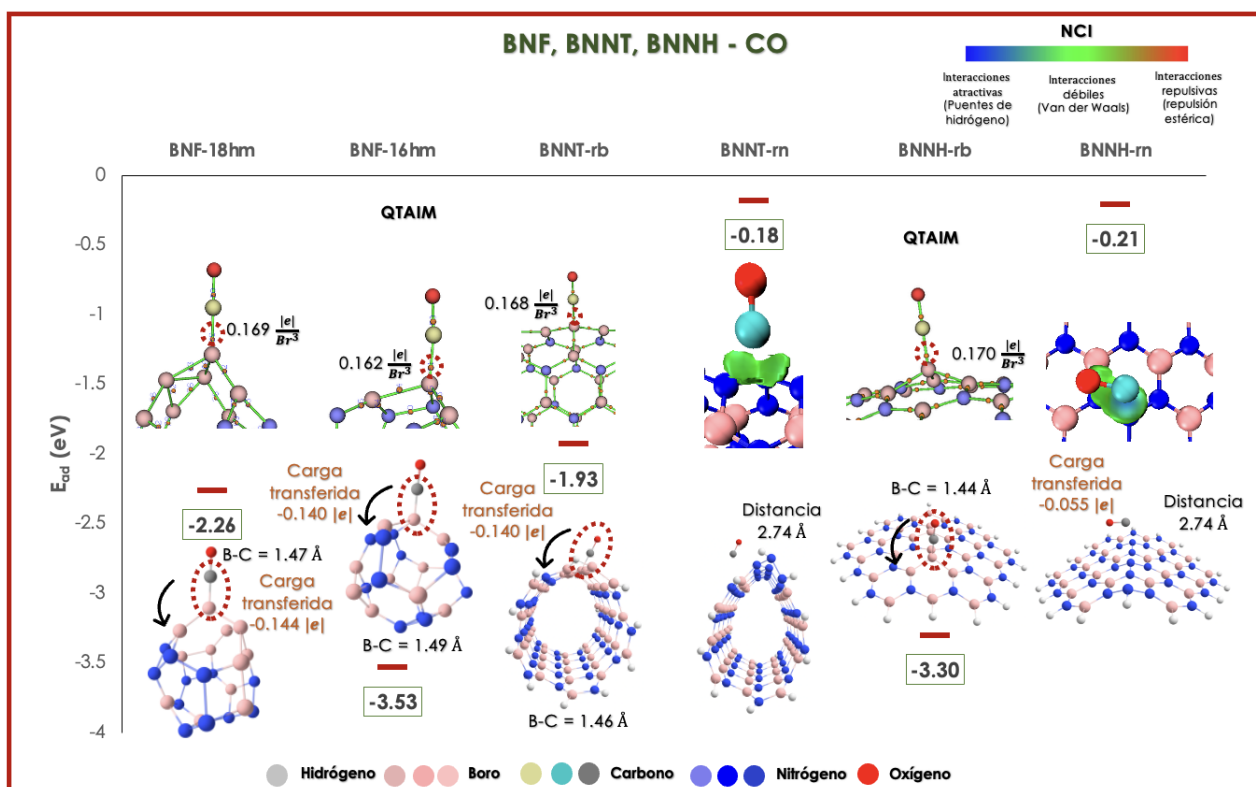


Figura 3.12: Interacción de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - CO. Geometrías optimizadas mediante DFT con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).

En el caso del dióxido de carbono (CO_2), considerado como uno de los principales Gases de Efecto Invernadero (GEI) directos, con un impacto significativo en el calentamiento global y el cambio

climático. Debido al incremento sostenido de sus concentraciones atmosféricas en las últimas décadas, se ha vuelto crucial el desarrollo de nuevos materiales funcionales que permitan su detección eficiente (sensado) o su captura selectiva. En este contexto, las nanoestructuras basadas en nitruro de boro (BN) han emergido como candidatas prometedoras, gracias a su alta estabilidad química, propiedades electrónicas ajustables y amplia versatilidad estructural. En particular, este trabajo se enfoca en el estudio de la interacción del CO₂ con nanoestructuras de nitruro de boro modificadas mediante enlaces homonucleares B–B y N–N, para evaluar cómo estas modificaciones estructurales mejoran la afinidad del material hacia esta molécula. Las distintas conformaciones resultantes de la adsorción del CO₂ en estos sistemas se presentan en la **Figura 3.13**, donde se analizan parámetros clave como la energía de adsorción, geometría de enlace, transferencia de carga y la naturaleza de las interacciones intermoleculares mediante herramientas como QTAIM y NCI. Este enfoque permite una evaluación profunda del potencial de estas nanoestructuras modificadas como materiales para tecnologías de captura o sensado de CO₂, tanto en aplicaciones medioambientales como industriales. En la **Figura 3.13** se presenta un resultado particularmente interesante, la disociación parcial de la molécula de dióxido de carbono (CO₂) inducida por la nanoestructura BNF-18hm. Esta observación sugiere una actividad química notable del sistema, capaz no solo de adsorber el CO₂, sino de inducir su ruptura en condiciones simuladas. Específicamente, la geometría optimizada muestra que el CO₂ se fragmentó en una molécula de monóxido de carbono (CO) y un átomo de oxígeno (O), el cual fue capturado completamente por el fullereno mediante la formación de dos enlaces covalentes B–O, con distancias de 1.39 Å, indicando una fuerte afinidad entre el oxígeno disociado y los sitios activos de la nanoestructura. Simultáneamente, la molécula de CO generada por la disociación también fue químicamente adsorbida por el fullereno, mediante la formación de un enlace covalente B–C con una distancia de 1.45 Å, lo cual refuerza la idea de que esta nanoestructura presenta múltiples sitios activos con capacidad para estabilizar diferentes especies. La energía de adsorción total de -2.33 eV sugiere que el sistema es energéticamente estable tras la disociación, lo que es un indicador clave del potencial del material para aplicaciones en catálisis heterogénea del dióxido de carbono. El análisis de la Teoría de Bader (QTAIM) confirma la naturaleza covalente de las interacciones, con densidades electrónicas en los puntos críticos de enlace de 0.172 |e|/Br³ para B–C y 0.196 / 0.186 |e|/Br³ para los enlaces B–O, valores característicos de interacciones químicas fuertes. Sin embargo, el valor de transferencia de carga neta de -0.058 |e|, proveniente de la superficie hacia la molécula, es relativamente bajo. Esto

implica que, a pesar de la formación de enlaces covalentes, no hay una redistribución electrónica significativa en términos globales, lo que puede deberse a un compensamiento local de carga por los diferentes fragmentos del CO₂ adsorbidos. Estos resultados no solo demuestran la alta reactividad de la superficie del BNF-18hm atribuida a los enlaces homonucleares, sino que también abren la posibilidad de emplear esta nanoestructura en tecnologías avanzadas de conversión de CO₂. Además, su capacidad para capturar oxígeno de forma estable podría ser explotada en contextos donde se requiere remoción selectiva de especies oxigenadas. [139] Posteriormente, el análisis estructural del complejo BNNT-rb – CO₂ revela un comportamiento notable en términos de captura química del gas, la cual está evidenciada por una quimisorción efectiva sobre la superficie de la nanoestructura. La geometría optimizada muestra la formación de dos enlaces covalentes: uno de tipo B-O con una distancia de 1.49 Å, y otro de tipo B-C con una separación de 1.62 Å. Estas distancias se encuentran dentro del intervalo típico de enlaces covalentes moderadamente fuertes, lo que indica una interacción química real entre el CO₂ y los sitios activos del nanotubo modificado. La energía de adsorción de -0.91 eV se sitúa claramente dentro del intervalo de la quimisorción, aunque menos intensa que en el sistema altamente reactivo BNF-18hm. Además, el movimiento de carga de -0.276 |e| que se dio del nanotubo a la molécula del gas es muy interesante, ya que sugiere una buena estabilidad en la adsorción debido a que hay una redistribución de carga en el sistema para llegar a esa estabilización. El análisis topológico de la densidad electrónica mediante QTAIM (Teoría de átomos en moléculas de Bader) respalda firmemente la naturaleza covalente de las interacciones. Las concentraciones de densidad electrónica en los puntos críticos de enlace son de 0.151 |e|/Br³ para el enlace B–O y 0.161 |e|/Br³ para el enlace B–C, valores que se alinean con interacciones covalentes de intensidad moderada.

Otro de los sistemas con comportamiento favorable para aplicaciones de captura química de CO₂ es la nanohoja BNNH-rb, la cual ha sido modificada con una cadena de átomos de boro, como se mencionó previamente. Esta modificación estructural, basada en enlaces homonucleares B–B, ha demostrado ser clave para incrementar la reactividad superficial de las nanoestructuras, facilitando procesos como la degradación, captura selectiva y sensado de estos gases. La presencia de estos enlaces introduce sitios electrónicos activos que promueven una interacción más fuerte con moléculas como el CO₂. El análisis estructural del complejo BNNH-rb – CO₂ revela una adsorción de tipo química, con una energía de adsorción de -0.89 eV, lo que confirma que el gas no solo se une a la superficie, sino que lo hace mediante la formación de un enlace covalente B–C. Este en-

lace se forma específicamente sobre la cadena modificada con boros, con una distancia de 1.71 Å, una longitud que, aunque ligeramente mayor que otros enlaces B–C observados en sistemas anteriores, sigue siendo indicativa de una interacción covalente efectiva y estable. Desde el punto de vista topológico, la concentración de densidad en el punto crítico del enlace B–C es de $0.117 |e|/\text{Br}^3$, lo que confirma la naturaleza covalente de la interacción. Esta densidad sugiere una unión química relativamente débil en comparación con otros complejos analizados, pero es suficiente para considerar que el sistema es funcional en procesos de sensado y captura química del gas. En trabajos previos se ha investigado la adsorción de nucleobases del ADN en nanohojas de nitruro de boro con enlaces homonucleares B–B y N–N. El estudio reveló que estos enlaces coadyuvan a la creación de sitios más reactivos, facilitando la adsorción química de las nucleobases, lo que sugiere un comportamiento similar en la captura del CO_2 . [140]

En este mismo proceso, los sistemas BNNT-rn y BNNH-rn mostraron capacidad para fisisorber el CO_2 , las energías de adsorción mostradas van de -0.29 eV a -0.33 eV. Las distancias más cercanas de la molécula del gas a las superficies son de 2.8 Å para la superficie del nanotubo y 2.7 Å para la nanohoja. Es muy notorio que los enlaces homonucleares N–N no tienen la misma afinidad a moléculas de los gases, ya que en la adsorción del CO, se encontró la misma tendencia que en este caso. El análisis de Interacciones no Covalentes muestra que efectivamente solo se están dando interacciones atractivas débiles, como las fuerzas de Van der Waals. Sin embargo, esto no quiere decir que no funcionen como sensores de este gas, solo que la sensibilidad hacia estos gases es más pequeña comparada con los sistemas con enlaces B–B, que evidenciaron interacciones más fuertes. Finalmente, en el sistema BNF-16hm se encontró algo muy particular, en este caso el CO_2 no presentó interacción directa con la superficie del fullereno, sin embargo, mostró una energía de adsorción de aproximadamente -2.00 eV, la inspección estructural revela una separación significativa entre la molécula del gas y la superficie de la nanoestructura, sin evidencia de formación de enlaces covalentes. La distancia más corta entre el CO_2 y la nanoestructura es de 3.0 Å, lo cual descarta la posibilidad de una interacción química significativa y se puede comprobar con el análisis del NCI, ya que el color verde de la isosuperficie revela que solo se está dando una interacción atractiva débil. Este comportamiento sugiere que el valor energético reportado no corresponde a un proceso real de adsorción, ya que el análisis comparativo de la geometría inicial y final del sistema muestra una ruptura parcial de uno de los anillos de la nanoestructura durante la optimización. Este colapso pudo haber generado una relajación estructural importante, reduciendo la

energía total del sistema y provocando una falsa lectura de adsorción. Estudios respaldan que una energía de adsorción negativa significativa puede deberse a deformaciones estructurales internas del adsorbente. Por ejemplo, investigaciones han demostrado que la adsorción y condensación de gases pueden causar deformaciones elásticas en materiales porosos, afectando la energía total del sistema. [141] En este caso, la energía de adsorción no puede considerarse como producto de una interacción real con el gas, sino más bien como una consecuencia de cambios estructurales internos en la nanoestructura, posiblemente inducidos por algún tipo de perturbación.

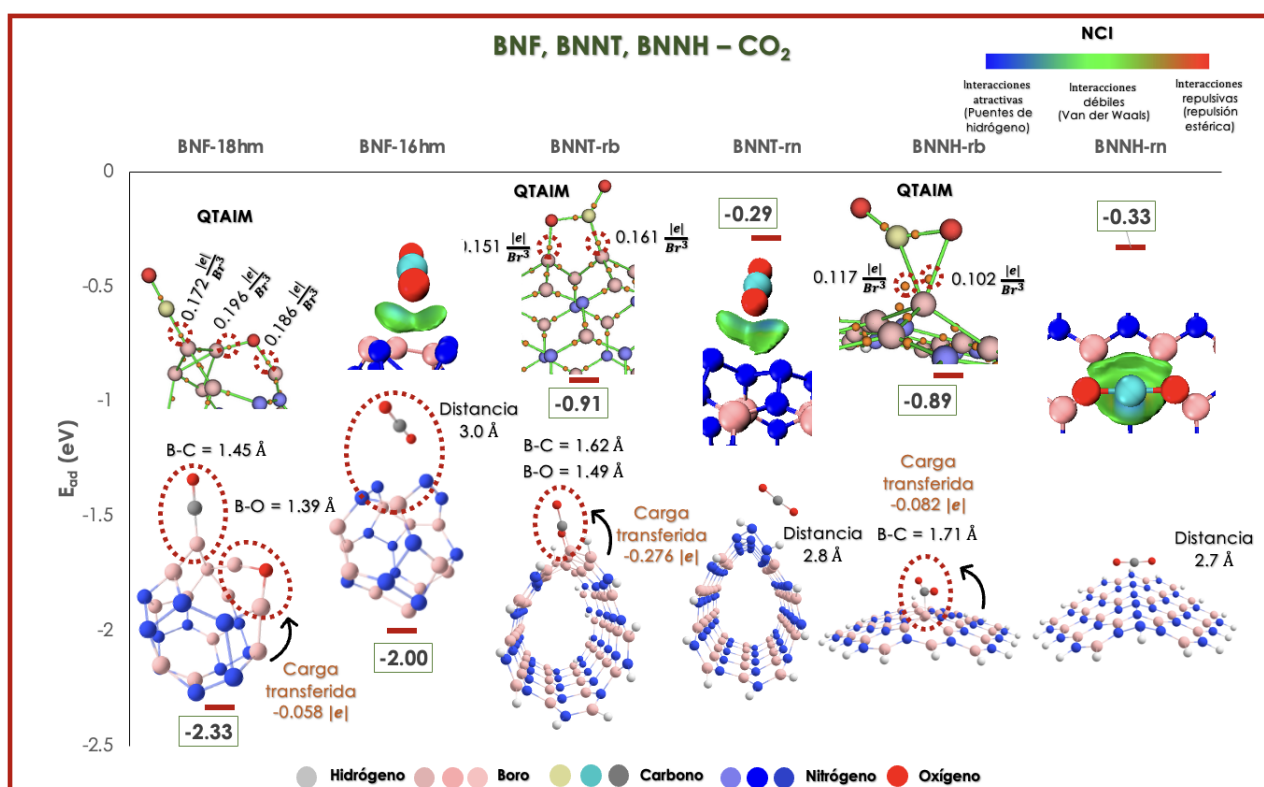


Figura 3.13: Interacción de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - CO₂. Geometrías optimizadas mediante DFT con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).

La contaminación atmosférica es consecuencia de la acumulación de diversos compuestos gaseosos, entre los cuales los gases de efecto invernadero son los más estudiados por su impacto global. Sin embargo, otros contaminantes menos abordados, como el ácido sulfhídrico (H₂S), también representan una amenaza ambiental significativa. [142] Debido a su reactividad y su capacidad para formar enlaces con ciertos materiales, el H₂S se convierte en un candidato relevante para estudios de su captura selectiva. En este contexto, el presente trabajo también incluye el análisis

sis de la interacción del H₂S con las diferentes nanoestructuras de nitruro de boro modificadas mediante enlaces homonucleares B–B y N–N. Las configuraciones estructurales de estos sistemas se ilustran en la **Figura 3.14**, donde se evidencian las interacciones para su potencial de dichas superficies como materiales sensibles o captadores de este gas contaminante. A partir del análisis realizado, se identificó que los sistemas BNF-16hm, BNNH-rn, BNF-18hm y BNNT-rn, en ese orden, presentan la mayor afinidad para la captura del ácido sulfhídrico (H₂S). En particular, la nanoestructura BNF-16hm mostró el comportamiento más destacado, al exhibir la energía de adsorción más negativa con un valor de -2.71 eV. Este resultado sugiere un proceso de quimisorción altamente favorable, asociado a la formación de un enlace covalente entre el átomo de azufre (S) del H₂S y un átomo de boro (B) presente en la superficie del fullereno modificado. La distancia de enlace B-S de 1.92 Å respalda la proximidad efectiva entre ambas especies. En este sistema hubo un gran movimiento de carga electrónica de la molécula del H₂S hacia la superficie de la nanoestructura con valor de -0.368 |e|. La caracterización electrónica mediante la Teoría de Bader corroboró la naturaleza covalente de esta interacción, al evidenciar una concentración de densidad electrónica de 0.104 |e|/Br³ en la región del enlace. Este valor, aunque moderado en comparación con enlaces covalentes clásicos, es representativo de una interacción suficientemente fuerte como para garantizar estabilidad estructural y eficacia en procesos de captura de gases contaminantes. Este tipo de interacción sugiere que el sistema BNF-16hm podría ser un material prometedor en aplicaciones de remediación ambiental o sensores selectivos para H₂S. A continuación, se posiciona el sistema BNNH-rb, el cual presentó una energía de adsorción de -1.65 eV. Este valor confirma que la interacción entre la nanoestructura y la molécula de H₂S corresponde a un proceso de quimisorción. La adsorción se produce mediante la formación de un enlace covalente entre el átomo de azufre (S) del gas y uno de los átomos de boro (B) localizados en la cadena modificada de la nanohoja, evidenciando la alta reactividad de dicha región. Además, el análisis de la transferencia de carga indica un flujo significativo de -0.345 |e| desde la molécula de H₂S hacia la superficie del material, lo que sugiere una notable redistribución electrónica que favorece la estabilización del complejo adsorbato–adsorbente. La naturaleza covalente de la interacción se corroboró mediante el análisis de la concentración de densidad electrónica en el punto crítico del enlace B–S, que alcanzó un valor de 0.103 |e|/Br³, coincidiendo con el valor determinado para el sistema BNF-16hm. Esta similitud refuerza la hipótesis de que ambos sistemas presentan un tipo de interacción química robusta, aunque con distintos valores de transferencia de carga, lo que

indica que ambos tipos de nanoestructuras tienen buena eficiencia para aplicaciones de captura selectiva de H₂S. [143] Luego se encuentran los sistemas BNF-18hm y BNNT-rb, con energías de -1.10 eV y -0.60 eV. En ambos casos, la interacción se dio a través del enlace B-S con 1.90 Å y 1.92 Å de separación, respectivamente. En los dos complejos la transferencia de carga se dio de la molécula del gas a la nanoestructura, para el fullereno fue de -0.405 |e| y para el nanotubo de -0.363 |e|, indicando una buena estabilidad electrónica. De acuerdo al análisis AIM, se evidenció que el enlace del BNF-18hm tiene una mayor concentración de densidad con un valor de 0.105 |e|/Br³, a diferencia del valor del sistema BNNT-rb, ya que presentó un valor de 0.99 |e|/Br³. En general, estos cuatro sistemas evidencian que la modificación en los materiales si mejoran las propiedades de adsorción, principalmente porque los enlaces homonucleares B-B muestran más afinidad a las moléculas. Así como este análisis, hay estudios que respaldan la idea de que realizar cualquier tipo de modificación en las nanoestructuras de nitruro de boro, ya sea con dopaje, funcionalización o introducción de enlaces homonucleares, mejorara significativamente la capacidad de adsorción del material. [144, 145] Por otro lado, en los complejos BNNT-rn, BNNH-rn - H₂S se observó un comportamiento distinto que resalta la posible selectividad de estas nanoestructuras hacia el tipo de adsorbato. Es decir, estas superficies parecen responder de forma específica dependiendo de la molécula que interactúe con ellas. Mientras que en casos anteriores las estructuras enriquecidas con enlaces homonucleares N-N no presentaron buena afinidad hacia los gases como CO y CO₂, con el H₂S sí se evidencian interacciones más fuertes y dirigidas. El análisis de Interacciones No Covalentes (NCI) mostró isosuperficies de color azul entre los átomos N-H, lo que indica la formación de puentes de hidrógeno y sugiere una interacción atractiva significativa, aunque en el régimen de la fisisorción. Este hallazgo es importante porque los puentes de hidrógeno comparados con enlaces covalentes, pueden generar estabilidad adicional en complejos moleculares, especialmente en aplicaciones como la detección de gases. Las energías de adsorción obtenidas fueron de -0.35 eV y -0.42 eV, lo que confirma que el proceso de fisisorción. Sin embargo, ambos sistemas muestran una transferencia de carga de -0.108 |e|, un valor que no se puede despreciar. Este flujo de carga sugiere que, a pesar de que la interacción es física, existe una cierta polarización del sistema, posiblemente inducida por la diferencia de electronegatividad entre el gas y la superficie. En este caso, el H₂S estaría aceptando carga de la nanoestructura, lo que puede ser un factor clave en la respuesta electrónica del material ante la presencia del gas. Este comportamiento particular indica que las nanoestructuras con enlaces N-N, a pesar de no ser altamente

reactivas, pueden ser funcionales para la detección de H₂S, abriendo la posibilidad de utilizarlas en aplicaciones de sensado ambiental como sensores químicos hacia gases sulfurosos.

