



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“Estudio teórico del fullereno $B_{12}N_{12}$, dopado con metales de la primera serie de transición y su interacción con CO , CO_2 y CH_4 ”

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Licenciado en Química Bryan Ashley Acosta García

Doctor en Ciencias Químicas Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez
Facultad de Química

Ciudad Universitaria, abril de 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“Estudio teórico del fullereno $B_{12}N_{12}$, dopado con metales de la primera serie de transición y su interacción con CO , CO_2 y CH_4 ”

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Bryan Ashley Acosta García

Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez
Facultad de Química, UNAM



Ciudad de México, abril de 2023

A mi familia, agradezco muchísimo que hayan formado parte de este proceso. Gracias por ser uno de mis círculos seguros y de apoyo. Por darme todo para lograr las cosas. Por todas las bendiciones. Gracias por todo el esfuerzo papá y por llevar todo el peso. Gracias mamá por siempre estar para mí, por siempre hablar de todo y por darme todo el amor que jamás esperé.

A mi Ashita, por darme muchísimo amor y ser participe en uno de los procesos más importantes de mi vida. Por apoyarme y ayudarme siempre a manos llenas. Por saber que todo lo vamos a lograr.

¡Ambos ya casi somos maestros en ciencias!

Por seguir viéndome como jamás había pensado que me verían, por incluirme en tu vida sin medida, por pensar todos los días en mí. Y por siempre cuidarme.

Gracias por un amor tan real.

Por impulsarme a ser mejor, y mejorar ambos en el proceso. Por siempre tener expectativas tan altas de lo que puedo hacer y por tener metas en común y muy diferentes. Se nos van a cumplir.

Gracias Ashley, por ser uno de mis pilares más importantes y jamás soltarme; gracias por darme los mejores días de la vida.

Te amo muchísimo.

A mis amigos, cada uno de ustedes sabe el lugar que tiene en mi corazón. Agradezco la confianza depositada y por siempre estar para mí.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por la oportunidad durante mis estudios de posgrado.

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de la Información (DGTIC-UNAM) por el acceso a la supercomputadora Miztli mediante el Proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-063.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico, por el proyecto PAPIIT IN-102622, el cual lleva por nombre “Interacción de moléculas con: cúmulos de metales de transición (Fe, Ti, V y MoxSy), fullerenos y grafeno’ ’.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico que se me otorgó para la realización de mis estudios de maestría (CVU: 1002147).

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas; al Dr. Emilio Orgaz, a la Q.F.B Josefina Tenopala y al Lic. Jesús Gumaro.

A mi tutor, el Dr. Miguel Castro, por su tutela, acompañamiento, conocimiento y su retribución en este proyecto. Gracias por todas las charlas y la enseñanza.

A los miembros del jurado les agradezco sus valiosos comentarios que fueron parte de la mejora de este escrito.

Resumen

Se realizó el estudio de una serie de fullerenos basados en $B_{12}N_{12}$ decorados con metales de la primera serie de transición (TM = Fe, Co y Ni), así como su interacción con monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) y metano (CH_4) mediante un estudio a nivel de teoría DFT.

Primeramente, se estudio el efecto del decorado de la nanocaja prístina con los TM. Se exploraron seis sitios de adsorción y se encontró que el sitio $M@BN_{64}$ es el preferente para el dopaje de estos metales en específico. La multiplicidad se exploró dando un triplete, un doblete y un singulete para el Fe – $B_{12}N_{12}$, Co – $B_{12}N_{12}$ y Ni – $B_{12}N_{12}$, respectivamente.

Posterior a ello, se llevó a cabo la interacción de estas nanocajas con los gases de interés sobre la superficie de las nanocajas adoptando diferentes conformaciones. Las estructuras favorecidas energéticamente que se encontraron corresponden a donde las moléculas de los gases contaminantes interaccionaron con el centro metálico de las nanoestructuras. La brecha energética de los orbitales frontera HOMO-LUMO muestra que el ordenamiento en los valores de este parámetro toma la siguiente tendencia: Co – $B_{12}N_{12}$ > Ni – $B_{12}N_{12}$ > Fe – $B_{12}N_{12}$, atribuyendo una mayor reactividad al complejo de cobalto. Los parámetros de reactividad muestran que la interacción preferente es con la nanocaja Ni – $B_{12}N_{12}$ al tener un valor más cercano al valor de dureza global de los gases contaminantes. Las interacciones preferenciales con el CO son vía el átomo de carbono. Para el CO_2 las interacciones son mediante el átomo de carbono. Para el CH_4 las interacciones son mediante los átomos de hidrógeno y el átomo de carbono. El Ni – $B_{12}N_{12}$ mostró ser el mejor sensor para las moléculas de CO y CH_4 , mientras que el Fe – $B_{12}N_{12}$ mostró ser el mejor sensor para el CO_2 .

Por último, se muestra que la interacción del CO con las nanocajas decoradas es mediante adsorción química. En el caso de las interacciones con el CO_2 son también interacciones que se encuentran en el régimen de la quimisorción, sin embargo son interacciones menos energéticas a comparación de las obtenidas con la nanocaja prístina. Para el CH_4 se observa que las interacciones son mediante un proceso de adsorción física, al igual, las interacciones son menos energéticas en comparación que la interacción con la nanocaja $B_{12}N_{12}$.

Índice general

Agradecimientos	II
Resumen	III
1. Introducción	1
2. Hipótesis y objetivos	3
2.1. Hipótesis	3
2.2. Objetivo	3
2.2.1. Objetivos Generales	3
2.2.2. Objetivos Específicos	3
3. Detalles computacionales	4
4. Resultados	6
4.1. Fullerenos de nitruro de boro	6
4.2. Gases contaminantes	8
4.3. Fullerenos decorados	9
4.4. Interacción nanocaja-gases	13
5. Conclusiones	21

Capítulo 1

Introducción

En el contexto del cambio climático, existe una enorme tendencia a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero procedentes de los procesos de producción de energía. En respuesta a esta crisis, es necesario capturar, almacenar y promover reacciones de interés con las moléculas de estos gases. Entre los gases, el metano (CH_4), el dióxido de carbono (CO_2) y el monóxido de carbono (CO) son peligrosos contaminantes ambientales y son producidos mayoritariamente por las industrias y los automóviles [1, 2].

El CH_4 es un gas flamable, colorido oloroso y explosivo que usualmente es utilizado en la manufactura de compuestos orgánicos y combustible en industrias y casas [3]. La constante liberación de CH_4 en la atmósfera resulta en el cambio climático y en el calentamiento global [4]. El CH_4 reduce la cantidad de oxígeno en el aire, lo que provoca dificultad para respirar, visión nublada, entre otros. El CO es un gas incoloro, insípido, inodoro y tóxico [5]. El CO reacciona con la hemoglobina y bloquea el transporte de oxígeno debido a la formación de carboxihemoglobina [6]. Incluso pequeñas trazas de CO deben ser detectadas porque una concentración de CO >150 ppm es letal para la salud y puede causar la muerte. El efecto invernadero es la mayor amenaza derivada del aumento de CO_2 en la atmósfera [7]. Una mayor concentración de CO_2 es un punto alarmante para el clima de la Tierra. Los patrones meteorológicos se ven muy influidos por el exceso de CO_2 en la atmósfera. La acidificación de los océanos es uno de los principales problemas causados por el CO_2 . La formación de ácido carbónico a partir de CO_2 y H_2O disminuye el pH de los océanos, lo que supone una grave amenaza para la supervivencia de los organismos marinos. Los seres humanos expuestos a niveles elevados de CO_2 pueden sufrir hipertensión, coma, aumento del ritmo cardíaco y sudoración [8].

Debido al crecimiento del desarrollo industrial y de la población, el medio ambiente, en especial el atmosférico, se está deteriorando rápidamente debido a la contaminación. Por lo tanto, la vigilancia, el control y la captura de estos contaminantes es imprescindible para prevenir los desastres medioambientales. Por consiguiente, la importancia de la monitorización y el control de los gases ambientales se reconoce ahora como un área importante y se ha investigado activamente el desarrollo de materiales sensibles a los gases para las tareas antes mencionadas; en especial, la monitorización continua, la captura y la activación de alarmas para los vapores químicos peligrosos presentes más allá de los niveles especificados.

Existen muchas investigaciones sobre la adsorción de los gases en diferentes estructuras, los problemas asociados con la separación, el almacenamiento y la captura de los gases han quedado sin resolver. En este contexto, los

fullerenos y los compuestos derivados de estos son candidatos prometedores en la ciencia de la separación, captura y almacenamiento de moléculas de diversos intereses [9-11]. La geometría y las propiedades físicas y químicas de algunos fullerenos se han estudiado exhaustivamente y se ha pronosticado su potencial aplicación en este campo.

Los fullerenos de nitruro de boro han destacado debido a sus extraordinarias propiedades físicas y químicas, incluyendo la alta resistencia de oxidación, un aislamiento superior, una alta conductividad térmica y una baja constante dieléctrica, entre otras. Es importante mencionar que los átomos de B y N en los compuestos usualmente tienen hibridación sp^2 y sp^3 , de manera que los orbitales p de los átomos de B están completamente llenos y no tienen actividad [12-14].

Estudios teóricos y experimentales muestran que el dopado de nanocúmulos con átomos de metales de transición causa un gran cambio en sus propiedades electrónicas, catalíticas y su estabilidad. Esto significa que el dopaje con metales de transición de la superficie de los cúmulos puede mejorar la reactividad de la superficie del cúmulo mediante la creación de sitios activos lo cual facilita la adsorción de los adsorbatos [15].

El fullereno $B_{12}N_{12}$ ha sido estudiado teóricamente como detector de gases, como biosensor, almacenamiento de hidrógeno y liberación de fármacos [15]. Beheshtian y colaboradores fueron los primeros en reportar a esta nanocaja como sensores de gases como CO, CO₂, NO, N₂, entre otros, en una serie de artículos [16-18].

Derdare y colaboradores [19] realizaron cálculos mediante la teoría de los funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) con el funcional B3LYP para evaluar la adsorción de las moléculas de NO₂, N₂O y NH₃ sobre la superficie de los cúmulos C₂₀ y MC₁₉ (M = Ru, Ir y Au). Los resultados revelan que las moléculas de N₂O y NH₃ se adsorben físicamente sobre la superficie del C₂₀, mientras que la molécula de NO₂ fue adsorbida químicamente con una energía de adsorción igual a - 45.0 kcal/mol. El cambio en la brecha energética de los orbitales frontera HOMO-LUMO, E_{gap} , de la nanocaja de C₂₀ tras el proceso de adsorción es muy pequeño, lo que indica una baja sensibilidad del C₂₀ a las moléculas mencionadas. Cuando se sustituye un átomo de carbono por un átomo de metal (Ru, Ir o Au), se mejora la estabilidad relativa de los cúmulos RuC₁₉ y AuC₁₉, y a su vez disminuye la estabilidad del cúmulo IrC₁₉, con lo que su actividad aumenta considerablemente en comparación con la del fullereno C₂₀. Se descubrió que la interacción de la molécula de NO₂ con los cúmulos C₂₀ dopados con metales es muy grande energéticamente, lo que implica un gran proceso de quimisorción.

Solimannejad y colaboradores [20] estudiaron la interacción del gas tóxico NCCN con nanocajas dopadas con escandio (ScB₁₁N₁₂ y B₁₂N₁₁Sc). Los autores observaron una mejora significativa en la energía de adsorción, E_{ads} , y el E_{gap} de las nanocajas dopadas con Sc en comparación con las de B₁₂N₁₂ puro. Además, concluyeron que el proceso de adsorción en B₁₂N₁₂ fue termodinámicamente desfavorable. Rahimi y Zabardasti [21] también estudiaron la estructura ScB₁₁N₁₂ para la interacción con H₂S. De nuevo, se observó $\Delta G_{ads} > 0$ para la adsorción de H₂S en la superficie de B₁₂N₁₂, con un tiempo de recuperación bajo. Aunque no se produjo un aumento significativo de la sensibilidad (un incremento del 0,2%), los cálculos TD-DFT revelaron que la nanocaja ScB₁₁N₁₂ podría utilizarse como sensor óptico para el H₂S.

Capítulo 2

Hipótesis y objetivos

2.1. Hipótesis

La hipótesis central de este trabajo consiste en estudiar el efecto del dopado mediante decorado de metales de la primera serie de transición en la superficie del fullereno $B_{12}N_{12}$. El dopaje mediante los metales conferirá de sitios reactivos en la superficie de las nanocajas debido a la diferencia de electronegatividades y polaridad de los átomos involucrados. La interacción de los gases CO , CO_2 y CH_4 se llevará en los sitios de adsorción tomando en cuenta la naturaleza electrofílica y nucleofílica de las moléculas implicadas.

2.2. Objetivo

El presente trabajo tiene por objetivo el estudio teórico-computacional de una serie de nanocajas basadas en $B_{12}N_{12}$ dopadas con los metales de la primera serie de transición ($TM = Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Zn$) y su interacción con los gases CO , CO_2 , CH_4 . Mencionado lo anterior, se pueden plantear los siguientes objetivos generales y específicos.

2.2.1. Objetivos Generales

- Estudiar mediante cálculos a nivel de teoría DFT la interacción entre los metales de la primera serie de transición y la nanocaja $B_{12}N_{12}$.
- Estudiar la interacción de las nanocajas decoradas con los metales de transición con los gases CO , CO_2 y CH_4 .

2.2.2. Objetivos Específicos

- Analizar el efecto de los parámetros estructurales, energéticos y electrónicos en los sistemas aislados y en las interacciones de las nanocajas - gases.
- Estudiar la interacción de las nanocajas decoradas con los metales de transición con los gases CO , CO_2 y CH_4 y elucidar el tipo de enlace presentes.

Capítulo 3

Detalles computacionales

Se realizó un estudio teórico utilizando la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) para conocer la adsorción de las moléculas de los gases CO, CO₂ y CH₄ en el fullereno B₁₂N₁₂ prístino y decorado con los metales de la primera serie de transición (TM = Fe, Co, Ni).