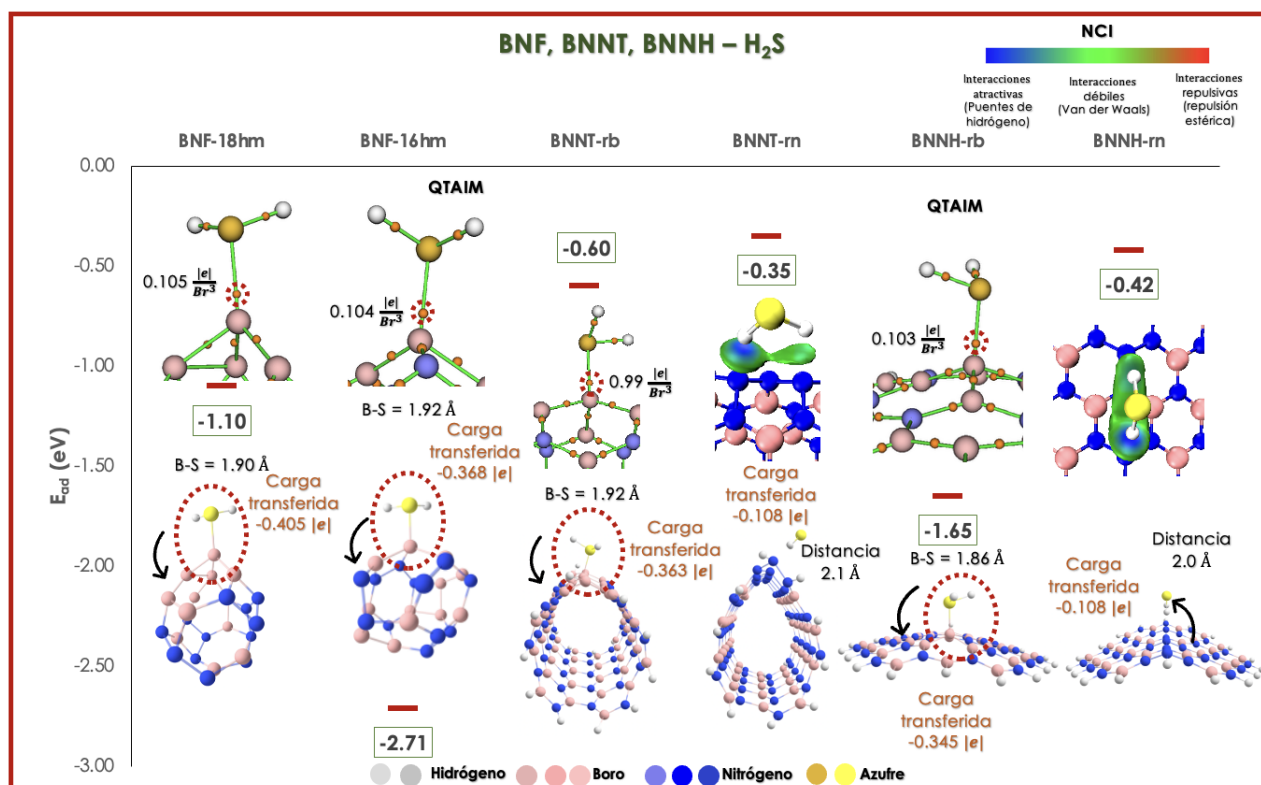


Figura 3.14: Interacción de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - H₂S. Geometrías optimizadas mediante DFT con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).

En el mismo contexto de la contaminación ambiental, el óxido nitroso (N₂O) se clasifica como uno de los gases de efecto invernadero más potentes y persistentes en la atmósfera. Su capacidad de retención térmica es aproximadamente 300 veces mayor que la del dióxido de carbono (CO₂) en un periodo de 100 años, lo que lo convierte en un contribuyente significativo al calentamiento global. Además, el N₂O tiene una vida atmosférica de más de un siglo, lo que amplifica su impacto climático a largo plazo. Estas características hacen que su control y mitigación sean críticas en el diseño de nuevas tecnologías para la captura, almacenamiento o detección de este gas. Por ello, resulta fundamental explorar nuevas estrategias de remediación ambiental como son los materiales de nitruro de boro modificados con enlaces homonucleares. En la **Figura 3.15** se ilustran las conformaciones estructurales de los diferentes sistemas tras la interacción con el óxido nitroso (N₂O). Entre todos los casos analizados, los sistemas BNF-16hm, BNF-18hm y BNNT-rb mostraron

un comportamiento altamente prometedor para aplicaciones catalíticas, ya que no solo facilitaron la adsorción del gas, sino que también promovieron su degradación efectiva. Este proceso se evidenció con claridad mediante la ruptura de la molécula de N_2O , generando nitrógeno molecular (N_2), el cual fue liberado, y un átomo de oxígeno que quedó firmemente anclado a la superficie de las nanoestructuras con distancias de enlace entre 1.32 Å a 1.42 Å. [146] Las altas energías de adsorción, de -6.96 eV para BNF-16hm, -5.54 eV para BNF-18hm y -4.49 eV para BNNT-rb, indican no solo una interacción fuerte, sino una transformación química irreversible, esencial para su implementación en catálisis heterogénea. Estos valores están muy por encima de los típicos rangos de adsorción física reversible, lo cual refuerza el argumento de que el proceso es verdaderamente catalítico y no meramente de captura superficial. Además, la transferencia de carga en estos sistemas, con valores de -0.184 $|e|$, -0.112 $|e|$, y -0.139 $|e|$, respectivamente, demuestra una redistribución electrónica activa, característica fundamental en mecanismos catalíticos donde la superficie participa directamente en la ruptura y formación de enlaces. También, el análisis mediante la teoría QTAIM confirma la naturaleza covalente de las interacciones observadas. En particular, los valores de la concentración de densidad electrónica en los puntos críticos de enlace B–O se encuentran en un rango de 0.171 a 0.215 $|e|/Br^3$, lo cual respalda firmemente la existencia de enlaces covalentes fuertes entre la superficie y los átomos de oxígeno. En conjunto, estos resultados posicionan a las nanoestructuras de nitruro de boro modificadas como candidatos altamente funcionales para la degradación catalítica del N_2O , ofreciendo una estrategia efectiva para mitigar uno de los gases de efecto invernadero más peligrosos y persistentes. [147] Posteriormente, el complejo BNNH-rb - N_2O demostró un desempeño notable no solo en la degradación química del óxido nitroso, sino también en su captura y almacenamiento. A diferencia de los sistemas analizados previamente, esta nanoestructura facilitó la disociación completa del N_2O en sus componentes elementales: una molécula de nitrógeno molecular (N_2) y un átomo de oxígeno (O). Lo más relevante es que ambos fragmentos quedaron químicamente adheridos sobre la superficie modificada de la nanohoja a través de los sitios reactivos de boro presentes en la cadena B–B. Las nuevas uniones formadas presentan distancias interatómicas de 1.39 Å y 1.40 Å para los enlaces B–O, y 1.43 Å para el enlace B–N, lo que sugiere una fuerte interacción covalente. Esta hipótesis es respaldada por la elevada energía de adsorción de -6.10 eV, valor característico de una interacción química irreversible, y que indica la formación de un complejo muy estable. Desde el punto de vista electrónico, se evidenció una transferencia de carga significativa de la superficie de la nanohoja

hacia la molécula de gas, con un valor de $-0.142 |e|$, lo que refuerza el carácter reductor de la superficie. Finalmente, el análisis QTAIM mostró concentraciones de densidad electrónica de 0.181 y $0.185 |e|/\text{Br}^3$ en los enlaces B–O, y de $0.152 |e|/\text{Br}^3$ en el enlace B–N, confirmando la naturaleza covalente de las interacciones. Este comportamiento convierte al sistema BNNH-rb en un candidato prometedor para aplicaciones en catálisis heterogénea, específicamente en la degradación activa de óxidos de nitrógeno y al mismo tiempo en tecnologías de captura y almacenamiento de gases contaminantes. Por otro lado, los sistemas ricos en enlaces N–N mostraron un comportamiento característico de adsorción física, lo cual se ve reflejado en los valores de la energía de adsorción moderadamente bajos, de -0.25 eV y -0.29 eV. Estos datos se encuentran dentro del rango típicamente asociado a la fisorción, donde las interacciones no implican la formación de enlaces químicos fuertes, sino interacciones débiles de tipo no covalente. Además, las distancias más cortas observadas entre la molécula adsorbida y la superficie de las nanoestructuras están en el orden de los 3.0 \AA , lo cual refuerza esta interpretación. El análisis de las Interacciones No Covalentes (NCI) reveló la presencia predominante de fuerzas de Van der Waals, como se evidencia en las isosuperficies verdes de la figura, típicamente asociadas a interacciones de dispersión atractiva débil. Este tipo de comportamiento sugiere que, si bien estos sistemas no muestran una adsorción química fuerte, podrían ser útiles en aplicaciones de detección reversible, donde se desea una interacción no permanente con el gas objetivo. En conjunto, estos resultados permiten concluir que las nanoestructuras con enlaces B–B ofrecen una plataforma altamente reactiva para procesos de degradación catalítica del N_2O , mientras que las ricas en enlaces N–N pueden emplearse como materiales de almacenamiento temporal o sensores.

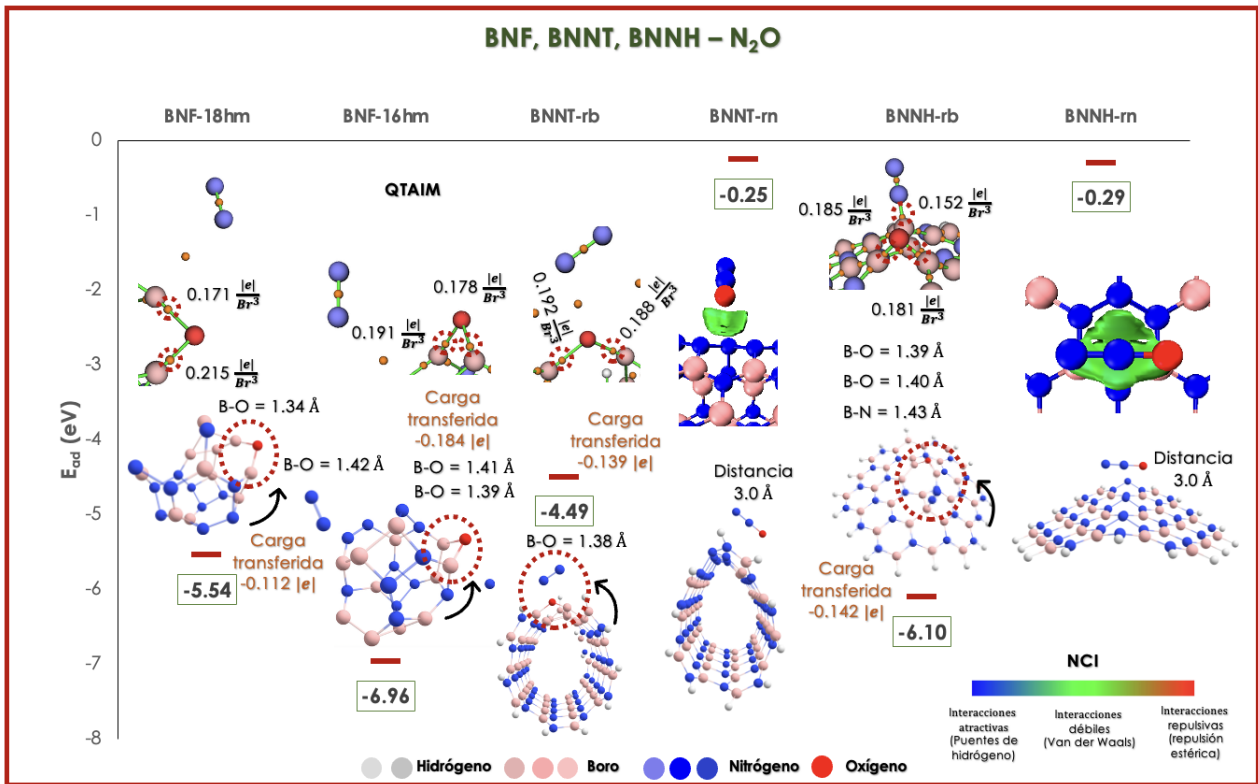


Figura 3.15: Interacción de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - N₂O. Geometrías optimizadas mediante DFT con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).

Finalmente, como último análisis en este estudio, se evaluaron las interacciones del dióxido de azufre (SO₂) con las nanoestructuras modificadas de nitruro de boro. Este gas es reconocido por su impacto ambiental severo, ya que una vez liberado en la atmósfera, puede oxidarse y disolverse en agua para formar ácido sulfúrico (H₂SO₄), siendo este uno de los principales causantes de la lluvia ácida. Este fenómeno afecta gravemente a ecosistemas terrestres y acuáticos, corroe infraestructuras y representa un riesgo para la salud humana. Debido a esta problemática, el diseño de materiales capaces de detectar, capturar o incluso degradar SO₂ adquiere una gran relevancia tecnológica y ambiental. A partir de la relevancia ambiental del dióxido de azufre (SO₂), se procedió a estudiar su comportamiento sobre las distintas nanoestructuras de nitruro de boro modificadas con enlaces homonucleares B-B y N-N. El objetivo fue determinar el tipo de interacción establecida (fisorción o quimisorción), la estabilidad de los complejos formados, así como el potencial de estas superficies para aplicaciones en captura, detección o incluso en procesos catalíticos. En este análisis se consideraron parámetros clave como la energía de adsorción, transferencia de car-

ga, distancias interatómicas, la concentración de densidad electrónica en los puntos críticos de enlace, evaluados mediante la Teoría de Átomos en Moléculas de Bader (QTAIM) y el Análisis de Interacciones no Covalentes (NCI). Los resultados obtenidos permiten establecer una jerarquía en la afinidad de las nanoestructuras hacia el SO₂ y evidencian su posible funcionalidad como plataformas eficientes para la mitigación de este contaminante.

En primer lugar, la **Figura 3.16** muestra que el sistema BNF-18hm exhibe una notable capacidad tanto para disociar como para capturar completamente la molécula del SO₂, lo que posiciona a esta nanoestructura como una candidata altamente funcional en procesos catalíticos de remediación ambiental. En esta interacción, se observa una disociación total del gas: los tres átomos constituyentes de la molécula son fragmentados y adsorbidos de forma individual sobre la superficie del fullereno modificado. Esta ruptura completa está respaldada por una alta energía de adsorción de -8.74 eV, lo cual indica un proceso de quimisorción fuerte. Además, el complejo presenta una transferencia de carga significativa de -0.436 |e|, lo que evidencia una notable redistribución electrónica desde la superficie hacia el adsorbato, promoviendo la estabilidad del sistema y reflejando una fuerte interacción química. Las distancias interatómicas medidas entre los átomos de boro y oxígeno (1.36, 1.38 y 1.41 Å), así como entre boro y azufre (1.83 y 1.87 Å), que están en rangos típicos de enlaces covalentes formados tras procesos de adsorción química. El análisis QTAIM respalda la naturaleza covalente de estas interacciones, con concentraciones de densidad electrónica en los puntos críticos de enlace que oscilan entre 0.134 y 0.204 |e|/Br³. Este comportamiento evidencia que el sistema no solo captura el contaminante, sino que facilita su ruptura molecular, lo cual resulta altamente deseable para aplicaciones en catálisis heterogénea orientada a la degradación del SO₂. Por otro lado, los sistemas BNF-16hm, BNNH-rb y BNNT-rb demostraron una excelente capacidad para aplicaciones orientadas a la captura y almacenamiento del dióxido de azufre (SO₂). En todos los casos se observó adsorción mediante quimisorción, evidenciada por las energías de adsorción de -5.64 eV, -4.92 eV y -1.99 eV, respectivamente. Estos valores reflejan interacciones químicas fuertes y prácticamente irreversibles, lo que favorece su implementación en procesos de retención permanente de contaminantes gaseosos. Una característica notable es la similitud en la manera en que la molécula del SO₂ se acomoda sobre las distintas superficies. En todos los confórmeros, el gas se adsorbe completamente a través de los tres átomos que lo componen (S y dos O), formando enlaces estables con la superficie, específicamente en regiones activas ricas en enlaces homonucleares B–B. Las distancias interatómicas observadas en los enlaces B–O

están en el rango de 1.38 a 1.50 Å, mientras que los enlaces B–S varían de 1.81 a 2.00 Å, lo cual es coherente con la formación de enlaces covalentes tras una activación química. En cuanto al flujo electrónico, se registraron transferencias de carga relevantes: $-0.159 |e|$ desde la nanohoja hacia el gas, $-0.099 |e|$ desde el fullereno y una leve transferencia de $0.015 |e|$ del gas hacia el nanotubo. Estos valores indican una polarización efectiva de la molécula de SO_2 al momento de la adsorción. El análisis topológico basado en la Teoría de Átomos en Moléculas confirmó la naturaleza covalente de las interacciones en estos sistemas, con concentraciones de densidad electrónica en los puntos críticos de enlace que oscilan entre 0.088 y $0.202 |e|/\text{Br}^3$, reflejando enlaces robustos y localizados. En conjunto, estos resultados consolidan el potencial de estas nanoestructuras como materiales eficaces para la captura química de SO_2 . [148]

En cuanto a los sistemas enriquecidos con enlaces homonucleares N–N, se evidencian interacciones atractivas de carácter no covalente, lo cual es consistente con un proceso de fisisorción. Las isosuperficies del análisis NCI muestran regiones con coloración azul en ambas nanoestructuras (nanohoja y nanotubo). Estas interacciones se establecen entre el átomo de azufre (S) de la molécula de SO_2 y los átomos de nitrógeno (N) presentes en la superficie, lo que sugiere una afinidad específica mediada por la polarización de la molécula adsorbida. Las energías de adsorción fueron de -0.95 eV para la nanohoja y -0.56 eV para el nanotubo, valores que se sitúan en el rango típico de fisisorción, es decir, interacciones débiles pero estables. Sin embargo, un resultado destacable es la transferencia de carga significativa de $-0.270 |e|$ registrada en el complejo formado entre el SO_2 y la nanohoja. Esta transferencia implica un flujo electrónico desde la superficie hacia la molécula, lo cual resulta particularmente prometedor para aplicaciones de sensado, ya que una respuesta electrónica medible ante la presencia del gas puede ser utilizada como señal de detección eficiente en sensores basados en nitruro de boro modificado.

Este estudio computacional permitió evaluar detalladamente la interacción de cinco gases contaminantes, las simulaciones revelaron que la modificación estructural de las superficies influye directamente en la afinidad, tipo de adsorción y posibles aplicaciones de cada sistema frente a cada gas. Las nanoestructuras de BN modificadas muestran una gran versatilidad frente a gases contaminantes de diferente naturaleza. Su capacidad para capturar, degradar o detectar gases específicos depende de la topología electrónica inducida por los enlaces homonucleares. Por ello, este trabajo respalda el desarrollo dirigido de materiales basados en nitruro de boro para aplicaciones clave en catálisis ambiental, captura selectiva de gases y sensores moleculares. [149, 150]

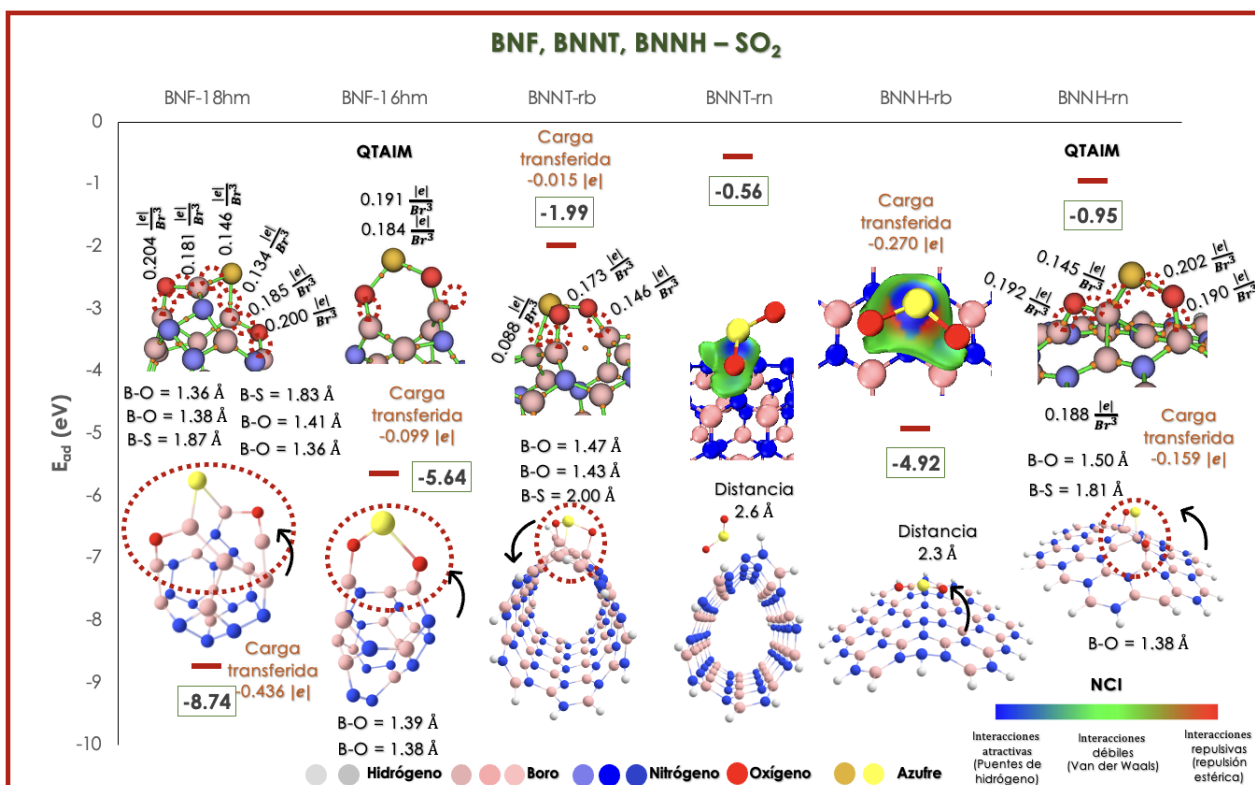


Figura 3.16: Interacción de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - SO₂. Geometrías optimizadas mediante DFT con el nivel de teoría PBE/6-311G(d,p).