Se llevó a cabo la optimización de las estructuras para los gases adsorbidos, el cúmulo prístino de nitruro de boro, los cúmulos decorados con los metales de transición y los complejos gas/cúmulo utilizando el funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof, conocido como PBE0 para el intercambio y la correlación [22]. La elección de este funcional se debe a que se ha utilizado ampliamente en el estudio de sistemas de fullerenos dopados con metales de transición y su interacción con gases de la misma naturaleza que en este estudio. Para la base orbital se utilizó el conjunto base def2-TZVP, la cual es una base triple- ζ con un conjunto de funciones de polarización [23, 24]. Además de ello, para considerar las interacciones de largo alcance se añadió al cálculo una corrección de dispersión a la energía electrónica total lo cual permite describir las fuerzas débiles de Van der Waals y describir las interacciones entre los fullerenos de nitruro de boro dopados y las moléculas de los gases contaminantes. La corrección de manera general es un modelo semiempírico el cual se introdujo por Grimme denominado D3-BJ [25-27]. La multiplicidad óptima fue examinada para considerar las estructuras donde la multiplicidad M es calculada como $M = 2S + 1$, donde S es el espín total de la estructura.

El potencial de ionización (IP, por sus siglas en inglés) y la afinidad electrónica (EA, por sus siglas en inglés) fueron calculados adiabáticamente, lo cual significa que se calcularon las energías de los iones de las moléculas después de una relajación estructural. La dureza química (η) y la blandura (s) [28], los cuales son los parámetros que se introdujeron para estudiar la estabilidad del compuesto.

Las energías de adsorción (E_{ads}) para los gases en los cúmulos B₁₂N₁₂ y TM – B₁₂N₁₂ se calcularon mediante las siguientes ecuaciones,

$$E_{ads} = E_{gas/B_{12}N_{12}} - (E_{B_{12}N_{12}} + E_{gas}) \quad (3.1)$$

$$E_{ads} = E_{gas/TM-B_{12}N_{12}} - (E_{TM-B_{12}N_{12}} + E_{gas}) \quad (3.2)$$

donde, $E_{gas/B_{12}N_{12}}$, $E_{B_{12}N_{12}}$ y E_{gas} son las energías para la interacción de los gases con el fullereno, la energía

para el fullereno prístino y la energía para los gases contaminantes, respectivamente. En el caso de los fullerenos decorados en la ecuación se utilizan $E_{gas/TM-B_{12}N_{12}}$ y $E_{TM-B_{12}N_{12}}$ que corresponden a las las energías para la interacción de los gases con los fullerenos decorados, la energía para los sistemas $TM - B_{12}N_{12}$, respectivamente.

El E_{gap} , que nos da indicios sobre la reactividad de lo sistemas, se define como

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (3.3)$$

donde E_{gap} es la brecha energética, E_{HOMO} y E_{LUMO} son las energías para los orbitales frontera.

El valor para la sensibilidad electrónica para la interacción entre las moléculas contaminantes y las nanocajas $B_{12}N_{12}$ y $TM - B_{12}N_{12}$ se calcula con la siguiente expresión:

$$\Delta E_{gap} = \left[\frac{\left(E_{gap(nanocaja-gas)} - E_{gap(nanocaja)} \right)}{E_{gap(nanocaja)}} \right]^* 100 \% \quad (3.4)$$

donde $E_{gap(nanocaja-gas)}$ es la brecha energética para el los sistemas $B_{12}N_{12} - gas$ o de los complejos $TM - B_{12}N_{12}$ con los gases, y $E_{gap(nanocaja)}$ es la brecha energética para el fullereno puro $B_{12}N_{12}$ o las nanocajas modificadas $TM - B_{12}N_{12}$.

La transferencia electrónica de carga (Q_{CT}) se define como la transferencia de carga entre las moléculas de los gases adsorbidos en el $B_{12}N_{12}$ o en la superficie de los $TM - B_{12}N_{12}$ y las moléculas de los gases libres, lo cual se calcula como:

$$Q_{CT} = Q_{(nanocaja-gas)} - Q_{(gas)} \quad (3.5)$$

donde $Q_{(nanocaja-gas)}$ y $Q_{(gas)}$ representa las cargas de las moléculas de los gases adsorbidos en las superficies del $B_{12}N_{12}$ y de los $TM - B_{12}N_{12}$ y de las moléculas de los gases aisladas, respectivamente.

Las cargas se calcularon utilizando los Orbitales Naturales de Enlace (NBO, por sus siglas en inglés). Los orbitales HOMO y LUMO se mapearon en isosuperficies de 0.01 u.a de densidad electrónica. Los mapas de potencial electrostático (ESP, por sus siglas en inglés) se mapearon en isosuperficies con cortes de 0.0004 u.a para la densidad electrónica.

El paquete de química cuántica-computacional Gaussian 09 rev. D. 01 [29] se ha utilizado para llevara cabo todos los cálculos. El visualizaron GaussView 6.0.16 [30] se utilizó para visualizar los resultados.

Capítulo 4

Resultados

A continuación se muestran los resultados más relevantes del estudio realizado. Primeramente, se muestra el estudio del fullereno $B_{12}N_{12}$ prístino y los gases a adsorber. Posterior a ello se muestra el estudio del efecto del dopado de los metales de la primera serie de transición mediante la decoración de estos átomos en los sitios de adsorción disponibles del fullereno de nitruro de boro. Como última parte, se elucidó la interacción entre los gases, el fullereno prístino y los fullerenos decorados con los metales.

4.1. Fullereno de nitruro de boro

Se realizó una búsqueda en la literatura para tener en cuenta qué estructura del fullereno de $B_{12}N_{12}$ correspondía a la de menor energía. Se trabajó con el isómero conformacional obtenido experimentalmente y reportado por Oku y colaboradores, el cual contiene 8 anillos hexagonales y 6 anillos tetragonales satisfaciendo la regla del pentágono aislado [31].

Las geometría optimizada para el fullereno de nitruro de boro $B_{12}N_{12}$ se obtuvo a nivel de teoría PBEPBE/def2-TZVP, la estructura final obtenida se muestra en la Figura 4.1. El cúmulo de nitruro de boro, cuya estructura se mencionó anteriormente, contiene dos tipos de enlaces B-N individuales entre dos anillos hexagonales (hh) y entre anillos hexagonales y tetragonales (hs), las distancias de enlace mostradas para la nanocaja son 1.489 Å y 1.445 Å, respectivamente, los cuales están de acuerdo con los reportados previamente, 1.49 Å y 1.44 Å, respectivamente [15-18].

En la Figura 4.1 se muestra el ESP y las cargas NBO para el $B_{12}N_{12}$. El mapa de potencial electrostático muestra que las zonas del potencial más negativo son las regiones en donde se encuentran los átomos de nitrógeno, mientras que en las zonas del potencial más positivo son las regiones en donde se encuentran los átomos de boro. El análisis de carga NBO revela que las cargas están uniformemente distribuidas en el $B_{12}N_{12}$ con el valor de 1.012 e para los átomos de B y -1.012 e para los átomos de N, lo que es correspondiente con la descripción del ESP.

Los orbitales moleculares frontera (FMO, por sus siglas en inglés), sus energías (E_{HOMO} y E_{LUMO}) y sus distribuciones electrónicas son importantes para correlacionar la reactividad de cualquier molécula con un reactivo indicado [32]. En la Tabla 4.1 se observa que el valor obtenido para la energía de los orbitales frontera son de -6.98 eV y -1.98 eV, para el E_{HOMO} y E_{LUMO} , respectivamente. La brecha energética, E_{gap} es de 5.02 eV, lo cual sugiere que el $B_{12}N_{12}$ es un material aislante. Dichos valores están de acuerdo a otros estudios teóricos [15, 33-35].

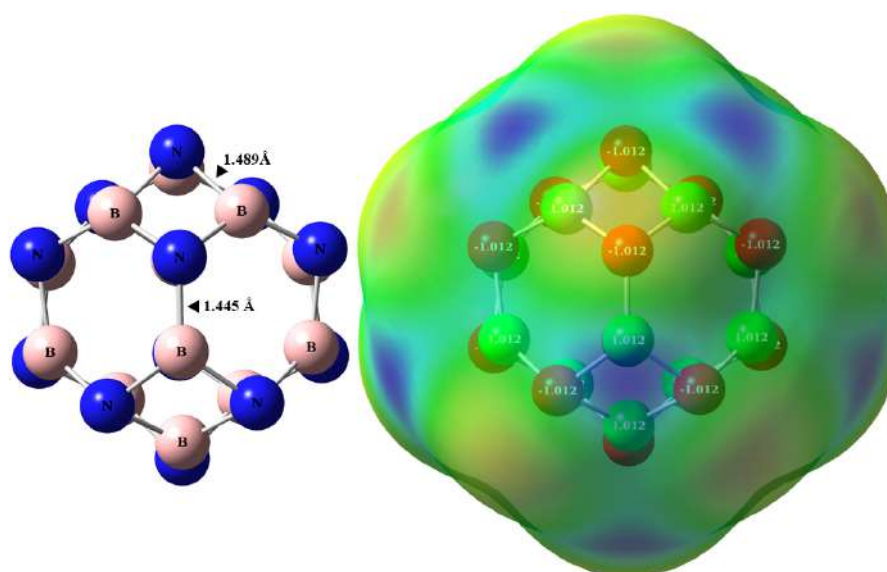


Figura 4.1: Distancias de enlace relevantes y ESP para el $B_{12}N_{12}$

Se observa en la Figura 4.2 que las distribuciones de los FMO contribuciones de tipo π .

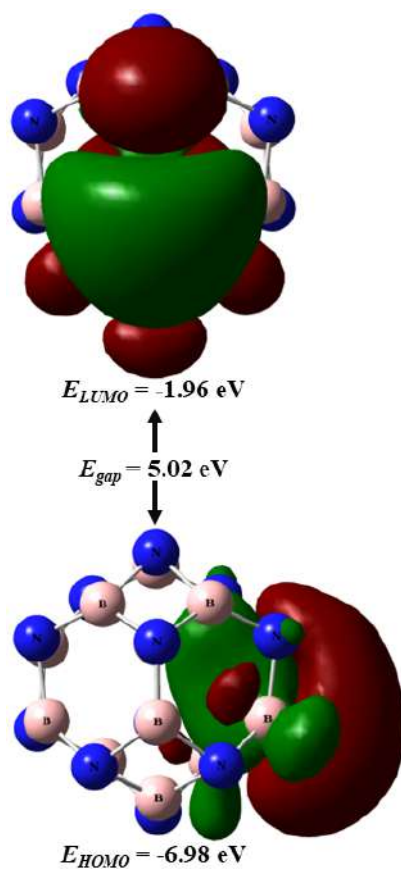


Figura 4.2: Orbitales Moleculares Frontera para el $B_{12}N_{12}$

4.2. Gases contaminantes

En el caso de los gases contaminantes que se estudiaron: CO, CO₂ y CH₄. En la Figura 4.3 se destacan las distancias de enlace más relevantes. Estos parámetros serán importantes para discutir la interacción de estas moléculas con la nanocaja B₁₂N₁₂ y con la nanocaja dopadas de los metales de la primera serie de transición.

En el caso del CO es importante destacar que presenta un enlace triple con una distancia de enlace de 1.136 Å. La carga para el átomo de C es de 0.453 e mientras que para el átomo de O es de -0.453 e. El ESP muestra que está polarizada la molécula debido a los valores de electronegatividad asociados a cada átomo. Para la molécula de CO₂ muestra una geometría lineal con distancias de enlace C-O de 1.117 Å. Observando el ESP se encuentran totalmente polarizados los enlaces, la zona de potencial más negativo está localizado en los átomos de oxígeno, con cargas de -0.456 e; mientras que la zona del potencial más positivo es la región en donde se encuentra el átomo de carbono, con carga de 0.913 e. El CH₄ muestra una distancia de enlace C-H de 1.097 Å. La zona del potencial más positivo es la región en donde se encuentran los átomos de hidrógeno con cargas de 0.219 e; mientras que el átomo de carbono se encuentra en la zona de potencial neutro con un carga asociada de -0.876 e. La elucidación de las zonas más reactivas para las moléculas contaminantes será de gran uso para plantear las interacciones con las nanocajas basadas en nitruro de boro.