3.2.2. Análisis de propiedades electrónicas

Para evaluar el desempeño de las nanoestructuras de nitruro de boro modificadas con enlaces homonucleares B-B y N-N en aplicaciones tecnológicas como el sensado, la captura selectiva y en procesos catalíticos, es fundamental analizar el comportamiento electrónico a través de los parámetros electrónicos como el Gap $|HOMO-LUMO|$ (GapLH), Potencial Químico Electrónico (μ), Momento Dipolar (Md) y el Potencial Electroestático Molecular (MEP). Estas propiedades proporcionan información importante sobre la estabilidad electrónica y la reactividad química del sistema. El análisis del gap entre los orbitales frontera HOMO y LUMO es fundamental para comprender la estabilidad electrónica, un gap reducido indica una mayor reactividad, lo cual es beneficioso para aplicaciones en catálisis y sensado. Por ejemplo, en estudios de adsorción de moléculas se ha observado que una disminución en el gap HOMO-LUMO mejora la capacidad de interacción, facilitando procesos catalíticos y de detección de gases. El potencial químico proporciona

información sobre la tendencia de un sistema a ceder o aceptar electrones, lo que es crucial para entender los procesos de adsorción y activación de moléculas en superficies. Como se mencionó anteriormente, este parámetro está directamente relacionado con la electronegatividad, en este caso, entre más grande y negativo sea el valor de μ implica una alta electronegatividad, lo que conlleva a que el sistema tenga una fuerte tendencia a atraer electrones, esto es útil para aplicaciones de captura, almacenamiento o catálisis de gases. El momento dipolar está relacionado con la polaridad del sistema y su capacidad para interactuar con moléculas polares. Un momento dipolar significativo puede mejorar la interacción con gases polares, aumentando la sensibilidad y selectividad en sensores químicos. Por último, el análisis del MEP permite visualizar las regiones de mayor y menor densidad electrónica en una molécula, identificando sitios activos para la adsorción y reacción de gases. Esta información es esencial para diseñar materiales con sitios activos específicos, optimizando su rendimiento en aplicaciones de detección y catalíticas. [151, 152]

En conjunto, el estudio de estas propiedades electrónicas proporciona una comprensión integral de la reactividad y selectividad de las nanoestructuras modificadas, permitiendo su optimización para aplicaciones específicas en sensado, captura y catálisis de gases contaminantes. A continuación, en la **Figura 3.17** se presentan los datos de las propiedades para los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - CO. En la **Figura 3.17 a)**, se encuentran los valores del Gap_{LH} , de los cuales el sistema BNF-16hm presenta el valor más bajo (0.71 eV), lo que confirma que el proceso de transferencia de carga se da con facilidad de la molécula del gas a la nanoestructura, este valor sugiere un comportamiento electrónico de semiconductor, asegurando que este tipo de nanoestructura es ideal para atrapar la molécula del gas a través de una fuerte interacción. Además, en la isosuperficie del MEP (**Figura 3.17 d)** se pueden observar las regiones de carga positiva (color azul) y carga negativa (color rojo), confirmando que la carga transferida está concentrada sobre la estructura del fullereno. También, en la **Figura 3.17 b)**, se destaca con el potencial químico más negativo (-5.04 eV), lo que reafirma su alta electronegatividad y su marcada tendencia a atraer electrones. Por otro lado, el valor del momento dipolar (M_d) es de 3.30 Debyes que puede indicar una gran polarización electrónica con el gas, lo que es útil para dispositivos de sensado o catalíticos. Se puede observar que los sistemas ricos en enlaces homonucleares B-B son los que presentan mejores valores en las propiedades electrónicas como el Gap_{LH} , μ , M_d y el MEP, confirmando que estos sistemas poseen excelentes características para interactuar con moléculas de monóxido de carbono, además de confirmar que en dichos complejos si existe movimiento

electrónico de una molécula a la otra como se discutió en la sección del análisis estructural. En contraste, de los sistemas con enlaces homonucleares N-N, el BNNT-rn presenta el valor más alto (3.43 eV) en el GapLH, indicando un comportamiento de semiconductor, pero con menor reactividad, favorable para el sensado químico de gases. Por otro lado, presenta un potencial mucho menos negativo (-2.67 eV), esto sugiere que dichos enlaces no mejoran la reactividad de los sitios modificados en la nanoestructura, sin embargo, puede ser útil en la detección débil o solo ser selectivo al gas. En la propiedad del Md, presenta un valor de 4.06 Debyes, indicando que aunque con interacciones atractivas débiles se está formando una polarización con la molécula del gas, esto se puede confirmar con la isosuperficie del MEP, ya que se nota una pequeña región de carga negativa sobre los sitios de la zona modificada con enlaces N-N. Si se observan los valores de los parámetros para la BNNH-rn, se nota la misma tendencia que el nanotubo, ya que el MEP indica una pequeña región de carga negativa sobre la zona modificada que puede ser relacionada con el valor del Md de 3.04 Debyes, indicando una pequeña polarización con la molécula del CO, que puede darse a través de interacciones débiles de tipo Van der Waals. Los resultados revelan que la modificación estructural mediante enlaces homonucleares impacta significativamente en las propiedades electrónicas y, por ende, en la funcionalidad de cada sistema. Los sistemas con enlaces B-B se perfilan como mejores candidatos para catálisis y captura por su bajo GapLH, potencial químico alto y la fuerte polarización. Las nanoestructuras con enlaces N-N presentan propiedades estables y menos reactivas, lo que es ideal para sensores de rápida recuperación.

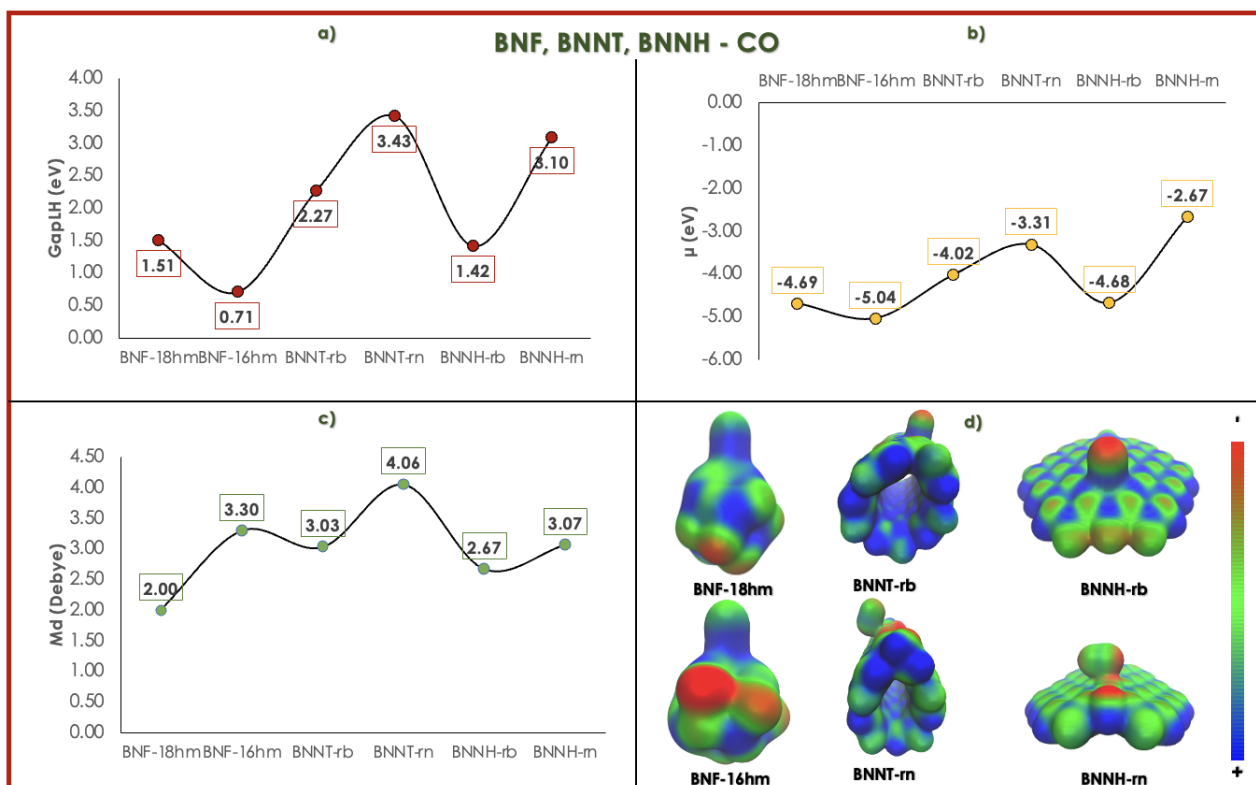


Figura 3.17: Propiedades electrónicas de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - CO. a) Gap |HOMO-LUMO| (GapLH), b) Potencial Químico Electrónico (μ), c) Momento Dipolar (Md) y d) Potencial Electrostático Molecular (MEP).

Las propiedades calculadas para los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - CO₂, mostradas en la **Figura 3.18**, evidencian que las nanoestructuras con enlaces homonucleares B-B presentan un desempeño superior respecto a las prístinas y aquellas con enlaces N-N, lo que las consolida como los sistemas más prometedores para aplicaciones tecnológicas orientadas a la remediación ambiental. De la **Figura 3.18 a**), se observa que los valores del GapLH más pequeños se encontraron en los sistemas BNF-16hm con 1.18 eV, BNNH-rb con 1.50 eV, BNF-18hm de 1.70 eV y BNNT-rb con 1.89 eV. Estos complejos exhiben un carácter electrónico de semiconductor, lo que sugiere que la transición de electrones entre orbitales puede ocurrir con relativa facilidad, favoreciendo la movilidad electrónica. Esta misma tendencia se sigue en el potencial químico (véase **Figura 3.18 b**)), el BNF-16hm presenta un μ de -4.89 eV, la BNNH-rb de -4.71 eV, BNF-18hm con -4.59 eV y BNNT-rb de -4.15 eV, cabe mencionar que todos los valores del potencial indican que estas conformaciones poseen una alta reactividad química, ya que son susceptibles a

aceptar electrones, dicho en términos de electronegatividad, son sistemas altamente electronegativos, por lo que se posicionan como muy promisorios para capturar o sensor moléculas de dióxido de carbono. Asimismo, las isosuperficies del MEP (**Figura 3.18 d**) confirman la redistribución de la carga negativa transferida, de acuerdo al análisis de la transferencia de carga, en todos los complejos se encontró que la movilidad electrónica se da de las nanoestructuras a la molécula del gas y se puede observar que las regiones del MEP en color rojo están posicionadas sobre la molécula del CO₂. En este mismo contexto, los valores del momento dipolar proporcionan evidencia adicional de la intensidad de la interacción (**Figura 3.18 c**). El confórmero BNNT-rb presenta el valor más alto, con 9.04 Debyes, lo que indica una fuerte polarización inducida por la adsorción del gas. Este aumento en el momento dipolar es indicativo de una redistribución significativa de la densidad electrónica, lo cual es particularmente relevante en aplicaciones de sensado, ya que una mayor polarización puede generar una respuesta más rápida en dispositivos basados en variaciones de propiedades eléctricas. Además, desde una perspectiva experimental, el momento dipolar influye directamente en la respuesta espectroscópica de los sistemas, facilitando su detección mediante técnicas como espectroscopía infrarroja o resonancia dieléctrica. Por lo tanto, el análisis de esta propiedad no solo confirma la interacción, sino que también respalda el potencial de estos materiales en tecnologías de detección y monitoreo de gases. [38] Por otro lado, los sistemas BNNT-rn y BNNH-rn presentaron un Gap_{LH} de 3.51 y 3.17 eV, respectivamente, valores que confirman que las interacciones solo se pueden dar a través de la fisisorción del gas, debido a que es más complicado que haya transferencia electrónica de un orbital a otro. También, los valores de -3.37 y -2.69 eV en el potencial químico indican que la reactividad química es menos significativa que en los demás complejos con enlaces B-B. Adicionalmente, los valores de los momentos dipolares, de 4.66 y 2.95 Debyes para el nanotubo y la nanohoja respectivamente, pueden correlacionarse con las isosuperficies del potencial electrostático molecular (MEP). En ambos casos, las superficies rojas observadas son pequeñas, lo que indica regiones de baja densidad electrónica y, por tanto, una polarización limitada en la estructura. Esta correspondencia sugiere una distribución electrónica moderada, que se traduce en interacciones intermoleculares menos intensas en comparación con los sistemas fuertemente polarizados.

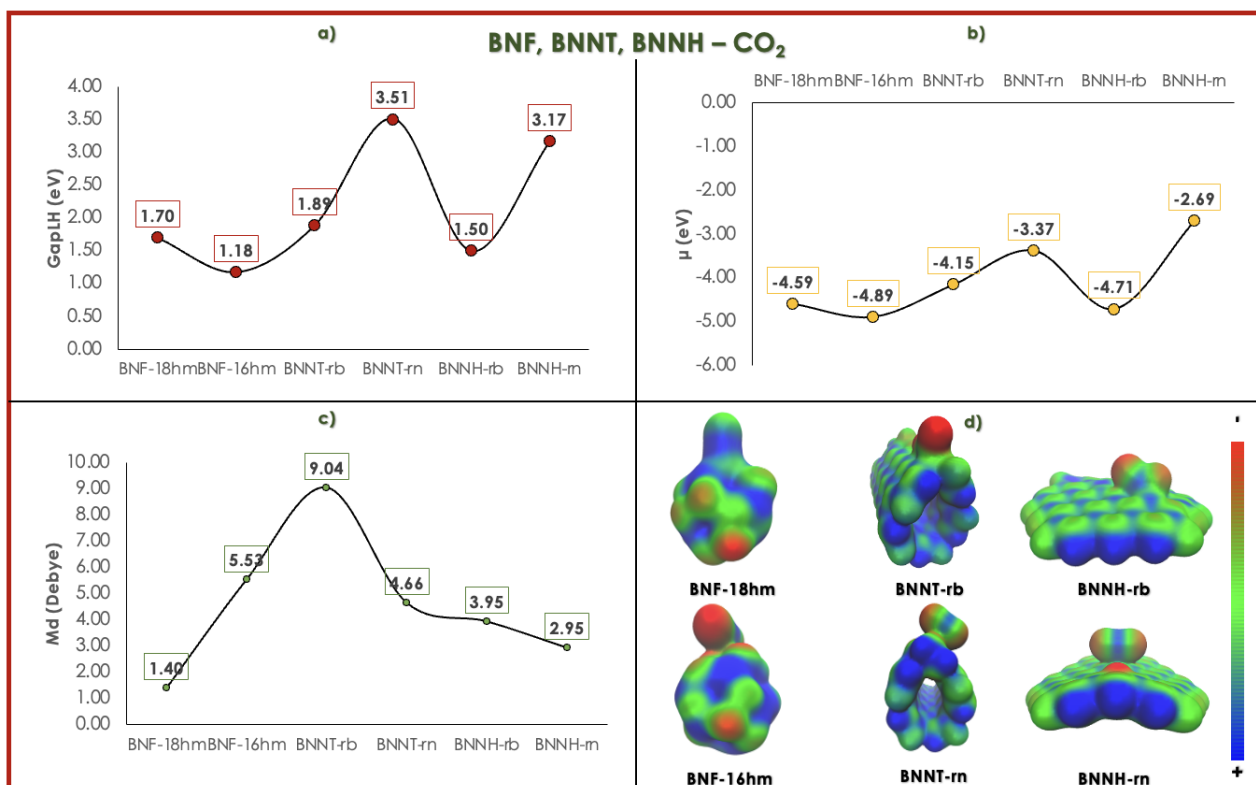


Figura 3.18: Propiedades electrónicas de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-m - CO₂. a) Gap |HOMO-LUMO| (GapLH), b) Potencial Químico Electrónico (μ), c) Momento Dipolar (Md) y d) Potencial Electrostático Molecular (MEP).

Las nanoestructuras de nitruro de boro con enlaces homonucleares B-B mostraron excelente desempeño para su posible aplicación en dispositivos electrónicos de respuesta rápida a la molécula del ácido sulfhídrico (H₂S). Esto puede ser confirmado con las propiedades electrónicas, las cuales se observan en la **Figura 3.19**. Por ejemplo, los valores calculados para el Gap |HOMO-LUMO| fueron de 1.05, 1.28, 1.69 y 2.12 eV, que corresponden a las nanoestructuras BNF-16hm, BNNH-rb, BNF-18hm y BNNT-rb (**Figura 3.19 a**)), respectivamente. Estos resultados evidencian que las estructuras con menores GapLH presentan mayor facilidad para la transferencia electrónica, lo cual es crucial en aplicaciones de sensado y captura. Un gap más reducido implica que los electrones requieren menos energía para pasar del orbital HOMO al LUMO, permitiendo una respuesta electrónica más rápida y eficiente cuando el material interactúa con moléculas de H₂S. Este comportamiento se puede respaldar por otros estudios teóricos, donde se ha observado que una disminución en el gap HOMO-LUMO tras la adsorción de gases como CO y NO₂ sobre nanotu-

bos de carbono recubiertos de Pt mejora significativamente la conductividad eléctrica y, por ende, la sensibilidad del sensor. [153] Por lo tanto, con esto aseguramos que sensores basados en nanoestructuras de nitruro de boro modificadas con enlaces B-B tendrán una respuesta electrónica inmediata a gases como el H₂S. De la misma manera, los valores encontrados para el potencial químico (**Figura 3.19 b**) siguen la misma tendencia, la nanolámina BNNH-rb y el fullereno BNF-16hm son los que presentan los valores más negativos, de -4.45 y -4.28 eV, respectivamente. Esto indica una buena estabilidad química, dado que son sistemas altamente electronegativos, idoneos para aceptar electrones, dado que el análisis de transferencia electrónica mostró que la movilidad de carga se da de la molécula del H₂S a las nanoestructuras. Además, de la **Figura 3.19 c**) se puede ver que el valor de 7.63 Debyes indica una alta polarización inducida entre el BNF-16hm y la molécula del H₂S, lo que es muy favorable para aplicaciones de sensado o captura, ya que lo se busca es una respuesta rápida, así como una buena estabilización del material con moléculas polares. El sistema BNF-18hm también presenta un Md alto con valor de 7.14 Debyes, sin embargo, en el BNNT-rb y la BNNH-rb se encontraron valores más pequeños, de 2.59 y 3.98 Debyes. El MEP indica que las regiones de densidad de la carga negativa se concentran sobre la periferia para el nanotubo y nanolámina, ya que el análisis de transferencia de carga reveló que la carga se transfirió del H₂S a las superficies de BN. En relación con los sistemas BNNT-rn y BNNH-rn, se confirma un flujo de carga entre las superficies y la molécula de H₂S, lo cual está asociado a interacciones tipo puente de hidrógeno, como lo evidencia el análisis NCI. En ambos casos se observa una polarización significativa, con momentos dipolares de 6.86 y 4.65 Debyes, respectivamente, lo que puede atribuirse a la diferencia de electronegatividad entre los átomos involucrados. Aunque la adsorción se clasifica como fisisorción, las isosuperficies del MEP indican una transferencia de carga desde la superficie hacia la molécula, lo que sugiere una redistribución electrónica favorable. Esta característica es especialmente útil para aplicaciones en sensado, ya que la respuesta electrónica ante la presencia de H₂S puede ser medible por la buena sensibilidad del material.

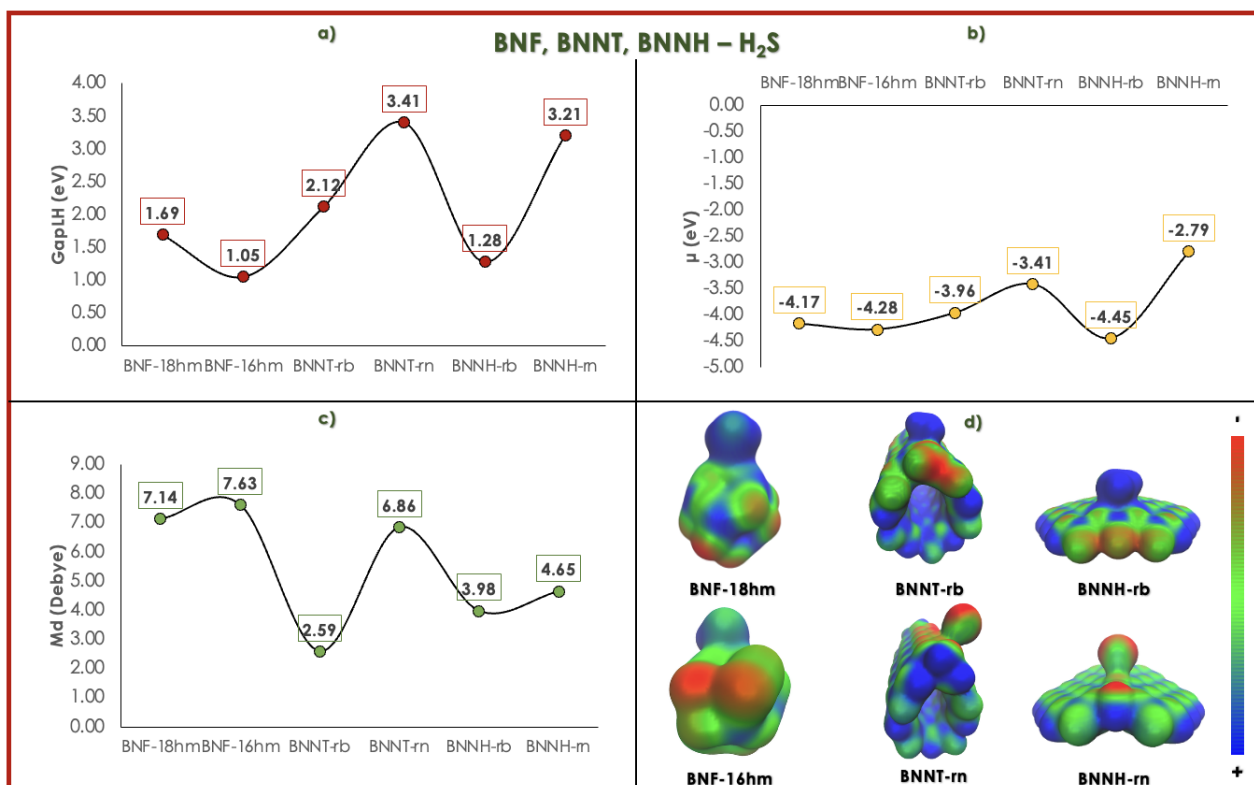


Figura 3.19: Propiedades electrónicas de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-m - H₂S. a) Gap |HOMO-LUMO| (GapLH), b) Potencial Químico Electrónico (μ), c) Momento Dipolar (Md) y d) Potencial Electrostático Molecular (MEP).

El estudio de la adsorción del óxido nitroso (N₂O) sobre las diferentes nanoestructuras es fundamental, ya que el análisis de interacción sugiere que estos sistemas de nitruro boro son altamente prometedores para aplicaciones catalíticas, debido que las nanoestructuras con enlaces B-B no solo facilitaron la adsorción del gas, sino que degradaron la molécula del N₂O a través de su ruptura. En este sentido, en la **Figura 3.20** se presentan las propiedades electrónicas obtenidas para estos complejos. En primer lugar, para que haya movilidad de carga electrónica el GapLH (véase **Figura 3.20 a**) del sistema debe tener un valor pequeño, se puede ver que los valores del GapLH están en un rango de 1.06 a 1.84 eV, sugiriendo que efectivamente hay un comportamiento de semiconductor, lo que conlleva a que los electrones del orbital HOMO al LUMO pueden cambiar con facilidad. Después, la **Figura 3.20 b**), gráfica del potencial químico (μ) para las nanoestructuras modificadas con enlaces homonucleares B-B, evidencia una tendencia general de valores negativos de -4.83, -4.78, -4.06 y -4.14 eV, lo cual es característico de sistemas estables con bue-

na capacidad para aceptar electrones. Este comportamiento se correlaciona con el hecho de que, en estos complejos, la molécula de N_2O fue completamente degradada durante la adsorción. Esta degradación puede estar asociada a la tendencia de los sistemas a ceder carga y permitir reconfiguraciones estructurales, lo cual abre una posible vía catalítica. Los valores muy negativos pueden estar asociados a procesos más reactivos, como lo es la degradación de la molécula del N_2O . Por tanto, el análisis del potencial químico no solo permite clasificar la estabilidad electrónica, sino también anticipar la reactividad del complejo gas-superficie, siendo un parámetro clave en el diseño de materiales funcionales para captura o degradación de contaminantes como el N_2O . Por otro lado, los valores del momento dipolar (ver **Figura 3.20 c**), se observa que el sistema BNF-16hm presenta el valor más alto (5.27 Debyes), que se puede relacionar con la fuerte polarización que genera la interacción con el N_2O , es decir, hay una clara separación de carga inducida entre el adsorbato y el adsorbente, por lo que el valor del momento dipolar tiende a aumentar y se puede traducir a que el material tiene una buena respuesta electrónica cuando está en contacto con moléculas de N_2O . Sin embargo, los sistemas BNF-18hm, BNNT-rb, BNNH-rb presentaron valores más pequeños de 2.95, 4.11, y 3.67 Debyes, lo que sugiere que la degradación de la molécula provocó una redistribución de carga simétrica, esto es, los efectos de polarización están más localizados, recordemos que el momento dipolar es una medida vectorial que depende de la magnitud de la carga y la separación entre los centros de carga positiva y negativa, si esas cargas están más cercanas o distribuidas de manera homogénea, el valor del dipolo disminuye. [\[154\]](#) Adicionalmente, en las isosuperficies del MEP para estos sistemas (ver **Figura 3.20 d**), se puede observar que las zonas de carga negativa y positiva son simétricas, exceptuando BNF-16hm y BNF-18hm que se ven un poquito más las zonas en color rojo sobre las superficies de los fullerenos.

Por otra parte, los sistemas modificados con enlaces homonucleares de tipo N–N, específicamente BNNT-rn y BNNH-rn, revelaron una buena capacidad para su posible aplicación en el sentido de moléculas de óxido nitroso. Esto se ve respaldado por los valores del Gap_{LH} de 3.44 eV y 3.13 eV, respectivamente, los cuales indican un comportamiento electrónico característico de materiales semiconductores. Este tipo de respuesta es clave para aplicaciones en sensores, ya que un gap moderado permite una activación electrónica eficiente ante la presencia del analito, favoreciendo una variación observable en la respuesta del sistema. Además, el hecho de que estas estructuras mantengan una estabilidad electrónica adecuada tras la adsorción del gas, refuerza su viabilidad como materiales funcionales en detección química. Esta estabilidad puede ser comprobada con

el potencial químico, los valores de -3.31 eV y -2.66 eV, en términos prácticos, sugieren que los complejos formados presentan una tendencia espontánea hacia la ganancia de electrones, lo cual es favorable para procesos de adsorción por fisisorción. Además, el hecho de que los potenciales químicos no se eleven a valores positivos asegura la estabilidad del sistema gas-superficie. Esto refuerza la idea de que estas nanoestructuras pueden operar como sensores eficientes, respondiendo de forma activa ante la presencia del N_2O , ya que con los valores del momento dipolar se puede confirmar que existe una pequeña polarización de 4.28 y 2.59 Debyes. Estos valores sugieren una redistribución de carga inducida por la interacción entre la superficie modificada y la molécula de N_2O . Estos momentos dipolares, aunque moderados, son indicativos de una respuesta electrónica suficiente para generar un cambio medible en dispositivos sensores. Esto es ideal para aplicaciones de sensado reversible, donde se requiere sensibilidad sin alterar estructuralmente el material sensor. La distribución de carga que se genera con la fisisorción se puede ver a través del MEP, en donde las pequeñas superficies en color rojo (carga negativa) están posicionadas sobre las nanoestructuras y se observa una distribución de carga equilibrada en ambos complejos.

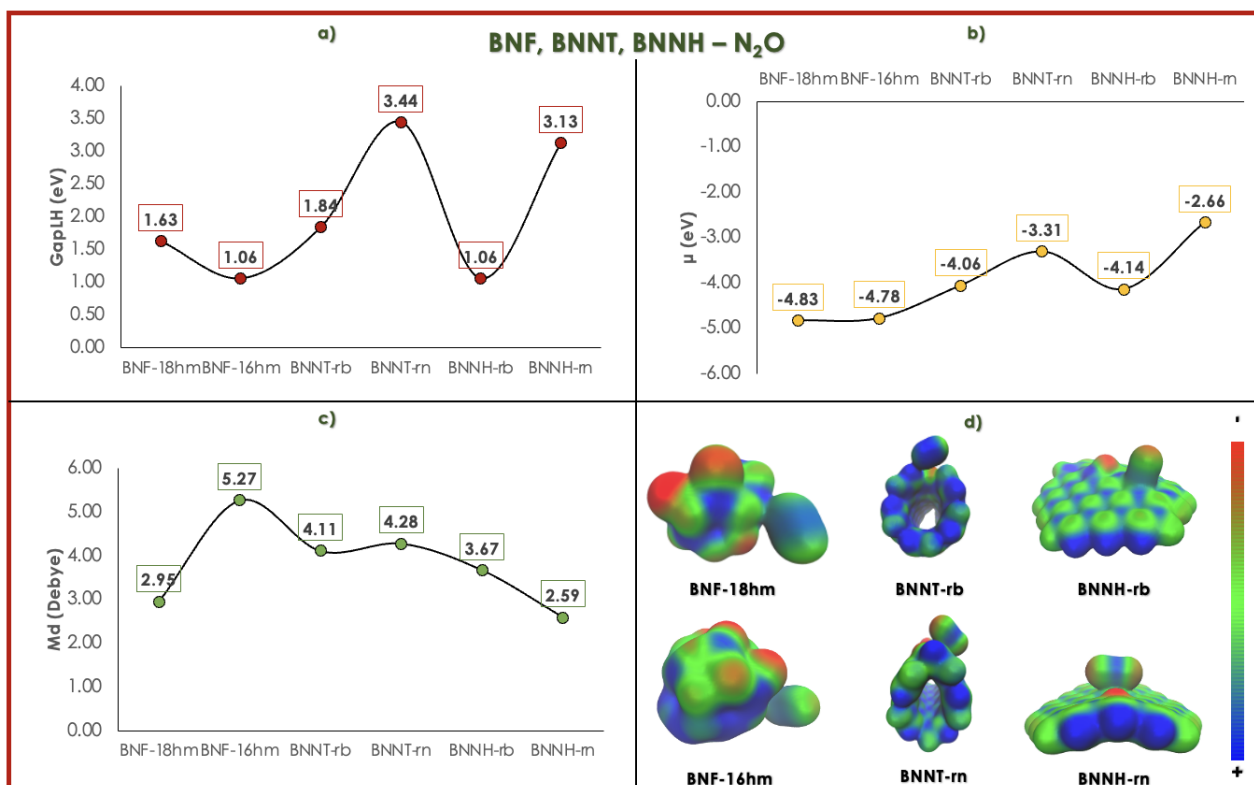


Figura 3.20: Propiedades electrónicas de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - N₂O. a) Gap |HOMO-LUMO| (GapLH), b) Potencial Químico Electrónico (μ), c) Momento Dipolar (Md) y d) Potencial Electrostático Molecular (MEP).

Para finalizar esta sección, se presentan y analizan las propiedades electrónicas calculadas para los complejos BNF-18hm, BNF-16hm, BNNT-rb, BNNT-rn, BNNH-rb y BNNH-rn en interacción con el gas SO₂. Estos parámetros ayudarán a entender la reactividad, estabilidad y respuesta electrónica de cada sistema. El análisis de estos indicadores permite evaluar el comportamiento de los materiales frente al gas, determinando su potencial en aplicaciones como catálisis, captura y sensado. Además, se identifica cómo la modificación estructural, especialmente mediante enlaces homonucleares B-B y N-N, influye en la capacidad de respuesta electrónica y polarización inducida en cada complejo, lo cual es esencial para proponerlos como candidatos funcionales en tecnologías ambientales y de detección de contaminantes. En este sentido, la **Figura 3.21** contiene los parámetros del Gap |HOMO-LUMO|, Potencial Químico Electrónico, el Momento Dipolar y el Potencial Electrostático Molecular para cada complejo analizado. Los resultados obtenidos pueden correlacionarse con el análisis de interacción, dado que los sistemas con enlaces homo-

nucleares B-B mostraron excelente capacidad tanto para disociar como para capturar la molécula del dióxido de azufre, posicionando a estas nanoestructuras altamente funcionales en procesos de catálisis. De la **Figura 3.21 a)**, se observa que los valores más pequeños del gap entre los orbitales frontera HOMO Y LUMO son de 0.72, 0.97, 1.16 y 1.52 eV, que corresponden a los sistemas BNNT-rb, BNF-16hm, BNNH-rb y BNF-18hm, respectivamente. Estos valores indican una mayor facilidad para la movilidad electrónica dentro de estos sistemas, ya que una menor separación energética entre el HOMO y el LUMO permite que los electrones se exciten sin necesidad de tanta energía externa. Principalmente, los sistemas BNNT-rb (0.72 eV) y BNF-16hm (0.97 eV) presentan un comportamiento altamente reactivo y sensible frente al SO₂, que se atribuye a la fuerte quimisorción y degradación del gas. Por el contrario, los sistemas con mayores gaps (BNNT-rn y BNNH-rn) tienden a mostrar menor reactividad electrónica inmediata, pero ofrecen una buena estabilidad a través de las interacciones atractivas entre los átomos de azufre de la molécula del gas y los nitrógenos de las superficies como lo sugiere el análisis NCI. En términos de estabilidad, el potencial químico es un buen parámetro para evaluarla, ya que refleja la tendencia de un sistema a ganar o perder electrones. La **Figura 3.21 b)** muestra una clara tendencia hacia valores muy negativos en todos los complejos analizados, lo cual sugiere que estas nanoestructuras tienen una fuerte afinidad electrónica tras la interacción con el SO₂. Los valores van de -4.96 eV, siendo el valor más negativo, a -3.33 eV que es el valor más pequeño. Estos valores negativos implican que los sistemas se encuentran en un estado energéticamente favorable, resistiendo la pérdida espontánea de electrones y, por tanto, estabilizando la molécula de gas adsorbida. Esto refuerza la viabilidad de las nanoestructuras como materiales robustos en aplicaciones de captura o catálisis de gases contaminantes como el dióxido de azufre. Además, el momento dipolar indica que la carga transferida en el sistema BNF-18hm fue distribuida de manera simétrica, lo cual se refleja en su bajo valor de 1.00 Debyes. Este valor sugiere una interacción estable pero sin una polarización significativa en el complejo. Este comportamiento puede corroborarse con el mapa del potencial electrostático molecular (MEP), donde predomina la zona azul sobre la superficie del fullereno. Esta distribución está asociada a la captura efectiva de la molécula de SO₂ sobre la superficie, implicando que el gas quedó firmemente anclado sin generar una fuerte separación de cargas. Todo lo contrario ocurre en los sistemas BNF-16hm, BNNT-rb, BNNT-rn, BNNH-rb y BNNH-rn, donde se observa un aumento significativo en los valores del momento dipolar, con magnitudes de 4.18, 7.54, 7.44, 2.65 y 4.95 Debyes, respectivamente. Este incremento sugiere una redistribución

de la densidad electrónica más marcada tras la adsorción del SO_2 , lo que implica una fuerte polarización inducida por la interacción gas-superficie. Este comportamiento indica que, en estos complejos, la molécula del gas no solo se adhiere, sino que también genera una separación de carga considerable, evidenciando la buena respuesta del material frente a la presencia del gas. De las isosuperficies del MEP se destaca que en los sistemas BNNT-rn y BNNH-rn se observa la carga negativa (zona roja) específicamente en los átomos que involucran la interacción, de acuerdo al análisis de interacción y de transferencia de carga, en esos sistemas se está dando un flujo electrónico desde la superficie hacia la molécula y se puede corroborar con los altos valores del momento dipolar.

Finalmente, los resultados obtenidos demuestran que las modificaciones estructurales, particularmente la introducción de enlaces homonucleares B-B y N-N, generan efectos significativos en la reactividad, estabilidad y polarización electrónica de los sistemas. Estas modificaciones potencian la sensibilidad de las superficies frente a la presencia de gases contaminantes, ofreciendo evidencia sólida para proponer estos materiales como candidatos versátiles en aplicaciones de sensado, captura selectiva y procesos catalíticos. Así, la respuesta electrónica modulada por la geometría y la naturaleza de las interacciones gas-superficie confirma el papel clave del diseño estructural en el desarrollo de nanomateriales funcionales y eficientes.

Es importante mencionar, que las frecuencias vibracionales positivas demuestran la estabilidad de todos los sistemas que se reportan.

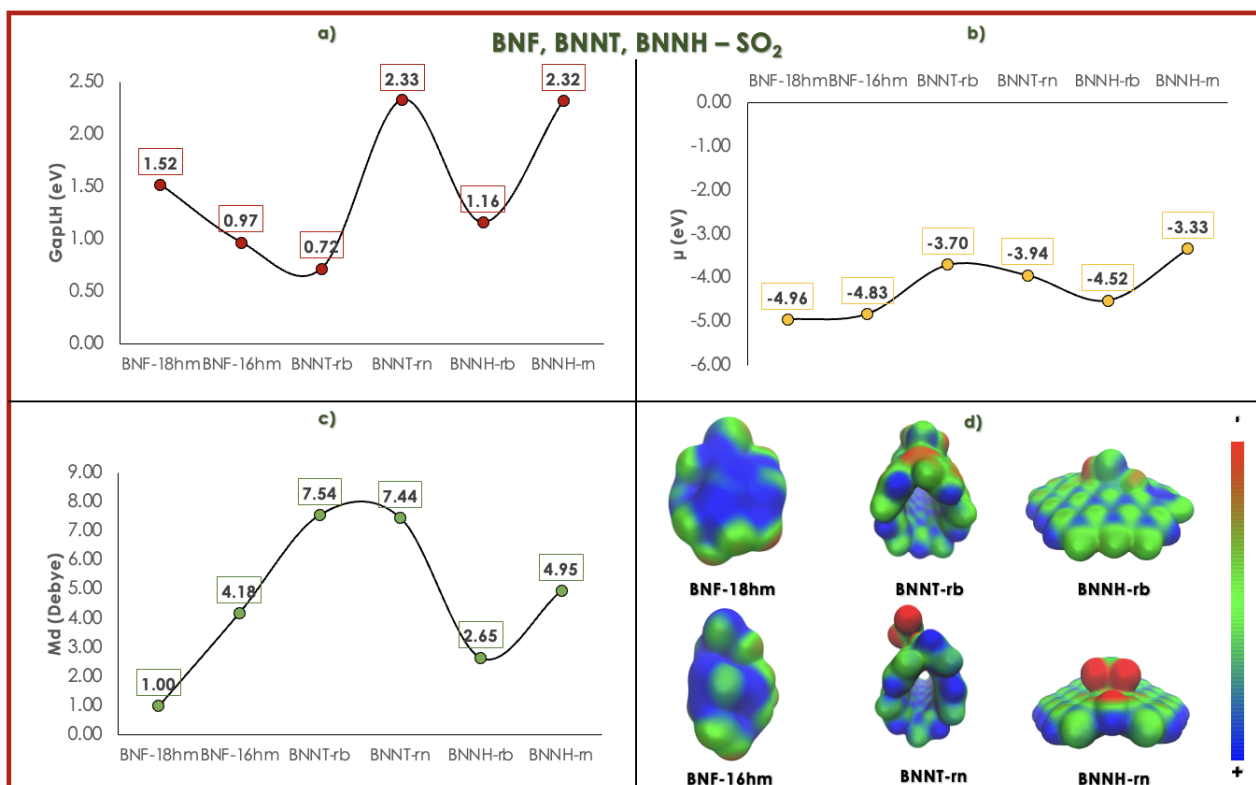


Figura 3.21: Propiedades electrónicas de los complejos BNF-18hm; BNF-16hm; BNNT-rb; BNNT-rn; BNNH-rb; BNNH-rn - SO₂. a) Gap |HOMO-LUMO| (GapLH), b) Potencial Químico Electrónico (μ), c) Momento Dipolar (Md) y d) Potencial Electrostático Molecular (MEP).