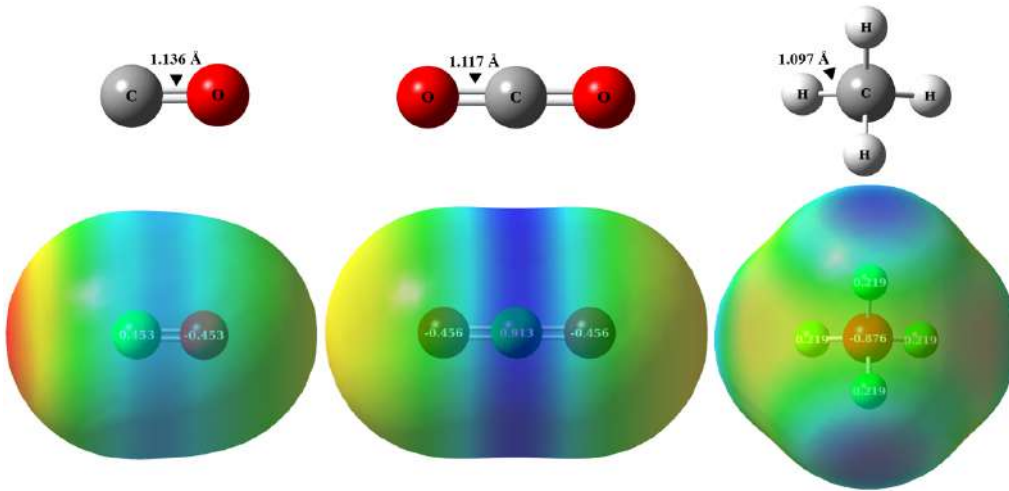
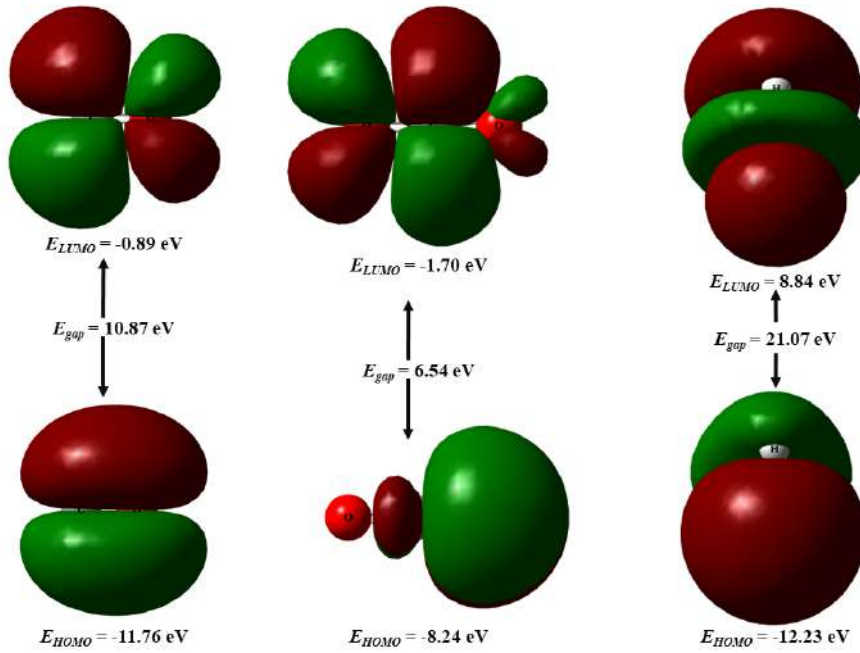


Figura 4.3: Distancias de enlace relevantes y ESP para los gases CO, CO₂ y CH₄

Los FMO para las moléculas contaminantes muestran contribuciones π mayoritariamente. Se observa en la Tabla 4.1 que el CO₂ es la molécula más reactiva ya que tiene el E_{gap} más pequeño de 6.54 eV, siguiendo el CO con 10.87 eV y el CH₄ con 21.07 eV, por lo cual se asocia una estabilidad mayor teniendo una brecha energética mayor y menos reactiva. Es por ello que la captura, almacenamiento y conversión del metano representa un gran reto actualmente [36].


 Figura 4.4: FMOs para los gases CO, CO₂ y CH₄

Sistema	E _H (eV)	E _L (eV)	E _{gap} (eV)	MD (Debye)	Q _{CT} (e)
B ₁₂ N ₁₂	-6.98	-1.96	5.02	0	0
CO	-11.76	-0.89	10.87	0	0
CO ₂	-8.24	-1.70	6.54	0	0
CH ₄	-12.23	8.84	21.07	0	0
Fe – B ₁₂ N ₁₂	-5.61	-1.67	3.94	4.047	0.574
Co – B ₁₂ N ₁₂	-5.41	-1.69	3.31	3.731	0.507
Ni – B ₁₂ N ₁₂	-5.09	-1.21	3.88	3.035	0.414

 Tabla 4.1: Energía de los FMOs, brecha energética y sensibilidad electrónica y carga NBO para los complejos entre las nanocajas y el CO₂

Sistema	IP (eV)	EA (eV)	η (eV)	s (eV)	χ (eV)	ω (eV)
B ₁₂ N ₁₂	6.67	1.21	5.45	0.18	3.94	1.42
CO	13.85	-1.69	15.54	0.06	6.08	1.19
CO ₂	13.56	-2.36	15.91	0.06	5.60	0.98
CH ₄	12.25	-2.82	15.07	0.07	4.71	0.73
Fe – B ₁₂ N ₁₂	7.47	0.98	6.49	0.15	4.22	1.37
Co – B ₁₂ N ₁₂	7.56	1.14	6.42	0.16	4.35	1.47
Ni – B ₁₂ N ₁₂	9.17	1.58	7.59	0.13	5.37	1.90

Tabla 4.2: Parámetros de reactividad para las nanocajas y los gases contaminantes

4.3. Fullerenos decorados

Obtenida la caracterización del B₁₂N₁₂ se procedió a llevar a cabo el dopado en el cual se decoraron distintas posiciones del fullereno. Se consideraron seis sitios disponibles para la adsorción de los metales de transición. Los sitios fueron en el sitio *top* del boro (M@B_{top}), en el sitio *top* del nitrógeno (M@N_{top}), interactuando con el anillo

hexagonal ($M@H_6$), interactuando con el anillo tetragonal ($M@H_4$), interactuando con el enlace presente entre los anillos de 6 y 4 miembros ($M@BN_{64}$) e interactuando en el enlace presente entre los dos anillos hexagonales ($M@BN_{66}$). Estos sitios de adsorción están representados en la Figura 4.5.

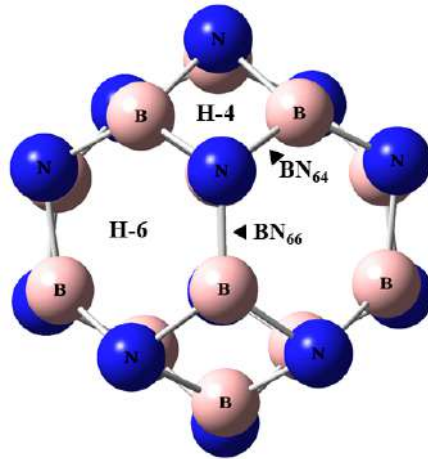


Figura 4.5: Sitios de adsorción disponibles para el $B_{12}N_{12}$

Teniendo en cuenta los sitios antes descritos, se procedió a decorar cada sitio de adsorción con los metales a aproximadamente 2.00 \AA de distancia. En cada sitio de adsorción se exploró la multiplicidad de los sistemas para así hacer un barrido total en la búsqueda del estado fundamental. A continuación se muestran los sistemas obtenidos después de la adsorción de los metales de la primera serie de transición (Fe, Co, Ni) en la Figura 4.6. Se observa que después de la optimización de las seis configuraciones iniciales para cada metal de transición, se encontró que no todos estos sitios son estables, tal y como lo reporta Abbasi y colaboradores [37]. Asimismo se observa que mientras decrece el tamaño del metal de transición el número de sitios de adsorción estables también decrece, lo que significa que en algunos casos los sitios de adsorción cambian entre uno menos favorable a un sitio más estable.

Como punto de partida se hará la discusión de los fullerenos decorados para posterior a la caracterización de ellos, utilizar esta discusión para entender los cambios de las propiedades estructurales, electrónicas y energéticas en el momento en que los gases se adsorban. Debido a esto, la discusión que se lleva a cabo a continuación de los sistemas nanocaja-metal se hará tomando como referencia el confórmero que corresponde a los estados fundamentales obtenido a este nivel de teoría utilizado.