3.2.3. Conclusiones

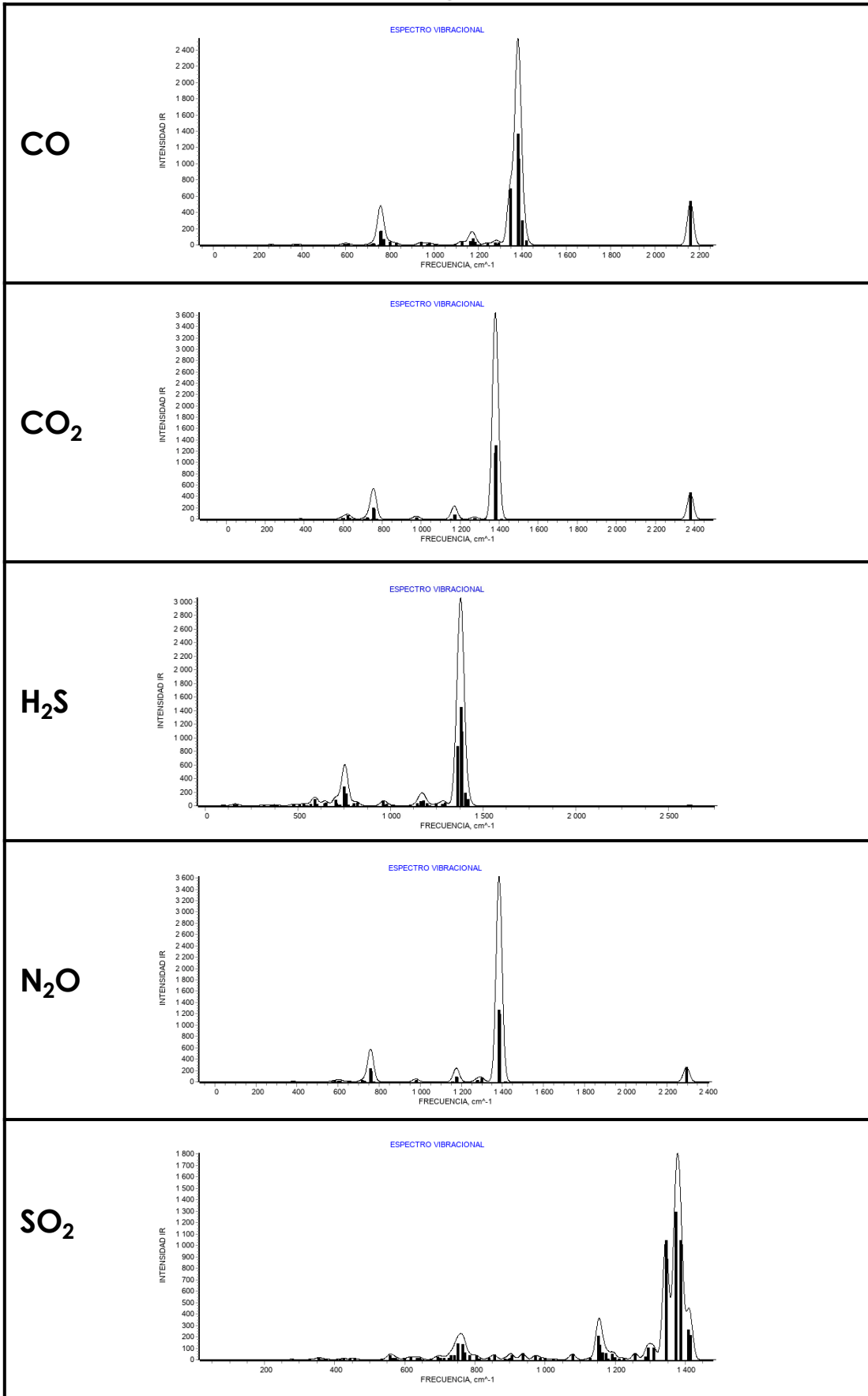
- De los resultados obtenidos del análisis de interacción y de propiedades electrónicas para los sistemas de nitruro de boro modificados estructuralmente con enlaces homonucleares de tipo B-B y N-N, se puede concluir lo siguiente:
- Las modificaciones estructurales de las nanoestructuras influyen directamente en la intensidad y naturaleza de las interacciones en los complejos (superficie-gas).
- Los complejos con enlaces B-B presentan interacciones fuertes de tipo quimisorción, mientras que los sistemas con enlaces N-N favorecen interacciones más débiles, de naturaleza transitoria, propias de la fisisorción.
- Las nanoestructuras con enlaces B-B demostraron una alta afinidad hacia gases como CO, H₂S y SO₂, presentando energías de adsorción negativas considerables que confirman procesos de quimisorción. En particular, el sistema BNF-18hm evidenció una fuerte capacidad de disociación y captura del SO₂, con una energía de adsorción de -8.74 eV, destacándose como un sistema de alto desempeño en catálisis y captura de gases.
- Las interacciones sobre las superficies con enlaces N-N fueron más débiles, predominando la fisisorción. Sin embargo, mostraron características electrónicas prometedoras para aplicaciones en sensado, debido a la alta polarización, transferencia de carga y a las interacciones de tipo puente de hidrógeno observadas, por ejemplo, con el H₂S y el SO₂.
- De las propiedades electrónicas, los valores del Gap |HOMO-LUMO| revelan una buena capacidad de respuesta electrónica en los sistemas modificados. Valores bajos como 0.72 eV (BNNT-rb - SO₂) indican una alta movilidad electrónica, favoreciendo procesos rápidos de detección. En contraste, valores más altos en sistemas con enlaces N-N (hasta 3.44 eV) confirman un comportamiento semiconductor, adecuado para sensores reversibles.
- El potencial químico negativo en la mayoría de los complejos demuestra alta estabilidad y reactividad química, asegurando una buena tendencia de los conformeros a la aceptación de electrones.
- El momento dipolar y el análisis del potencial electrostático molecular (MEP) permitieron identificar regiones activas y confirmar la polarización inducida tras los procesos de adsor-

ción. Sistemas con altos momentos dipolares (mayores a 7 Debyes) mostraron fuerte redistribución de carga, útil para sensado, mientras que momentos bajos reflejaron interacciones más simétricas y localizadas.

- La correlación entre los resultados estructurales y electrónicos respalda la versatilidad de las nanoestructuras modificadas con enlaces homonucleares para diferentes aplicaciones, desde sensores químicos de alta sensibilidad hasta materiales activos para captura y catálisis de gases nocivos, dependiendo del gas específico y del tipo de modificación estructural.

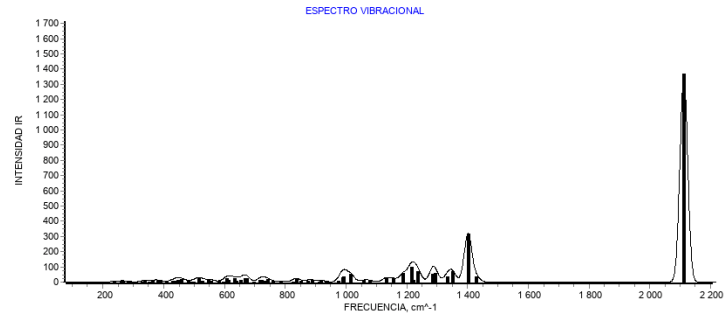
Apéndice A

BNF_{pris}

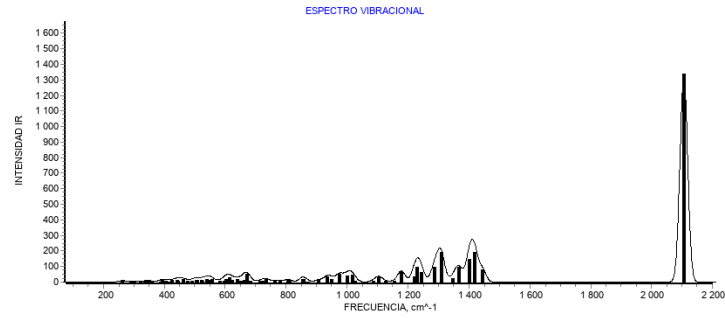


BNF-18hm

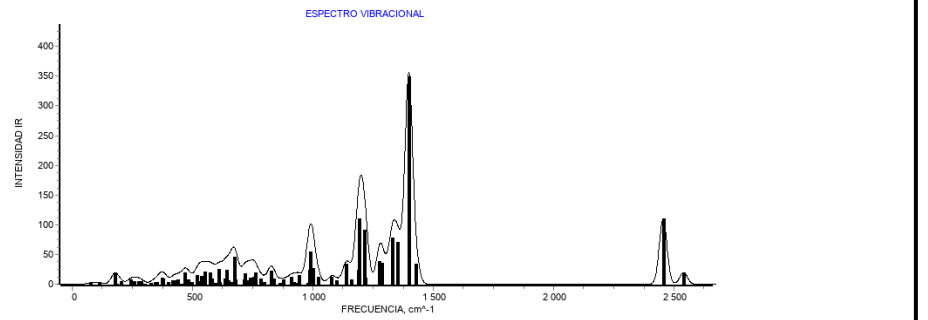
CO



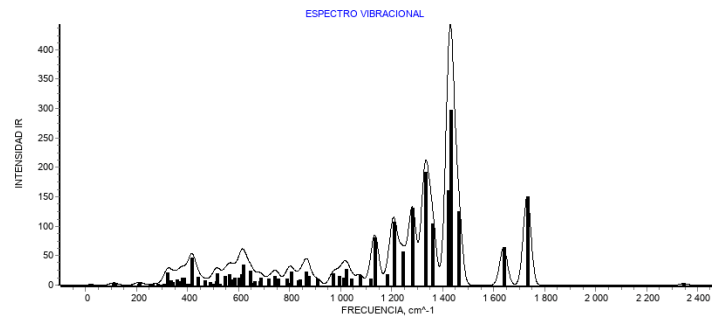
CO₂



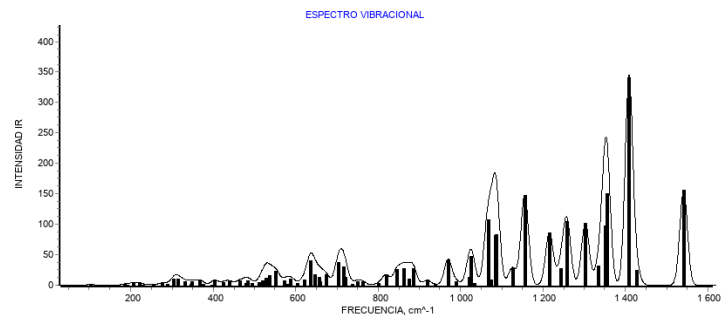
H₂S



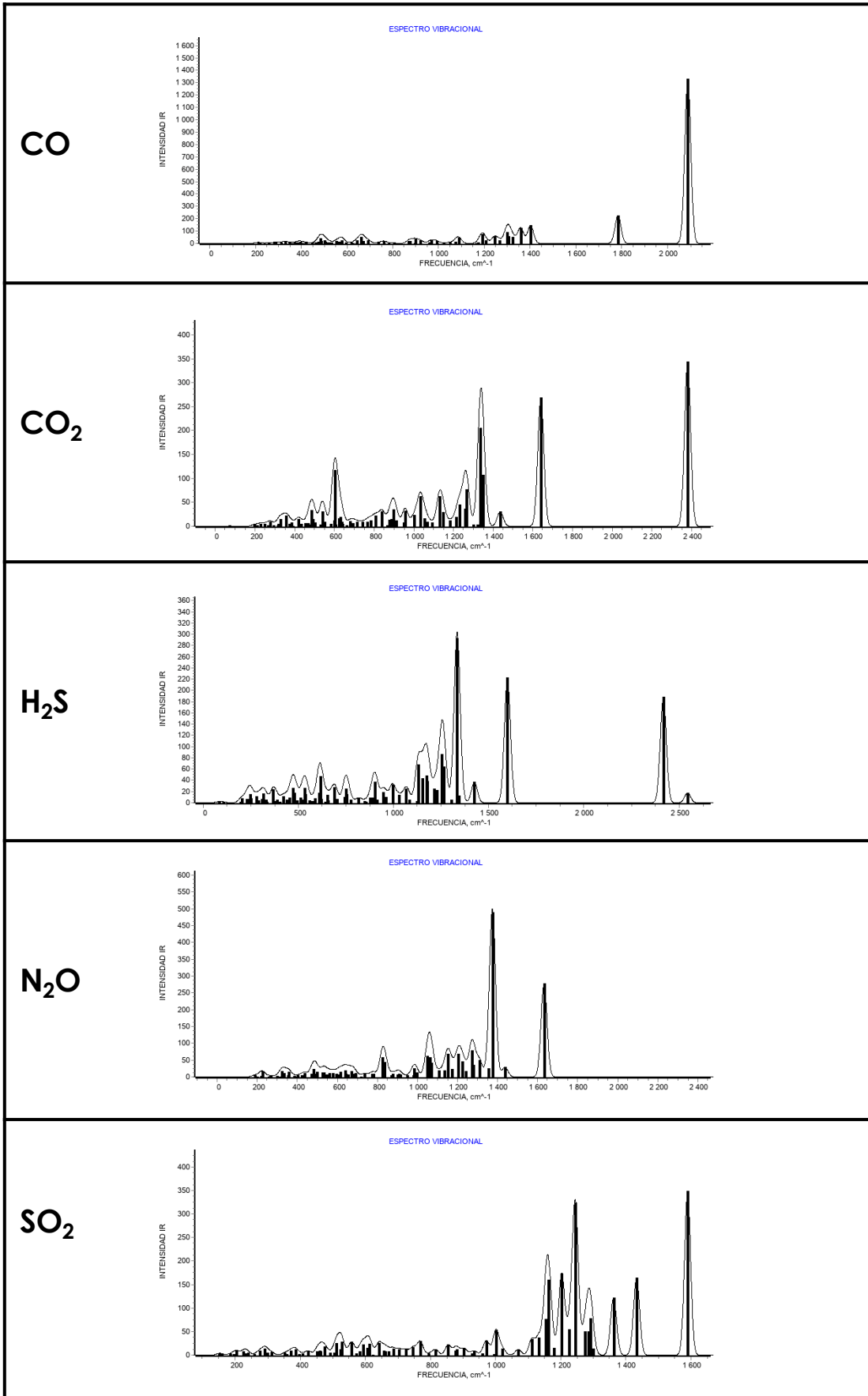
N₂O



SO₂

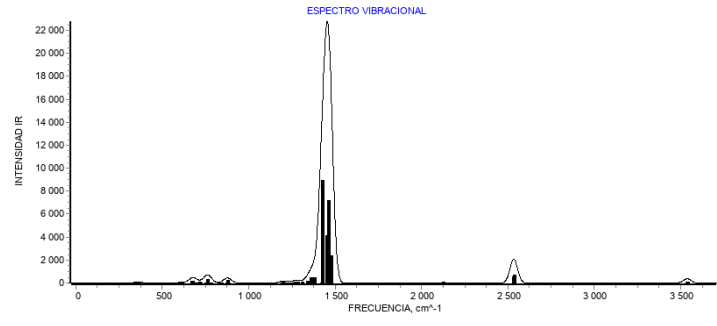


BNF-16hm

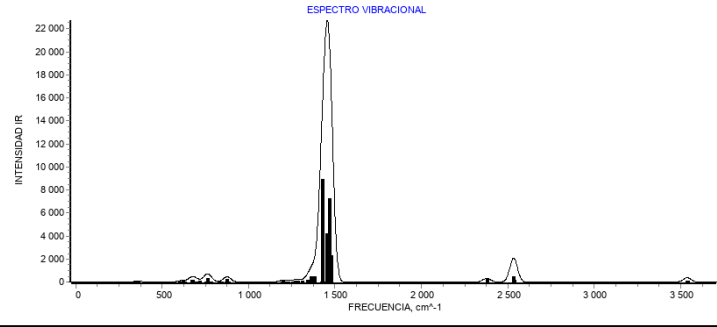


BNNT_{pris}

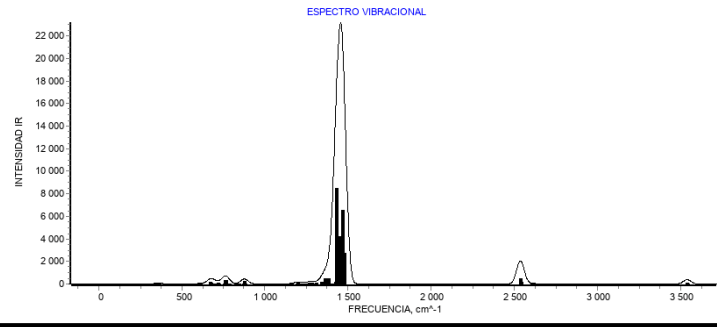
CO



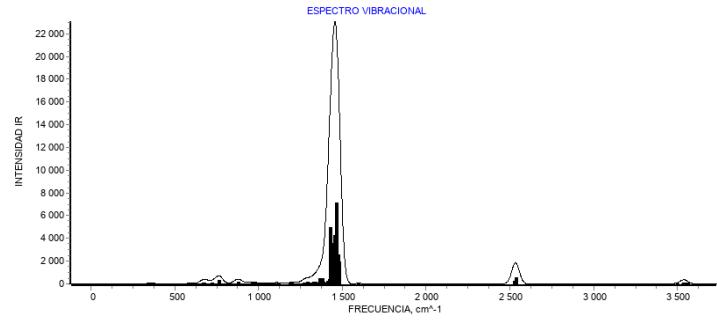
CO₂



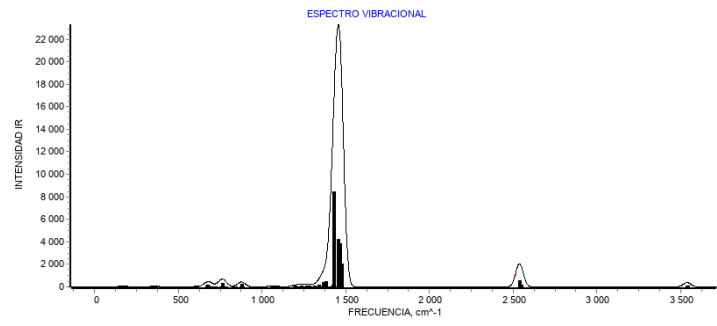
H₂S



N₂O

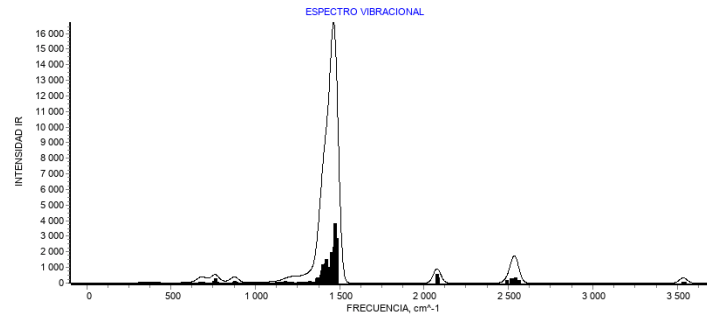


SO₂

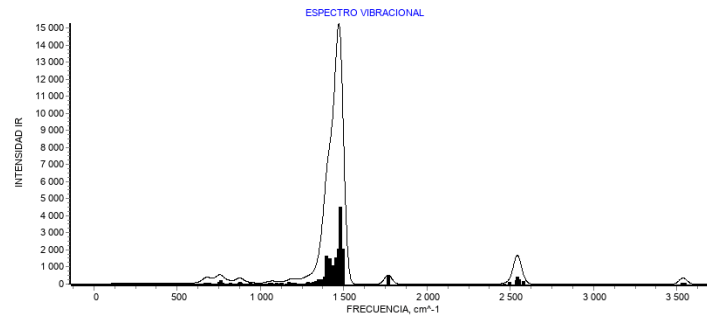


BNNT-rb

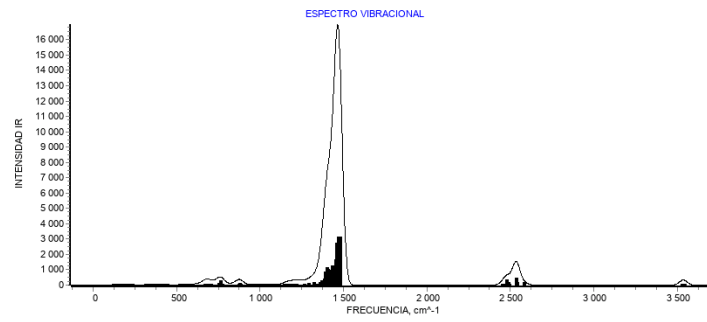
CO



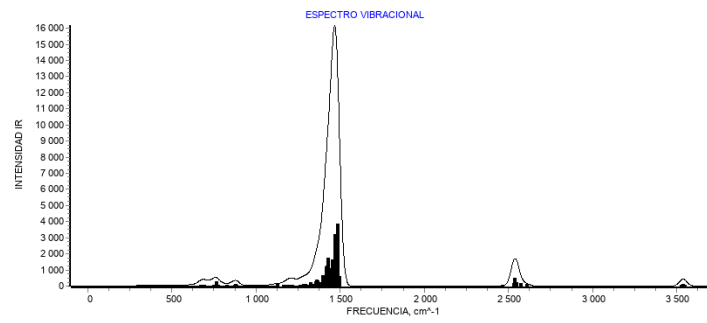
CO₂



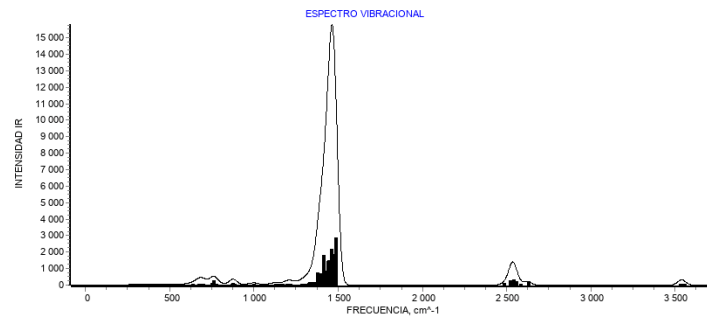
H₂S



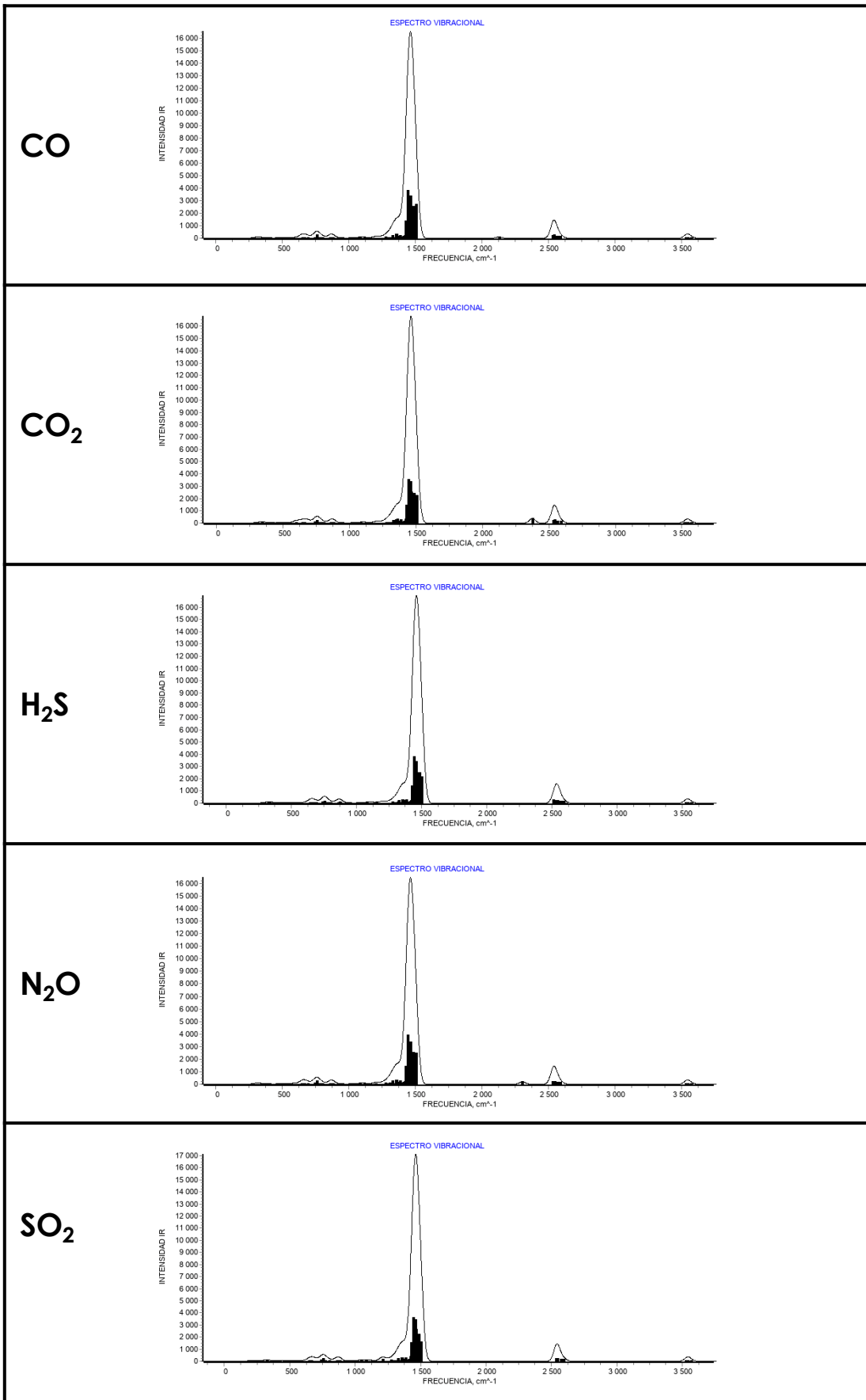
N₂O

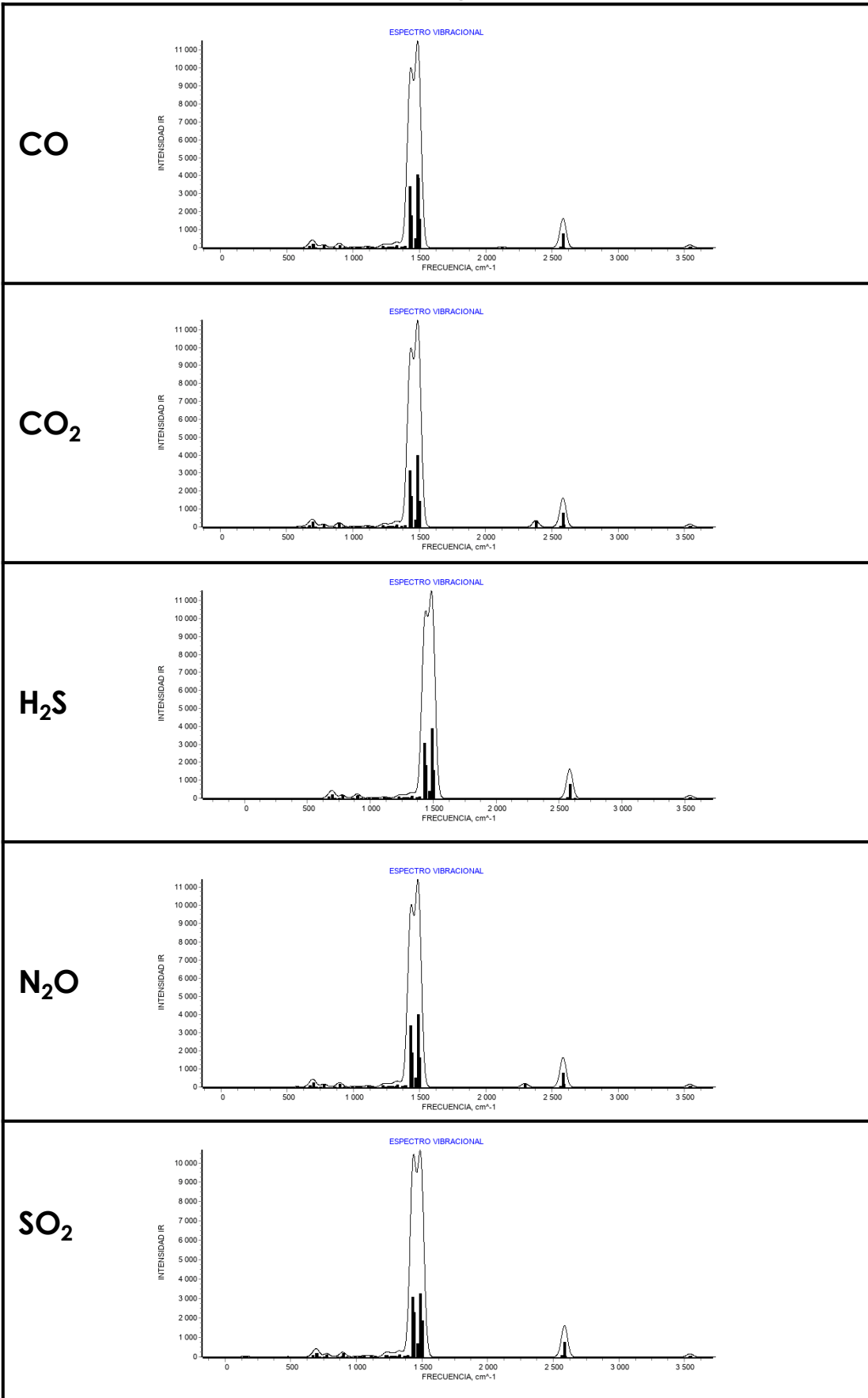


SO₂



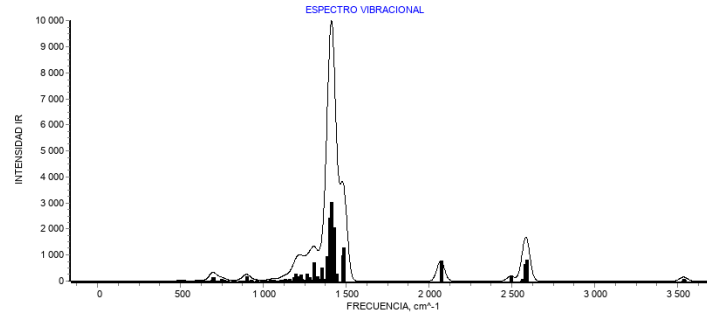
BNNT-rn



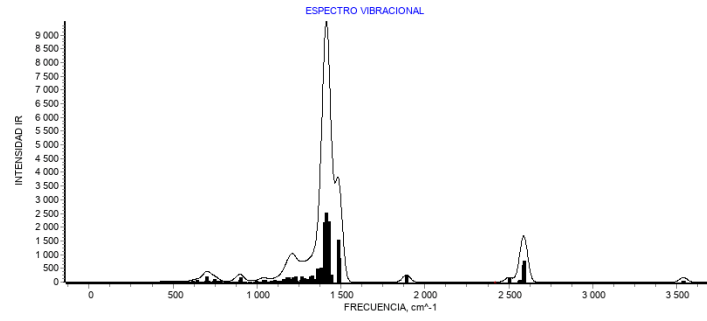


BNNH-rb

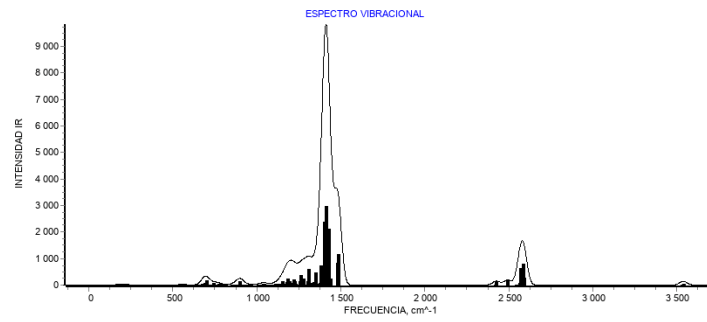
CO



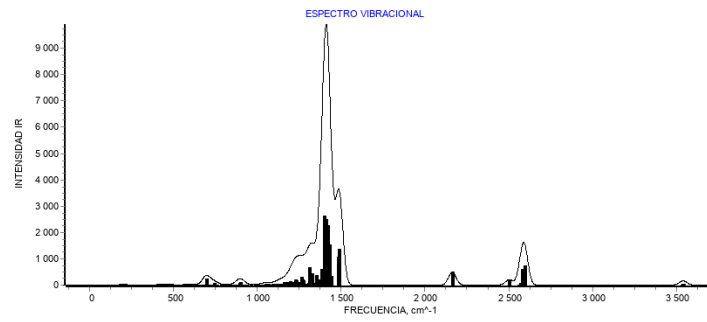
CO₂



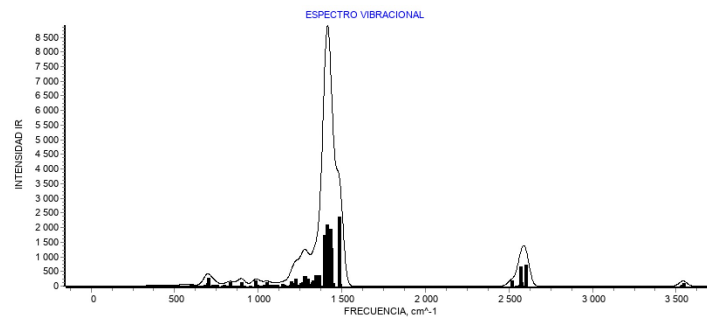
H₂S



N₂O

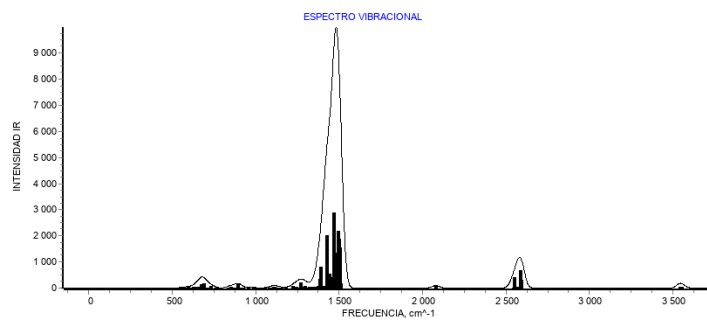


SO₂

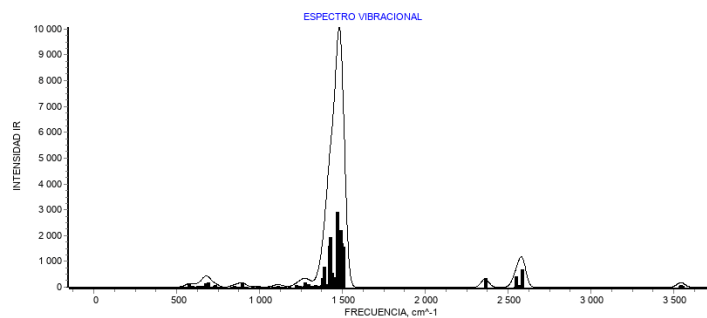


BNNH-rn

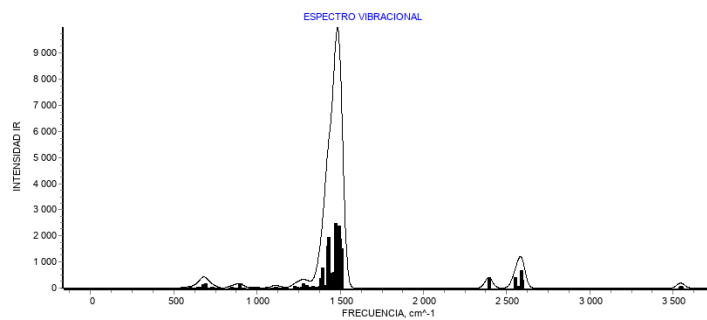
CO



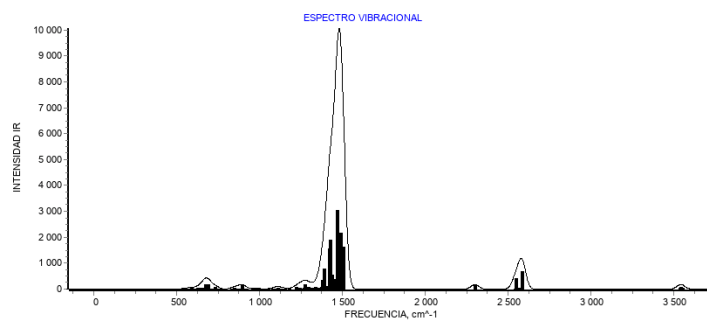
CO₂



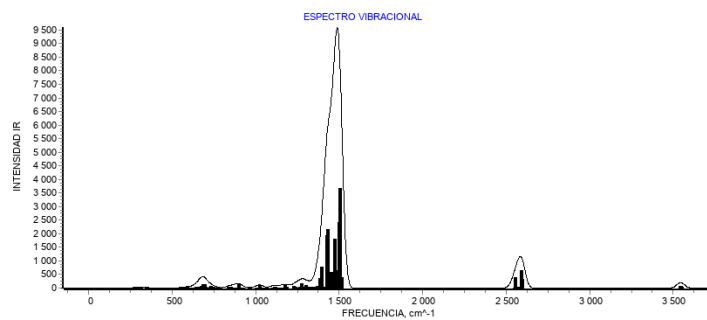
H₂S



N₂O



SO₂



Anexo A

Publicaciones

Publicaciones derivadas del proyecto:

1. Palomino-Asencio, L., García-Hernández, E., Shakerzadeh, E., & Chigo-Anota, E. (2024). Boron-nitride nanostructures for the detection of harmful gases (CO, CO₂, H₂S, N₂O, and SO₂). *Computational and Theoretical Chemistry*, **1236**, 114613.
2. Asencio, L. M. P., Salvador, N. B., Bautista, M. C. F., & Anota, E. C. (2024). ¿NANOMATERIALES DE NITRURO DE BORO CON ENLACES HOMONUCLEARES?. *RD-ICUAP*, 98-106.
3. Palomino-Asencio, L., Chigo-Anota, E., & García-Hernández, E. (2022). Insights on α -Glucose Biosensors/Carriers Based on Boron-Nitride Nanomaterials from an Atomistic and Electronic Point of View. *ChemPhysChem*, **23** (24), e202200310.
4. Palomino-Asencio, L., García-Hernández, E., & Chigo-Anota, E. (2022). Lauric acid adsorption on specific boron nitride fullerenes and the chemical influence of homonuclear bonds: a theoretical approach. *New Journal of Chemistry*, **46** (22), 10710-10715.

Congresos

Participación en congresos:

1. 2do Congreso Internacional de Estudiantes de Posgrado en Ingeniería Química (Noviembre 2022).
2. Twitter Latin American Conference EnvChemPSE (Julio 2023).
3. Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica (Noviembre 2023).



Boron-nitride nanostructures for the detection of harmful gases (CO, CO₂, H₂S, N₂O, and SO₂)

Luz Palomino-Asencio^{a,*}, Erwin García-Hernández^{b,*}, Ehsan Shakerzadeh^c,
Ernesto Chigo-Anota^{a,*}

^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química, Ciudad Universitaria, Puebla, Mexico

^b Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico Superior de Zacapoaxtla, 73680 Zacapoaxtla, Puebla, Mexico

^c Chemistry Department, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

ARTICLE INFO

Keywords:

Boron Nitride
Harmful gases
Sensors
DFT simulations

ABSTRACT

Boron-nitride (BN) structures are considered materials with several applications, including sensing platforms. Through density functional theory calculations based on the PBE-D3/6-311G(d,p) level of theory, we propose the boron-nitride nanosheet, armchair nanotube (5,5), and fullerene as possible sensors for the harmful gases CO, CO₂, H₂S, N₂O, and SO₂. According to our results, the systems exhibit adsorption energies of -0.10 eV to -1.26 eV, and remarkable electronic parameters such as chemical potential, energy gap, and HOMO and LUMO energies, ideal for serving as chemical sensors of such pollutant gases. The nanostructures can be selective to sense a particular gas, mainly CO, N₂O, and SO₂. Additionally, we note a dramatic change in the electrical conductivity up to 2.14 eV, and low recovery time from 15 μ s to 6.2 s. Finally, the BNNS-SO₂, BNNT-N₂O, BNNT-SO₂, and BNF-CO are the more promissory systems to be used as chemical sensors of SO₂, N₂O, and CO.

1. Introduction

Nanomaterials have revolutionized the science and engineering world since they have emerged as an interesting class of materials with several applications [1]. Due to their excellent properties, they have been proposed for applications in medical and electronic devices. [2] These can be found in reduced dimensionality, such as the case of graphene, insulated and reported in 2004 by Geim and Novoselov. This event has inspired the exploration of different nanostructures with versatile properties, such as boron nitride [3]. The boron nitride (BN) is a chemically stable material composed of an equal number of atoms of boron and nitrogen linked alternately [4]. The BN has characteristics such as a large surface area, structural defects, and high resistance to oxidation and corrosion, a good candidate for scientific applications [5]. This material is isoelectronic and isostructural to the carbon due to it exhibiting different polymorphic forms, such as hexagonal (h-BN), rhombohedral (r-BN), cubic (c-BN), and wurtzite (w-BN) [6]. The c-BN and w-BN are configurations of low density with hybridized bonds in sp³, while the h-BN and r-BN are found in the dense phase with hybridization sp² [7]. In addition, existing low-dimension boron nitride

materials, like the fullerenes which are 0D-dimensional (0D), the nanotubes, nanofibers, and nanoribbons are one-dimensional (1D), and the nanosheets are 2D-dimensional [8]. BN fullerenes (BNFs) have attracted attention for their properties, particularly the B₁₂N₁₂ fullerene. The B₁₂N₁₂ is an energetically stable nanocage, it was discovered in 1998 by Golberg et al. This model has a diameter between 0.4 to 0.7 nm and is composed of twelve boron and twelve nitrogen atoms with a hybridization sp², generating an octahedral truncated form, with thirty-six heteronuclear bonds. B₁₂N₁₂ possesses remarkable characteristics, which makes it ideal for several applications, such as adsorptive or sensing [9–15]. On the side of the 1D nanostructures, we have the BN nanotubes (BNNTs). These are structures enrolled with several configurations, such as armchair, zigzag, and chiral. Exhibit remarkable properties, among which stand their sensing and adsorption properties. Several works have applied BNNTs as capture platforms for several pollutant contaminants [16–19] and sensors for molecules of particular interest [20–25]. Likewise, the 2D BN systems, are compounds graphene-like and have been widely studied for their applications in adsorption processes [26–28].

On the other hand, the emission of contaminant gases is a global

* Corresponding authors.

E-mail addresses: palomino@alumno.buap.mx (L. Palomino-Asencio), erwin.gh@zacapoaxtla.tecnm.mx (E. García-Hernández), chigo@correo.buap.mx (E. Chigo-Anota).

<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2024.114613>

Received 25 January 2024; Received in revised form 19 April 2024; Accepted 20 April 2024

Available online 21 April 2024

2210-271X/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved.

¿NANOMATERIALES DE NITRURO DE BORO CON ENLACES HOMONUCLEARES?

¿BORON NITRIDE NANOMATERIALS WITH HOMONUCLEAR BONDS?

Luz María Palomino Asencio (1)
Noe Brígido Salvador (2)
María Corazón Flores Bautista (3)
Ernesto Chigo Anota (4)

<https://orcid.org/0000-0003-0053-5614>
<https://orcid.org/0009-0004-9105-2881>
<https://orcid.org/0000-0002-0683-4079>
<https://orcid.org/0000-0001-6037-7123>

Año 10 No. 30
Recibido: 16/mayo/2023
Aprobado: 15/abril/2024
Publicado: 30/mayo/2024

(1, 2) Estudiantes de Doctorado en Ingeniería Química- Facultad de Ingeniería Química, BUAP, 72570, Puebla México

(3) Colaboradora de la Facultad de Ingeniería Química, BUAP, 72570, Puebla México

(4) Cuerpo Académico Ingeniería en Materiales-Facultad de Ingeniería Química, BUAP, 72570, Puebla México

luz.palomino@alumno.buap.mx

noe.brigido@alumno.buap.mx

corazon.flores@alumno.buap.mx

ernesto.chigo@correo.buap.mx(*)

Insights on α -Glucose Biosensors/Carriers Based on Boron-Nitride Nanomaterials from an Atomistic and Electronic Point of View

Luz Palomino-Asencio,^[a] Ernesto Chigo-Anota,^{*[a]} and Erwin García-Hernández^{*[b]}

The interaction of α -glucose with a BN-nanosheet, BN-nanotube, and BN-fullerene, was analyzed from an atomistic and electronic point of view, to evaluate such nanostructures as possible carriers and/or biosensors of the α -glucose molecule. Adsorption energies are in the range of physisorption (-0.79 eV to -0.91 eV) for the BN-nanosheet and -nanotube, and chemisorption (-2.24 eV to -2.35 eV), for the BN-fullerene. All systems, exhibit semiconductor-like behavior and great stability according to $|LUMO-HOMO|$ energy gap $[Gap_{LH}]$ and chemical potential values, respectively. For the BN-nanosheet and -nanotube, the stabilization of the complexes is through hydrogen

bonds, while for BN-fullerene is through a covalent bond and charge transfer. Furthermore, the BN-fullerene is able to dissociate the α -glucose molecule, which could help to decompose such a compound, and be used for biological applications. The data taking into consideration solvent effects have no significant impact with respect to gas phase, except in the dipole moment (M_d) where we noticed an increase up to $\sim 45\%$. Our results suggest that BN-nanosheet and -nanotube, may act as biosensors, while BN-fullerene, may serve as a carrier or degrader of the α -glucose molecule.