Es importante mencionar que para el caso de los fullerenos Fe – $B_{12}N_{12}$, Co – $B_{12}N_{12}$ y Ni – $B_{12}N_{12}$ el sitio preferencial de adsorción es el denominado BN_{64} , el cual, como se mencionó anteriormente es el enlace que corresponde a la unión de los anillos de 6 y 4 miembros. El bosquejo de la multiplicidad para los estados fundamentales se hizo tomando 4 multiplicidades en función de confirmar que se estaba trabajando con el mínimo global. Una vez obtenido el GS se verificaron con los estados próximos de espín.

Para el fullereno Fe – $B_{12}N_{12}$ las distancias son 1.837 \AA y 1.928 \AA para los enlaces Fe–N y Fe–B, respectiva-

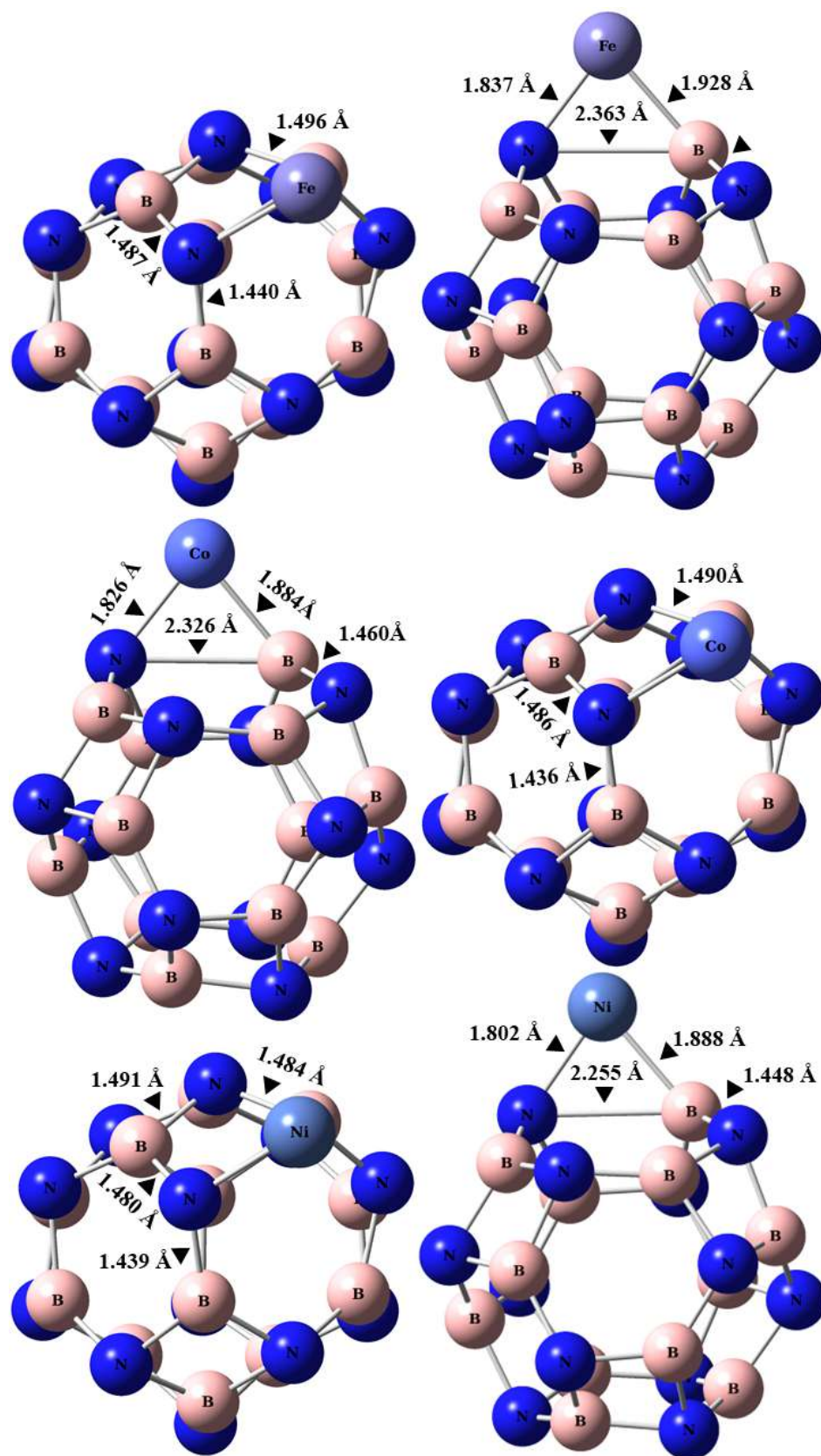


Figura 4.6: Estructuras optimizadas en su estado fundamental y sus distancias más relevantes para el Fe – $B_{12}N_{12}$, Co – $B_{12}N_{12}$ y Ni – $B_{12}N_{12}$

mente. En el caso de la distancia N–B se alarga hasta 2.363 Å. Las distancias que se caracterizaron para el $B_{12}N_{12}$ cambian a 1.487 Å y 1.440 Å, por lo que indica que hay una transferencia electrónica de los átomos circundantes a los átomos de N y B debido a la transferencia de densidad electrónica al átomo de Fe deficiente de ella. En el caso del Co – $B_{12}N_{12}$ las distancias son 1.826 Å y 1.884 Å para los enlaces Co–N y Co–B, respectivamente. En el caso de la distancia N–B se alarga hasta 2.326 Å. Las distancias que se caracterizaron para el $B_{12}N_{12}$ cambian a 1.490 Å y 1.436 Å, por lo que indica que hay una transferencia electrónica de los átomos circundantes a los átomos de N y B debido a la transferencia de densidad electrónica al átomo metálico. El fullereno Ni – $B_{12}N_{12}$, el conformero preferencial muestra que las distancias más cortas de la nanocaja al Ni son de 1.802 Å y 1.888 Å para los enlaces Ni–B y Ni–N, respectivamente. Las distancias que se caracterizaron para el fullereno prístino son de 1.480 y 1.439 Å en el caso de este fullereno decorado, debido al efecto de la transferencia de la densidad electrónica.

Las energías de enlace (BE, por sus siglas en inglés) se han utilizado para el estudio de la estabilidad en los compuestos, por lo que la BE siendo negativa denota un compuesto estable en comparación del fullereno prístino de $B_{12}N_{12}$.