Introduction

Boron-nitride (BN) materials have attracted the attention of many researchers by their particular properties and possible applications. BN can be found in different polymorphic configurations such as hexagonal (h-BN), cubic (c-BN), rhombohedral (r-BN), and wurtzite (w-BN).^[1–4] Also, it is possible to generate allotropes similar to carbon, for example; nanosheets, nanotubes, and nanocages.^[1–5] h-BN is considered an analog of graphite, and is commonly called “white graphite”.^[6] This shows unique properties besides being stable at high temperatures.^[7] Besides, exhibits excellent dielectric and thermal properties and is suitable for electronic devices in extreme conditions.^[7] The first proposal of BN nanotubes (BNNTs) was postulated by Blase and Rubio et al.^[8,9] They proposed through theoretical calculations that energy associated to go from a nanosheet to a nanotube in an h-BN is lower than in carbon.^[9] BNNTs present large values of the band gap, but exhibit properties such as mechanical strength and high thermal conductivity.^[9,10] For their part, Stéphan et al., reported the first creation of BN fullerenes

(BNFs) through electron irradiation of BN samples.^[11] BN fullerenes show semiconductor-insulator behavior depending on the size of the cage.^[12] Moreover, BNFs have been studied for their potential applications in environmental sciences, biomedical, among others.^[3,13]

In the last decade, BN materials have taken importance for their medical applications; 1) as biosensors and 2) as drug carriers owing to good biocompatibility and low cytotoxicity.^[14] One of the main biological applications is as carriers of anticancer drugs. In this regard, Sukhorukova et al. have proposed BN fullerenes as a DOX drug carrier and delivery on IAR-6-1 cells.^[15] While Li et al., proposed BN nanospheres as boron releasers in prostate cancer therapy.^[16] A problem with these materials is their low solubility. This can be tackled by means of functionalization with hydroxyl groups as has been reported.^[17] In this sense, Weng et al., evaluated hydroxylated porous BN materials as carriers and delivery of DOX, showing high potency in LNCaP cancer cells.^[18]

Regarding biosensor applications, Dabhi and collaborators evaluated boron-nitride nanoribbons as detectors of nucleobases as well as DNA sequencing.^[19] Likewise, several studies have proposed the use of these structures as detectors of molecules of different nature, like solvents,^[20] insecticides,^[21] and harmful gases,^[22] among others.

Diabetes mellitus is characterized by hyperglycemia which may generate serious health problems.^[23] Levels of plasma glucose ≥ 126 mg/dL are considered a diagnostic criterion for diabetes.^[24] One method for the determination of glucose is by means of glucose oxidase (GO).^[25] This enzyme oxidizes particularly the β -glucose molecule, generating a detachment of electrons, which are measured to send an electrical sign and translate it into a quantity of glucose. It is known, that in solution two forms of glucose are present in a percent of 36%

[a] L. Palomino-Asencio, Dr. E. Chigo-Anota
Facultad de Ingeniería Química,
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
72570 Puebla, México
E-mail: ernesto.chigo@correo.buap.mx

[b] Dr. E. García-Hernández
División de Mecatrónica, Subdirección de Posgrado e Investigación,
Tecnológico Nacional de México Campus Zacapoaxtla
73680 Zacapoaxtla, Puebla, México
E-mail: erwin.gh@zacapoaxtla.tecnm.mx

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/cphc.202200310>

An invited contribution to a Special Collection on Latin American Physical Chemistry



Cite this: *New J. Chem.*, 2022, 46, 10710

Lauric acid adsorption on specific boron nitride fullerenes and the chemical influence of homonuclear bonds: a theoretical approach†

Luz Palomino-Asencio,^{*a} Erwin García-Hernández^b and Ernesto Chigo-Anota ^{*a}

In the present work, the interaction between the B₁₂N₁₂, B₁₂N₁₂-16_{Hm}, B₂₃N₅ and B₄₇N₅₃ fullerenes and lauric acid is analyzed. We perform *in silico* calculations at the Kohn–Sham scheme within the framework of density functional theory using the HSEh1PBE/6-31G(d) level of theory, in order to evaluate the adsorption of lauric acid on neutral [B₁₂N₁₂ (pristine), B₁₂N₁₂-16_{Hm} (Hm = homonuclear bonds), and B₄₇N₅₃] and anionic fullerenes [B₂₃N₅]. The neutral systems present adsorption energy values in the range from –0.98 eV up to –2.26 eV, indicating a chemisorption generated between the oxygen atom of the lauric acid and a boron of the fullerenes. According to the quantum parameters, most systems are stable and could improve their solubility when complexes are formed with lauric acid. Also, the whole set of systems exhibits re-distribution and transfer of charge, which helps to stabilize them. In general, B₁₂N₁₂, B₁₂N₁₂-16_{Hm}, and B₄₇N₅₃ present good performance to adsorb lauric acid, and they may be proposed as nanovehicles to transport this particular molecule in biological applications and so on.

Received 21st March 2022,
Accepted 30th April 2022

DOI: 10.1039/d2nj01379g

rsc.li/njc

1. Introduction

Boron is an element widely known for its capacity to generate structures in a grid shape and especially nanocages, such as B₁₂-icosahedral and tetragonal boron.¹ This can be combined with other elements to produce structural arrangements based on boron–nitride (BN). BN is a chemical compound that can be found in different polymorphic configurations: hexagonal (h-BN), cubic (c-BN), rhombohedral (r-BN), and wurtzite (w-BN).^{2–5} This material is considered an analog of carbon (iso-electronic) because of its capacity to generate similar allotropes and low-dimensional structures, such as bidimensional nanosheets (2D), nanotubes (1D) and nanocages (0D).^{2–7} In addition, Stéphan *et al.* reported the first successful production of BN fullerenes by means of electronic irradiation to generate an octahedral model of BN with a diameter of 0.4–0.7 nm.⁸ This work inspired the search for new variants of BN nanostructures with high stability and different chemical compositions. In this sense, stoichiometric fullerenes with low-chemical composition have been reported, such as B₁₂N₁₂ (octahedral), B₁₆N₁₆, B₂₈N₂₈,

and B₃₆N₃₆,^{9–11} as well as non-stoichiometric fullerenes; *i.e.*, with different numbers of nitrogen and boron atoms, like B₂₄N₃₆, B₄₇N₅₃ and B₁₁₆N₁₂₄.^{12–14} BN fullerenes (BNFs) have been studied owing to potential applications in biomedical and environment sciences, and those related to energy production and storage.^{15,16} On the other hand, experimental studies report that oral intake of boron helps reduce the risk of prostate cancer by 54%, through the release of boron by means of BN nanocages.^{17–21}

Soliman *et al.* have evaluated the boron–nitride fullerenes as a drug delivery system for Favipiravir. They concluded that BN- and doped-systems could be used as vehicles to carry this drug.²² On the other hand, Xu *et al.*, by means of DFT calculations, evaluated BNFs as transporters of hydroxyurea, an anti-cancer drug, obtaining excellent results for their possible applications in therapy treatments.²³ Clearly, BNFs have been positioned as a good proposal in biological and medical applications.

In the last decade, antibiotic resistance has become a problem in infection disease treatment, increasing the need for safe and effective antimicrobials.²¹

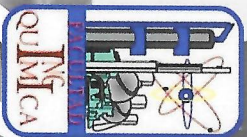
Lauric acid (LA) is the main fatty acid in coconut oil. It has been seen that LA has biological activities, such as antimicrobial, antifungal, and antiviral.^{24–26} Also, it is a precursor of monolaurin, which is a more powerful antimicrobial and antiviral agent.²⁷ Recently, LA was used as part of the drug therapy for treating HIV infection, showing good results.²⁷ Nakatsuji

^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química, Puebla, Mexico

^b Tecnológico Nacional de México Campus Zacapoaxtla, Subdirección de Posgrado e Investigación, División de Mecatrónica, Zacapoaxtla Puebla, Mexico.

E-mail: palominoluz21@gmail.com, ernesto.chigo@correo.buap.mx

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d2nj01379g>



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ingeniería Química



OTORGA LA PRESENTE

Constancia

A:

L. M. Palomino-Asencio, E. García-Hernández y E. Chigo-

Anota

Por la presentación de la ponencia titulada: "ESTUDIO TEÓRICO DE LA INTERACCIÓN DE CO, CO₂, H₂S, N₂O Y SO₂ SOBRE NANOESTRUCTURAS PRÍSTINAS DE NITRURO DE BORO" en el 2do. Congreso Internacional de Estudiantes de Posgrado en Ingeniería Química, llevado a cabo de forma virtual del 9 al 11 de noviembre de 2022.



M.I.C. María Guadalupe Tita Vázquez-Espinosa

De los Monteros

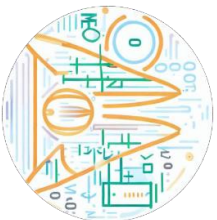
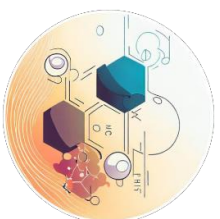
Directora de la Facultad de Ingeniería Química-
BUAP

Dra. Esmeralda Vidal Robles

Secretaria de Investigación y Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Química



Twitter
Latin
American
Conference
EnvChemPSE



July 20th, 2023

This is to certify that the poster

Adsorción de CO, CO₂, H₂S, N₂O y SO₂ sobre nanoestructuras de nitruro de boro: Un estudio teórico

L. Palomino-Asencio, E. García-Hernández, E. Chigo-Anota

has been presented in the 2023 Twitter Latin American Conference on Environmental and Chemical Process Systems Engineering #LatinEnvChemPSE.



Prof. Adrián Bonilla-Petriciolet
PROFESOR EN LA
INSTITUCIÓN TECNOLÓGICA
DE AGUASCALIENTES

Chairman of the Organizing Committee of #LatinEnvChemPSE

El Comité Nacional de la

Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica

XXI REUNION MEXICANA DE FISICOQUIMICA TEORICA
Otorga la presente



A: Luz María Palomino Ascencio, Erwin García Hernández, Ernesto Chigo Anota

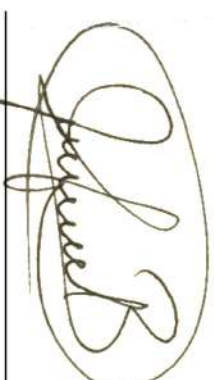
Por su participación en la XXI RMFQT con el trabajo “Estudio DFT de la adsorción de gases contaminantes sobre nanomateriales de nitruro de boro”, ocurrida en Pachuca, Hidalgo del 9 al 11 de noviembre de 2023



Dr. Julián Cruz Borbolla

UAEH

Comité Local de la RMFQT



Dr. Joaquín Barroso Flores

UNAM

Comité Nacional de la RMFQT

- [1] Vaishali Sharma, Hardik L Kagdada, Prafulla K Jha, Piotr Śpiewak, and Krzysztof J Kurzydłowski. Thermal transport properties of boron nitride based materials: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120:109622, 2020.
- [2] Alejandro Escobedo-Morales, Lorenzo Tepech-Carrillo, Alejandro Bautista-Hernández, José Humberto Camacho-García, Diego Cortes-Arriagada, and Ernesto Chigo-Anota. Effect of chemical order in the structural stability and physicochemical properties of b12n12 fullerenes. *Scientific reports*, 9(1):1–11, 2019.
- [3] Michael B Jakubinek, Keun Su Kim, Myung Jong Kim, Angel A Martí, and Matteo Pasquali. Recent advances and perspective on boron nitride nanotubes: From synthesis to applications. *Journal of Materials Research*, pages 1–16, 2022.
- [4] Kadir Mercan and Ömer Civalek. Comparative stability analysis of boron nitride nanotube using md simulation and nonlocal elasticity theory. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 13(4):189–200, 2021.
- [5] Ernesto Chigo Anota, Martin Salazar Villanueva, Dolores García Toral, Lorenzo Tepech Carrillo, and Maria del Rosario Melchor Martínez. Physicochemical properties of armchair non-stoichiometric boron nitride nanotubes: a density functional theory analysis. *Superlattices and Microstructures*, 89:319–328, 2016.

- [6] Feng-Yin Li, Roberts I Eglitis, Hong-Xing Zhang, and Ran Jia. Reasonable bn nanotubes composed of b–b and n–n bonds: A theoretical prediction. *Applied Surface Science*, 608:155156, 2023.
- [7] Mohammad Jafar Molaei, Mohammad Younas, and Mashallah Rezakazemi. A comprehensive review on recent advances in two-dimensional (2d) hexagonal boron nitride. *ACS Applied Electronic Materials*, 3(12):5165–5187, 2021.
- [8] Shayan Angizi, Maryam Khalaj, Sayed Ali Ahmad Alem, Amir Pakdel, Magnus Willander, Amir Hatamie, and Abdolreza Simchi. towards the two-dimensional hexagonal boron nitride (2d h-bn) electrochemical sensing platforms. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(12):126513, 2020.
- [9] Qunhong Weng, Xuebin Wang, Xi Wang, Yoshio Bando, and Dmitri Golberg. Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 45(14):3989–4012, 2016.
- [10] Melis Emanet, Özlem Sen, Irem Çulha Taşkin, and Mustafa Çulha. Synthesis, functionalization, and bioapplications of two-dimensional boron nitride nanomaterials. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 7:363, 2019.
- [11] Xiang-Fen Jiang, Qunhong Weng, Xue-Bin Wang, Xia Li, Jun Zhang, Dmitri Golberg, and Yoshio Bando. Recent progress on fabrications and applications of boron nitride nanomaterials: a review. *Journal of Materials Science & Technology*, 31(6):589–598, 2015.
- [12] Amir Pakdel, Chunyi Zhi, Yoshio Bando, and Dmitri Golberg. Low-dimensional boron nitride nanomaterials. *Materials Today*, 15(6):256–265, 2012.
- [13] Mohammed J Mezziani, Wei-Li Song, Ping Wang, Fushen Lu, Zhiling Hou, Ankoma Anderson, Halidan Maimaiti, and Ya-Ping Sun. Boron nitride nanomaterials for thermal management applications. *ChemPhysChem*, 16(7):1339–1346, 2015.
- [14] Xia Li, Xiupeng Wang, Jun Zhang, Nobutaka Hanagata, Xuebin Wang, Qunhong Weng, Atsuo Ito, Yoshio Bando, and Dmitri Golberg. Hollow boron nitride nanospheres as boron reservoir for prostate cancer treatment. *Nature communications*, 8:13936, January 2017.

- [15] Preeti Singla, Neetu Goel, Sonal Singhal, et al. Boron nitride nanomaterials with different morphologies: synthesis, characterization and efficient application in dye adsorption. *Ceramics International*, 41(9):10565–10577, 2015.
- [16] Ihsanullah Ihsanullah. Boron nitride-based materials for water purification: Progress and outlook. *Chemosphere*, 263:127970, 2021.
- [17] Mehdi Yoosefian, Nazanin Etminan, Maryam Zeraati Moghani, Samaneh Mirzaei, and Shima Abbasi. The role of boron nitride nanotube as a new chemical sensor and potential reservoir for hydrogen halides environmental pollutants. *Superlattices and Microstructures*, 98:325–331, 2016.
- [18] Veerabhadran Ramanathan and Yan Feng. Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives. *Atmospheric environment*, 43(1):37–50, 2009.
- [19] Simon Caney. Justice and the distribution of greenhouse gas emissions. *Journal of global ethics*, 5(2):125–146, 2009.
- [20] Ahmed Abdullah Ibrahim. Carbon dioxide and carbon monoxide level detector. In *2018 21st International Conference of Computer and Information Technology (ICCIT)*, pages 1–5. IEEE, 2018.
- [21] Nadeem Baig, Irshad Kammakakam, and Wail Falath. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2(6):1821–1871, 2021.
- [22] Qiong Wu, Wei-shou Miao, Han-jun Gao, David Hui, et al. Mechanical properties of nanomaterials: A review. *Nanotechnology Reviews*, 9(1):259–273, 2020.
- [23] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [24] WH Balmain. Xlvi. observations on the formation of compounds of boron and silicon with nitrogen and certain metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 21(138):270–277, 1842.

- [25] Jun Yin, Jidong Li, Yang Hang, Jin Yu, Guoan Tai, Xuemei Li, Zhuhua Zhang, and Wanlin Guo. Boron nitride nanostructures: fabrication, functionalization and applications. *Small*, 12(22):2942–2968, 2016.
- [26] Luigi Stagi, Junkai Ren, and Plinio Innocenzi. From 2-d to 0-d boron nitride materials, the next challenge. *Materials*, 12(23):3905, 2019.
- [27] Harold W Kroto, James R Heath, Sean C O’Brien, Robert F Curl, and Richard E Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162–163, 1985.
- [28] Mohammad Yousefi, Mehdi Salehi Rad, Romina Shakibazadeh, Leila Ghodrati, and Mehrdad Ataie Kachoeie. Simulating a heteroatomic cbn fullerene-like nanocage towards the drug delivery of fluorouracil. *Molecular Simulation*, pages 1–9, 2022.
- [29] Hussain Alathlawi and Muhammad Huda. Electronic and magnetic properties of silicon-carbide fullerenes-like nanostructures. *Bulletin of the American Physical Society*, 66, 2021.
- [30] D. Golberg, Y. Bando, O. Stéphan, and K. Kurashima. Octahedral boron nitride fullerenes formed by electron beam irradiation. *Applied Physics Letters*, 73(17):2441–2443, 1998.
- [31] MR Jalali Sarvestani and Z Doroudi. Alprazolam adsorption on the surface of boron nitride nanocage (b12n12): A dft investigation. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 95(2):S338–S345, 2021.
- [32] A Rodríguez Juárez, F Ortiz-Chi, R Pino-Ríos, G Cárdenas-Jirón, M Salazar Villanueva, and E Chigo Anota. The boron nitride (b116n124) fullerene: Stability and electronic properties from dft simulations. *Chemical Physics Letters*, 741:137097, 2020.
- [33] Richard D Bardo, Clyde T Stanton, and Walter H Jones. Predicted structures of precursors b4n6h8, b4n8h8, and b4n8h6 and the b24n36 analog of c60. *Inorganic Chemistry*, 34(5):1271–1272, 1995.
- [34] A Rodríguez Juárez, F Ortiz-Chi, M Borges-Martinez, G Cardenas-Jiron, M Salazar Villanueva, and E Chigo Anota. Stability, electronic and optical properties of the boron nitride cage (b47n53) from quantum mechanical calculations. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 111:118–126, 2019.

- [35] Ian M Thompson, April B Cabang, and Michael J Wargovich. Future directions in the prevention of prostate cancer. *Nature reviews Clinical oncology*, 11(1):49–60, 2014.
- [36] J Carreto Escobar, M Salazar Villanueva, A Bautista Hernández, D Cortés-Arriagada, and E Chigo Anota. Interactions of b12n12 fullerenes on graphene and boron nitride nanosheets: A dft study. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 86:27–34, 2019.
- [37] Qianqian Song, Jianli Liang, Yi Fang, Zhonglu Guo, Zhao Du, Lei Zhang, Zhenya Liu, Yang Huang, Jing Lin, and Chengchun Tang. Nickel (ii) modified porous boron nitride: An effective adsorbent for tetracycline removal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 394:124985, 2020.
- [38] HM Badran, Kh M Eid, and HY Ammar. A dft study on the effect of the external electric field on ammonia interaction with boron nitride nano-cage. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 141:109399, 2020.
- [39] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348):56–58, 1991.
- [40] V. Vijayaraghavan and Liangchi Zhang. Consistent computational modeling of mechanical properties of carbon and boron nitride nanotubes. *JOM*, 72:3968–3976, 2020.
- [41] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, and M. L. Cohen. Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes. *Europhysics Letters*, 28(5):335, nov 1994.
- [42] Nasreen G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, Vincent H. Crespi, Marvin L. Cohen, Steven G. Louie, and A. Zettl. Boron nitride nanotubes. *Science*, 269(5226):966–967, 1995.
- [43] Rodrigo Ponce Perez, Gregorio Cicoletzi, and Noboru Takeuchi. Zig-zag boron nitride nanotubes functionalization with acetylene molecules: a density functional theory study. *Adsorption*, 25, 01 2019.
- [44] Renzhi Ma, Yoshio Bando, Hongwei Zhu, Tadao Sato, Cailu Xu, and Dehai Wu. Hydrogen uptake in boron nitride nanotubes at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 124(26):7672–7673, 2002.
- [45] Charlotte Allard, Léonard Schué, Frédéric Fossard, Gaëlle Recher, Rafaella Nascimento, Emmanuel Flahaut, Annick Loiseau, Patrick Desjardins, Richard Martel, and Etienne Gaufrès.

- Confinement of dyes inside boron nitride nanotubes: photostable and shifted fluorescence down to the near infrared. *Advanced Materials*, 32(29):2001429, 2020.
- [46] Hyeonhu Bae, Tanveer Hussain, Heechol Choi, and Hoonkyung Lee. Boron-rich boron nitride nanotubes as highly selective adsorbents for selected diatomic air pollutants: A dft study. *Advanced Theory and Simulations*, 5(4):2100409, 2022.
- [47] Mingsheng Xu, Tao Liang, Minmin Shi, and Hongzheng Chen. Graphene-like two-dimensional materials. *Chemical reviews*, 113(5):3766–3798, 2013.
- [48] Isaac G Juma, Gwangwoo Kim, Deep Jariwala, and Sanjay K Behura. Direct growth of hexagonal boron nitride on non-metallic substrates and its heterostructures with graphene. *Science*, 24(11):103374, 2021.
- [49] Md Golam Rasul, Alper Kiziltas, Babak Arfaei, and Reza Shahbazian-Yassar. 2d boron nitride nanosheets for polymer composite materials. *npj 2D Materials and Applications*, 5(1):1–18, 2021.
- [50] Mohsen Doust Mohammadi, Hewa Y Abdullah, Hitler Louis, and Gideon E Mathias. 2d boron nitride material as a sensor for h₂sicl₂. *Computational and Theoretical Chemistry*, page 113742, 2022.
- [51] Amar F Khan, Dale AC Brownson, Edward P Randviir, Graham C Smith, and Craig E Banks. 2d hexagonal boron nitride (2d-hbn) explored for the electrochemical sensing of dopamine. *Analytical chemistry*, 88(19):9729–9737, 2016.
- [52] B Chettri, PK Patra, Nguyen N Hieu, and DP Rai. Hexagonal boron nitride (h-bn) nanosheet as a potential hydrogen adsorption material: A density functional theory (dft) study. *Surfaces and Interfaces*, 24:101043, 2021.
- [53] Lei Fang and Zexing Cao. Co₂ activation and capture on a si-doped h-bn sheet: Insight into the local bonding effect of single si sites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(9):5048–5055, 2021.
- [54] Pengbo Hu, Shujuan Wang, and Yuqun Zhuo. Co₂ adsorption enhancement over al/c-doped h-bn: A dft study. *Chemosphere*, 292:133396, 2022.

- [55] Diego Cortés-Arriagada, Nery Villegas-Escobar, and Daniela E Ortega. Fe-doped graphene nanosheet as an adsorption platform of harmful gas molecules (CO, CO₂, SO₂ and H₂S), and the co-adsorption in O₂ environments. *Applied Surface Science*, 427:227–236, 2018.
- [56] Michael Prather, Dieter Ehhalt, Frank Dentener, Ralf Derwent, Egor Dlugokencky, Egon Holland, Ivar Isaksen, Jiro Katima, Volker Kirchhoff, Paul Matson, et al. *Atmospheric chemistry and greenhouse gases*. New York, Cambridge University Press, 2001.
- [57] Elisabeth Crawford. Arrhenius' 1896 model of the greenhouse effect in context. *AMBIO-STOCKHOLM*, 26:6–11, 1997.
- [58] XF Lou and J Nair. The impact of landfilling and composting on greenhouse gas emissions—a review. *Bioresource technology*, 100(16):3792–3798, 2009.
- [59] Dave S Reay, Eric A Davidson, Keith A Smith, Pete Smith, Jerry M Melillo, Frank Dentener, and Paul J Crutzen. Global agriculture and nitrous oxide emissions. *Nature climate change*, 2(6):410–416, 2012.
- [60] Adnan Ali Khan, Ashfaq Ahmad, Hassan M Al-Swaidan, Sajjad Haider, Muhammad Saeed Akhtar, and Salah Uddin Khan. Density functional theory study of p-embedded SiC monolayer as a robust metal free catalyst for N₂O reduction and CO oxidation. *Molecular Catalysis*, 527:112392, 2022.
- [61] Dave Chadwick, Sven Sommer, Rachel Thorman, David Fanguero, Laura Cardenas, Barbara Amon, and Tom Misselbrook. Manure management: Implications for greenhouse gas emissions. *Animal Feed Science and Technology*, 166:514–531, 2011.
- [62] Klaus Butterbach-Bahl, Elizabeth M Baggs, Michael Dannenmann, Ralf Kiese, and Sophie Zechmeister-Boltenstern. Nitrous oxide emissions from soils: how well do we understand the processes and their controls? *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 368(1621):20130122, 2013.
- [63] Kamal A Soliman and S Abdel Aal. The efficiency of n- and p-type doping silicon carbide nanocage toward (NO₂, SO₂, and NH₃) gases. *Chemical Papers*, pages 1–19, 2022.

- [64] Milan Králik. Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers*, 68(12):1625–1638, 2014.
- [65] Neeraj Goel and Mahesh Kumar. Recent advances in ultrathin 2d hexagonal boron nitride based gas sensors. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(5):1537–1549, 2021.
- [66] Fabio AL de Souza, Ganesh Sivaraman, Jens Hertkorn, Rodrigo G Amorim, Maria Fyta, and Wanderlã L Scopel. Hybrid 2d nanodevices (graphene/h-bn): selecting no x gas through the device interface. *Journal of materials chemistry A*, 7(15):8905–8911, 2019.
- [67] Ayaz Ali, Ozhan Koybasi, Wen Xing, Daniel N Wright, Deepak Varandani, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Bodh R Mehta, and Branson D Belle. Single digit parts-per-billion nox detection using mos2/hbn transistors. *Sensors and Actuators A: Physical*, 315:112247, 2020.
- [68] Taha Ayari, Chris Bishop, Matthew B Jordan, Suresh Sundaram, Xin Li, Saiful Alam, Youssef ElGmili, Gilles Patriarche, Paul L Voss, Jean Paul Salvestrini, et al. Gas sensors boosted by two-dimensional h-bn enabled transfer on thin substrate foils: towards wearable and portable applications. *Scientific reports*, 7(1):15212, 2017.
- [69] Alejandro García-Miranda Ferrari, Samuel J Rowley-Neale, and Craig E Banks. Recent advances in 2d hexagonal boron nitride (2d-hbn) applied as the basis of electrochemical sensing platforms. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 413:663–672, 2021.
- [70] Qiao Sun, Zhen Li, Debra J Searles, Ying Chen, Gaoqing Lu, and Aijun Du. Charge-controlled switchable co2 capture on boron nitride nanomaterials. *Journal of the American Chemical Society*, 135(22):8246–8253, 2013.
- [71] Guo-hong Fan, Sheng Zhu, Xiao-kun Li, Ke Ni, and Hong Xu. Ab initio investigation of pristine and doped single-walled boron nitride nanotubes as acetone sensor. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1115:208–216, 2017.
- [72] Haining Liu and C Heath Turner. Oxygen adsorption characteristics on hybrid carbon and boron-nitride nanotubes. *Journal of computational chemistry*, 35(14):1058–1063, 2014.

- [73] Adilson Luís Pereira Silva, Natanael de Sousa Sousa, and Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior. Theoretical studies with b₁₂n₁₂ as a toxic gas sensor: a review. *Journal of Nanoparticle Research*, 25(1):22, 2023.
- [74] HY Ammar, Kh M Eid, and HM Badran. Interaction and detection of formaldehyde on pristine and doped boron nitride nano-cage: Dft calculations. *Materials Today Communications*, 25:101408, 2020.
- [75] Mohammad Reza Jalali Sarvestani, Saeid Abrahi Vahed, and Roya Ahmadi. Cefalexin adsorption on the surface of pristine and al-doped boron nitride nanocages (b₁₂n₁₂ and alb₁₁n₁₂): A theoretical study. *South African Journal of Chemical Engineering*, 47(1):60–66, 2024.
- [76] HY Ammar, HM Badran, and Kh M Eid. Tm-doped b₁₂n₁₂ nano-cage (tm= mn, fe) as a sensor for co, no, and nh₃ gases: A dft and td-dft study. *Materials Today Communications*, 25:101681, 2020.
- [77] Shahid Hussain, Riaz Hussain, Muhammad Yasir Mehboob, Shahzad Ali Shahid Chatha, Abdullah Ijaz Hussain, Ali Umar, Muhammad Usman Khan, Mahmood Ahmed, Muhammad Adnan, and Khurshid Ayub. Adsorption of phosgene gas on pristine and copper-decorated b₁₂n₁₂ nanocages: a comparative dft study. *ACS omega*, 5(13):7641–7650, 2020.
- [78] Adilson Luis Pereira Silva and Jaldyr de Jesús Gomes Varela Júnior. Density functional theory study of cu-modified b₁₂n₁₂ nanocage as a chemical sensor for carbon monoxide gas. *Inorganic Chemistry*, 62(5):1926–1934, 2022.
- [79] Ali Shokuhi Rad and Khurshid Ayub. O₃ and so₂ sensing concept on extended surface of b₁₂n₁₂ nanocages modified by nickel decoration: a comprehensive dft study. *Solid State Sciences*, 69:22–30, 2017.
- [80] Hiroyasu Furukawa, Nakeun Ko, Yong Bok Go, Naoki Aratani, Sang Beom Choi, Eunwoo Choi, A Özgür Yazaydin, Randall Q Snurr, Michael O’Keeffe, Jaheon Kim, et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*, 329(5990):424–428, 2010.

- [81] Martin Cinke, Jing Li, Charles W Bauschlicher Jr, Alessandra Ricca, and M Meyyappan. Co₂ adsorption in single-walled carbon nanotubes. *Chemical physics letters*, 376(5-6):761–766, 2003.
- [82] Wilfred F van Gunsteren, Jožica Dolenc, and Alan E Mark. Molecular simulation as an aid to experimentalists. *Current opinion in structural biology*, 18(2):149–153, 2008.
- [83] Sam McArdle, Suguru Endo, Alán Aspuru-Guzik, Simon C Benjamin, and Xiao Yuan. Quantum computational chemistry. *Reviews of Modern Physics*, 92(1):015003, 2020.
- [84] Ira N Levine. *Química cuántica*. Pearson educación, 2001.
- [85] Erwin Schrödinger. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der physik*, 385(13):437–490, 1926.
- [86] Michael JS Dewar, Eve G Zoebisch, Eamonn F Healy, and James JP Stewart. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. am1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, 107(13):3902–3909, 1985.
- [87] Jiří Hostaš, Jan Řezáč, and Pavel Hobza. On the performance of the semiempirical quantum mechanical pm6 and pm7 methods for noncovalent interactions. *Chemical Physics Letters*, 568:161–166, 2013.
- [88] Robert G Parr. Density functional theory of atoms and molecules. In *Horizons of quantum chemistry*, pages 5–15. Springer, 1980.
- [89] Ira N Levine, Ángel González Ureña, and Antonio Rey Gayo. *Fisicoquímica*, volume 1. McGraw-Hill Madrid, 2004.
- [90] Dmitrij Rappoport, Nathan RM Crawford, Filipp Furche, and Kieron Burke. Which functional should i choose. *Comput. Inorg. Bioinorg. Chem*, 594, 2008.
- [91] John P. Perdew and Karla Schmidt. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conference Proceedings*, 577(1):1–20, 2001.

- [92] Axel D Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6):3098, 1988.
- [93] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2):785, 1988.
- [94] John P Perdew, P Ziesche, and H Eschrig. Electronic structure of solids' 91, 1991.
- [95] John P Perdew and Yue Wang. Erratum: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [phys. rev. b 45, 13244 (1992)]. *Physical Review B*, 98(7):079904, 2018.
- [96] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
- [97] Fred A Hamprecht, Aron J Cohen, David J Tozer, and Nicholas C Handy. Development and assessment of new exchange-correlation functionals. *The Journal of chemical physics*, 109(15):6264–6271, 1998.
- [98] BHLB Hammer, Lars Bruno Hansen, and Jens Kehlet Nørskov. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals. *Physical review B*, 59(11):7413, 1999.
- [99] Jianmin Tao, John P Perdew, Viktor N Staroverov, and Gustavo E Scuseria. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical review letters*, 91(14):146401, 2003.
- [100] JM Garcia de la Vega and B Miguel. Basis sets for computational chemistry. *Introduction to Advanced Topics of Computational Chemistry, edited by LA Montero, LA Diaz, and R. Bader*, pages 41–80, 2003.
- [101] Eva Perlt. *Basis sets in computational chemistry*. Springer, 2021.
- [102] Balazs Nagy and Frank Jensen. Basis sets in quantum chemistry. *Reviews in computational chemistry*, 30:93–149, 2017.

- [103] Robert Withnall, Babur Z Chowdhry, Stephen Bell, and Trevor J Dines. Computational chemistry using modern electronic structure methods. *Journal of chemical education*, 84(8):1364, 2007.
- [104] Julia Contreras-García, Erin R Johnson, Shahar Keinan, Robin Chaudret, Jean-Philip Piquemal, David N Beratan, and Weitao Yang. Nciplot: a program for plotting noncovalent interaction regions. *Journal of chemical theory and computation*, 7(3):625–632, 2011.
- [105] Julia Contreras-García, Roberto A Boto, Fernando Izquierdo-Ruiz, Igor Reva, Tatiana Woller, and Mercedes Alonso. A benchmark for the non-covalent interaction (nci) index or... is it really all in the geometry? *Theoretical Chemistry Accounts*, 135:1–14, 2016.
- [106] Nyiang Kennet Nkungli and Julius Numbonui Ghogomu. Theoretical analysis of the binding of iron (iii) protoporphyrin ix to 4-methoxyacetophenone thiosemicarbazone via dft-d3, mep, qtaim, nci, elf, and lol studies. *Journal of Molecular Modeling*, 23:1–20, 2017.
- [107] Juan Andres, Slawomir Berski, Julia Contreras-García, and Patricio Gonzalez-Navarrete. Following the molecular mechanism for the $\text{nh}_3^+ \text{lih} \rightarrow \text{linh}_2^+ \text{h}_2$ chemical reaction: a study based on the joint use of the quantum theory of atoms in molecules (qtaim) and noncovalent interaction (nci) index. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(9):1663–1672, 2014.
- [108] Richard F W Bader. Atoms in molecules: A quantum theory. *Clarendon: Oxford, UK*, 1990.
- [109] Axel Becke. *The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design*. John Wiley & Sons, 2007.
- [110] Joseph W Ochterski. Thermochemistry in gaussian. *Gaussian Inc*, 1(1), 2000.
- [111] RBS Krishnan, J Stephen Binkley, Rolf Seeger, and John A Pople. Self-consistent molecular orbital methods. xx. a basis set for correlated wave functions. *The Journal of chemical physics*, 72(1):650–654, 1980.
- [112] Juan-José García, Raymundo Hernández-Esparza, Rubicelia Vargas, William Tiznado, and Jorge Garza. Formation of small clusters of nacl dihydrate in the gas phase. *New Journal of Chemistry*, 43(11):4342–4348, 2019.

- [113] James J P Stewart. Optimization of parameters for semiempirical methods vi: more modifications to the nndo approximations and re-optimization of parameters. *Journal of molecular modeling*, 19(1):1 – 32, 2013.
- [114] James J P Stewart. Mopac2012. <http://openmopac.net/>, 2012.
- [115] Matthias Ernzerhof and Gustavo E Scuseria. Assessment of the perdew–burke–ernzerhof exchange–correlation functional. *The Journal of chemical physics*, 110(11):5029–5036, 1999.
- [116] John P Perdew, Matthias Ernzerhof, and Kieron Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of chemical physics*, 105(22):9982–9985, 1996.
- [117] A Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *Chemical Physics*, 98:5648, 1993.
- [118] Jeng-Da Chai and Martin Head-Gordon. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(44):6615–6620, 2008.
- [119] José L Gázquez. Perspectives on the density functional theory of chemical reactivity. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 52(1):3–10, 2008.
- [120] Robert S Mulliken. A new electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities. *The Journal of Chemical Physics*, 2(11):782–793, 1934.
- [121] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand,

- K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian~09 Revision A.02, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [122] Tian Lu and Feiwu Chen. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of computational chemistry*, 33(5):580–592, 2012.
- [123] Kerry Wrighton-Araneda and Diego Cortés-Arriagada. Removal of water-soluble inorganic arsenicals with phosphorene oxide nanoadsorbents: a first-principles study. *Chemical Engineering Journal*, 426:131471, 2021.
- [124] Uroosa Sohail, Faizan Ullah, Tariq Mahmood, Shabbir Muhammad, and Khurshid Ayub. Adsorption of industrial gases (ch₄, co₂, and co) on olympicene: A dft and ccsd (t) investigation. *ACS Omega*, 2022.
- [125] Tian Lu. Visualization analysis of covalent and noncovalent interactions in real space. *Angewandte Chemie International Edition*, page e202504895, 2025.
- [126] Mohsen Doust Mohammadi, Hewa Y Abdullah, Hitler Louis, and Gideon E Mathias. 2d boron nitride material as a sensor for h₂sicl₂. *Computational and Theoretical Chemistry*, page 113742, 2022.
- [127] Tjalling Koopmans. Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms. *physica*, 1(1-6):104–113, 1934.
- [128] James F Janak. Proof that $\partial \epsilon / \partial n_i = \epsilon_i$ in density-functional theory. *Physical Review B*, 18(12):7165, 1978.
- [129] Zhao-ying Chen and Jin-long Yang. The b3lyp hybrid density functional study on solids. *Frontiers of Physics in China*, 1:339–343, 2006.
- [130] M Buvaneswari, R Santhakumari, C Usha, R Jayasree, and Suresh Sagadevan. Synthesis, growth, structural, spectroscopic, optical, thermal, dft, homo–lumo, mep, nbo analysis and thermodynamic properties of vanillin isonicotinic hydrazide single crystal. *Journal of Molecular Structure*, 1243:130856, 2021.

- [131] Tanushree Sutradhar and Anirban Misra. Theoretical study on the nonlinear optical property of boron nitride nanoclusters functionalized by electron donating and electron accepting groups. *The Journal of Physical Chemistry A*, 125(12):2436–2445, 2021.
- [132] Mohsen Doust Mohammadi, Hewa Y Abdullah, Vijayanand Kalamse, and Ajay Chaudhari. Interaction of fluorouracil drug with boron nitride nanotube, al doped boron nitride nanotube and bc₂n nanotube. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1212:113699, 2022.
- [133] Keivan Javanmard, Saeed Farhadi, Abedin Zabardasti, and Farzaneh Mahmoudi. Radioactive iodine capture by hexagonal boron nitride (h-bn) nanosheets in liquid and vapor phases: Experimental and theoretical studies. *Materials Chemistry and Physics*, 332:130212, 2025.
- [134] Jaya Baranwal, Brajesh Barse, Gianluca Gatto, Gabriela Broncova, and Amit Kumar. Electrochemical sensors and their applications: A review. *Chemosensors*, 10(9):363, 2022.
- [135] Xin Gu, Michael J Trujillo, Jacob E Olson, and Jon P Camden. Sers sensors: recent developments and a generalized classification scheme based on the signal origin. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 11(1):147–169, 2018.
- [136] Chandhinipriya Sivaraman, Shankar Vijayalakshmi, Estelle Leonard, Suresh Sagadevan, and Ranjitha Jambulingam. Current developments in the effective removal of environmental pollutants through photocatalytic degradation using nanomaterials. *Catalysts*, 12(5):544, 2022.
- [137] Barbara Bankiewicz, Piotr Matczak, and Marcin Palusiak. Electron density characteristics in bond critical point (qt_{aim}) versus interaction energy components (sapt): the case of charge-assisted hydrogen bonding. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(1):452–459, 2012.
- [138] Mohsen Doust Mohammadi and Hewa Y Abdullah. The adsorption of chlorofluoromethane on pristine, and al- and ga-doped boron nitride nanosheets: a dft, nbo, and qt_{aim} study. *Journal of Molecular Modeling*, 26:1–15, 2020.
- [139] Alexandra B Santos-Putungan, Nataša Stojić, Nadia Binggeli, and Francis NC Paraan. Strong chemisorption of co₂ on b₁₀–b₁₃ planar-type clusters. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 31(14):145504, 2019.

- [140] Alma Delia Ocotitla Muñoz, Alejandro Escobedo-Morales, Ehsan Skakerzadeh, and Ernesto Chigo Anota. Effect of homonuclear boron bonds in the adsorption of dna nucleobases on boron nitride nanosheets. *Journal of Molecular Liquids*, 322:114951, 2021.
- [141] Annie Grosman and Camille Ortega. Influence of elastic deformation of porous materials in adsorption-desorption process: A thermodynamic approach. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 78(8):085433, 2008.
- [142] Angeles Aroca, Cecilia Gotor, Diane C Bassham, and Luis C Romero. Hydrogen sulfide: from a toxic molecule to a key molecule of cell life. *Antioxidants*, 9(7):621, 2020.
- [143] Basheer Ahmed Kalwar, Wang Fangzong, Amir Mahmood Soomro, Muhammad Rafique Naich, Muhammad Hammad Saeed, and Irfan Ahmed. Highly sensitive work function type room temperature gas sensor based on ti doped hbn monolayer for sensing co₂, co, h₂s, hf and no. a dft study. *RSC advances*, 12(53):34185–34199, 2022.
- [144] Donglin Li, Wenliang Li, and Jingping Zhang. The adsorption behavior of h₂s, so₂, co, and o₃ on non-noble metal doped bn: A theoretical study. *Surfaces and Interfaces*, 30:101958, 2022.
- [145] Xin Liu and Zahra Ahmadi. H₂O and h₂s adsorption by assistance of a heterogeneous carbon-boron-nitrogen nanocage: computational study. *Main Group Chemistry*, 21(1):185–193, 2022.
- [146] Eugenio Meloni, Marco Martino, Simona Renda, Olga Muccioli, Pluton Pullumbi, Federico Brandani, and Vincenzo Palma. Development of innovative structured catalysts for the catalytic decomposition of n₂o at low temperatures. *Catalysts*, 12(11):1405, 2022.
- [147] Zhongqi Zhuang, Bin Guan, Junyan Chen, Chunzheng Zheng, Jiefei Zhou, Tianxu Su, Yujun Chen, Chenyu Zhu, Xuehan Hu, Sikai Zhao, et al. Review of nitrous oxide direct catalytic decomposition and selective catalytic reduction catalysts. *Chemical Engineering Journal*, page 150374, 2024.
- [148] Abdullah Al-Sunaidi. Adsorption of so₂ and no₂ on metal-doped boron nitride nanotubes: a computational study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1092:108–113, 2016.

- [149] Wen-Qiang Gong, Xian-Lu Wu, Zhang-Min Li, Yan Zhou, Wenshuai Zhu, and Duan-Jian Tao. Sulfate ionic liquids impregnated 2d boron nitride nanosheets for trace so₂ capture with high capacity and selectivity. *Separation and Purification Technology*, 270:118824, 2021.
- [150] Mohammad Hassan Hadizadeh, Yongxia Hu, Fei Xu, and Wenxing Wang. Mechanism insights and experimental feasibility of using boron nitride nanocones for rapid adsorption and degradation of sf₆ decomposition compounds. *Scientific Reports*, 14(1):27317, 2024.
- [151] Ying Huang, Chunying Rong, Ruiqin Zhang, and Shubin Liu. Evaluating frontier orbital energy and homo/lumo gap with descriptors from density functional reactivity theory. *Journal of molecular modeling*, 23:1–12, 2017.
- [152] Farnaz Seyed Ghoreishi, Ali Mahmoudi, and Shahram Moradi Dehaghi. Dft insights into the electronic properties and gas sensing performance of c₁₉x (x= c, n, and si) nanocages for the detection of co₂, co, n₂, and h₂ gases. *Diamond and Related Materials*, 148:111348, 2024.
- [153] Hongbing Shi, Junxian Chen, and Shengping Yu. Dft study on adsorption of small gas molecules on pt-capped armchair and zigzag single-walled carbon nanotubes. *Materials Today Communications*, 37:107200, 2023.
- [154] Ruslan P. Ozerov and Anatoli A. Vorobyev. 4 - dielectric properties of substances. In Ruslan P. Ozerov and Anatoli A. Vorobyev, editors, *Physics for Chemists*, pages 251–304. Elsevier, Amsterdam, 2007.