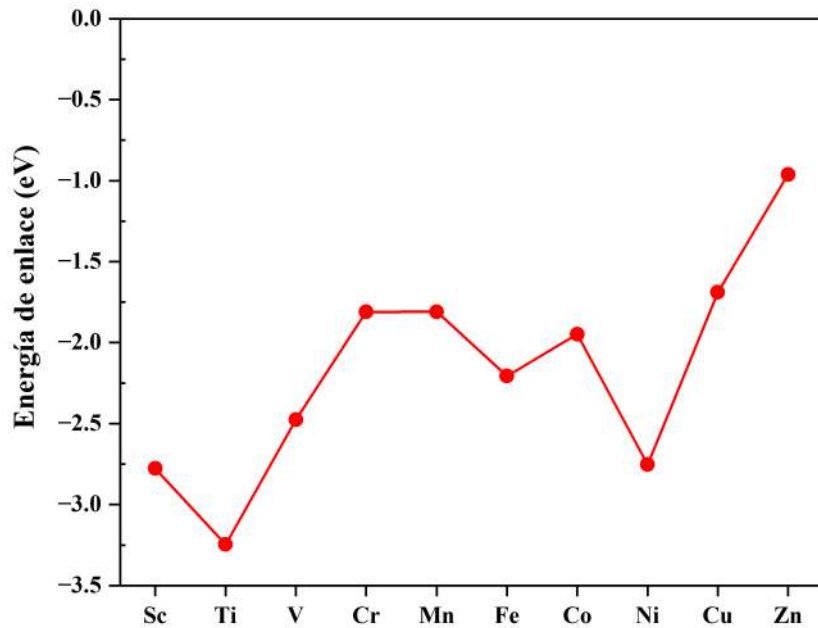


Figura 4.7: Energías de enlace de los sistemas TM – $B_{12}N_{12}$ en eV

Se obtuvieron las energía para los sistemas decorados con los metales de la primera serie de transición; a modo de comparación se discutirán los resultados para sólo las nanocajas discutidas en este proyecto. Se observa que para todos los sistemas la BE es negativa, siendo el Ti – $B_{12}N_{12}$ el fullereno formado más estable y el Zn – $B_{12}N_{12}$ el sistema menos favorecido energéticamente, sin embargo aún estable. En el caso del fullereno Zn – $B_{12}N_{12}$, el valor indica que la adsorción pequeña a comparación de los demás metales, lo cual implica que la interacción del metal y la nanocaja es mediante interacciones débiles. Este hecho significa que este metal no puede ser un candidato promisorio en el dopaje de esta nanocaja a comparación de los demás metales de la primera serie de transición.

Este resultado concuerda completamente con estudios previos en las que este metal se adsorbió en nanocapas y nanotubos de BN, además del valor energético ya reportado para este sistema. En el caso de los demás sistemas las energías de enlace son más negativas, por lo que se plantea que la adsorción sea de tipo químico. En el caso de las nanocajas dopadas con Fe, Co y Ni se observa que el orden creciente de estabilidad es $\text{Co} < \text{Fe} < \text{Ni}$. Estas energías de enlace no mantienen un perfil de energía similar al reportado por Abbasi y colaboradores [37], sin embargo, las energías para los fullerenos decorados de Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu y Zn siguen una tendencia parecida. En el caso del mínimo más profundo de las energías obtenidas es la nanocaja decorada con Ti, en contraste con el de Mn reportado anteriormente [37].

Es importante mencionar que se calcularon las energías de ionización y afinidades electrónicas adiabáticas debido a que la reorganización estructural es un factor importante. Los valores de electronegatividad χ de las nanocajas y de los gases contaminantes son similares, como se observa en la Tabla 4.2. Esto significa que ambos sistemas tienen tendencias similares para atraer electrones, en principio esto establece que los electrones pueden fluir en ambas direcciones. En el caso de los índices de electrofilicidad se observa que los valores son muy cercanos, por lo que, tomando la definición de este parámetro, ambos sistemas son comparables en la capacidad de aceptar electrones.

Los valores obtenidos para la dureza global son muy altos para los gases contaminantes. Basándose en la teoría ácido-base duro-blando (HSAB, por sus siglas en inglés) se observa que las nanocajas decoradas son más blandas que los gases, sin embargo son mayores los valores que para el fullereno prístino, por lo cual estará más favorecida la interacción con estos fullerenos decorados con Fe, Ni y Co.

4.4. Interacción nanocaja-gases

Las estructuras optimizadas para la interacción de las nanocajas con los gases CO, CO₂ y CH₄ se presentan en las Figuras 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 y 4.16. Se observa que la interacción preferencial es con el átomo de carbono de la molécula de CO, en total acuerdo con los estudios previos [38, 39], en el caso de la molécula de CO₂ la adsorción se da mediante el átomo de carbono, confirmando estudios previos [39]. En el caso del CH₄ la interacción se da vía los átomos de hidrógeno más cercanos y de manera electrostática con el átomo de carbono [18].

La comprensión del proceso de enlace de los gases contaminantes a las nanocajas se analizará mediante los parámetros geométricos, espectroscópicos y electrónicos.

El momento dipolar sufre un gran incremento cuando se decora con los metales de transición, siendo un efecto opuesto observado para la interacción de las moléculas con las otras nanocajas, en donde decrece el momento dipolar. Este comportamiento refleja directamente la separación de cargas después de la interacción de las nanocajas con los gases contaminantes. Otra importante observación es un incremento en la distancia de enlace C-O en el

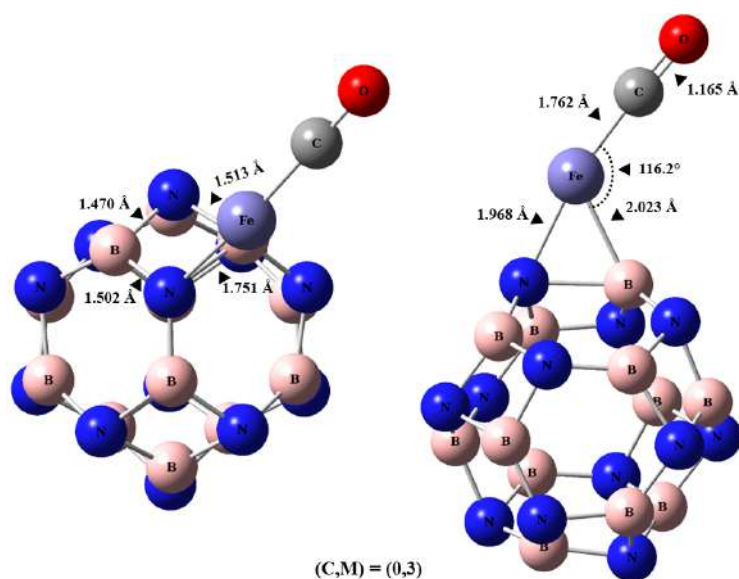


Figura 4.8: Estructuras optimizadas en su estado fundamental y sus distancias más relevantes para la interacción del Fe – B₁₂N₁₂ con el CO

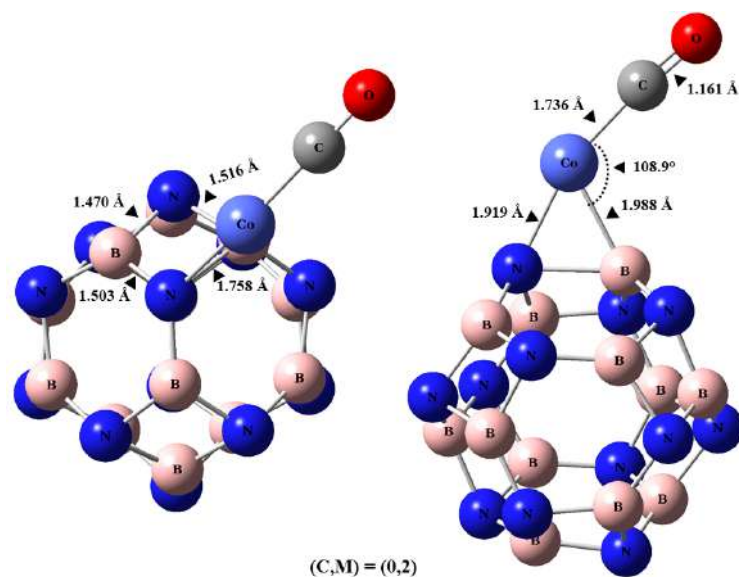


Figura 4.9: Estructuras optimizadas en su estado fundamental y sus distancias más relevantes para la interacción del Co – B₁₂N₁₂ con el CO

caso de la interacción con los gases CO y CO₂ y los enlaces C-H en la interacción con CH₄ debido a la transferencia electrónica de los orbitales llenos de los átomos de boro y de los metales de transición hacia orbitales π^* vacíos del CO, CO₂ y CH₄.

En el caso del B₁₂N₁₂, en el caso del CO hubo la disminución en la longitud de enlace C-O, en comparación con el CO libre, lo que revela que el efecto de la donación σ es más efectivo que el enlace posterior π . Esta transferencia de electrones se puede explicar mediante el uso de las cargas NBO, en la que los valores positivos indican preferentemente donación σ del CO a la nanocaja, mientras que los valores negativos revelan un posible enlace π de las nanocajas con el CO. A partir de los datos presentados en la Tabla 4.3, es posible verificar que

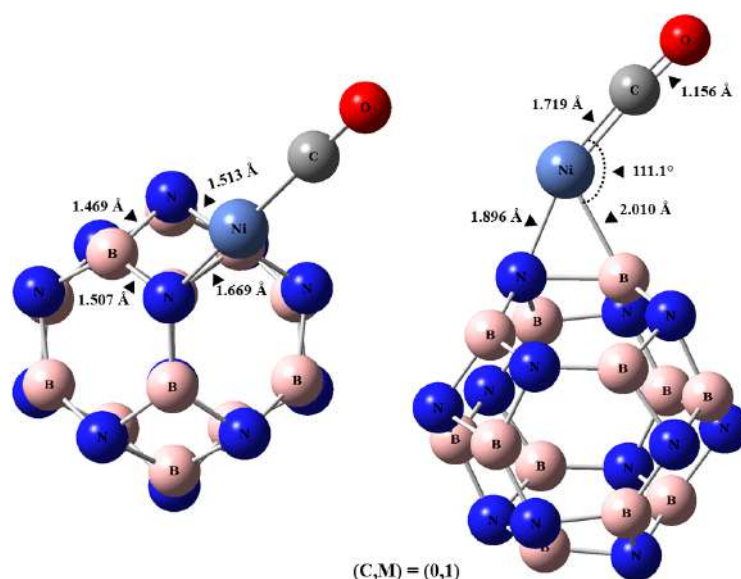


Figura 4.10: Estructuras optimizadas en su estado fundamental y sus distancias más relevantes para la interacción del Ni – B₁₂N₁₂ con el CO

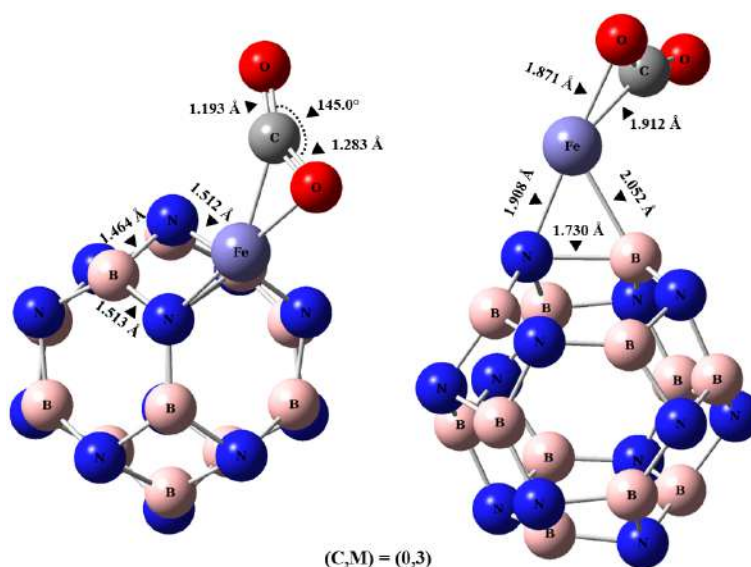


Figura 4.11: Estructuras optimizadas en su estado fundamental y sus distancias más relevantes para la interacción del Fe – B₁₂N₁₂ con el CO₂

existe una relación inversamente proporcional entre d_{nc-CO} y d_{C-O} , lo que indica que una disminución de d_{nc-CO} resultó en un aumento de d_{C-O} , y un aumento en la interacción entre las nanocajas y el CO. Además, el aumento en d_{C-O} estuvo acompañado por una disminución en el ángulo del B y de los TM con el CO de 178.2° para B₁₂N₁₂ a 176.1°, 174.7°, 175.5° para Fe – B₁₂N₁₂ – CO, Co – B₁₂N₁₂ – CO y Ni – B₁₂N₁₂ – CO, respectivamente, lo que indica que las desviaciones más grandes en los ángulos (cada vez más pequeñas que 180°), condujo a interacciones más fuertes entre las nanocajas y el CO.

Otro enfoque que se ha utilizado ampliamente para interpretar la retrodonación implica el análisis de las frecuencias vibracionales ν_{C-O} . Los valores ν_{C-O} más bajos en estos complejos indican que se produce un efecto

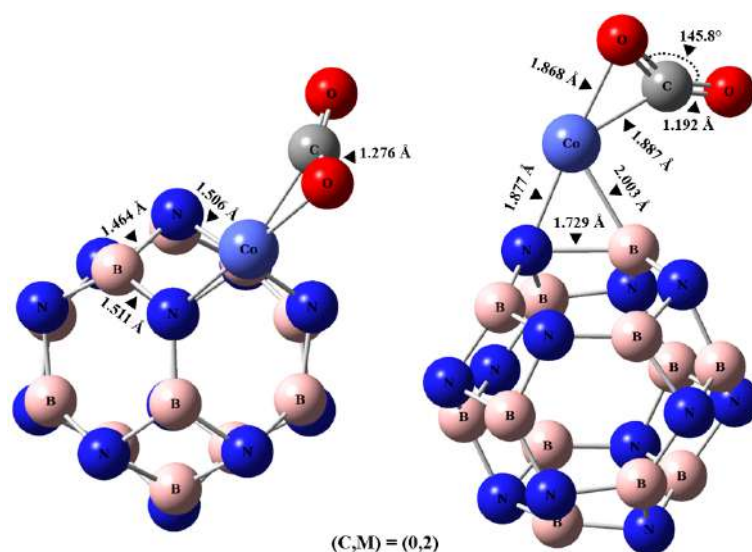


Figura 4.12: Estructuras optimizadas en su estado fundamental y sus distancias más relevantes para la interacción del $\text{Co} - \text{B}_{12}\text{N}_{12}$ con el CO_2

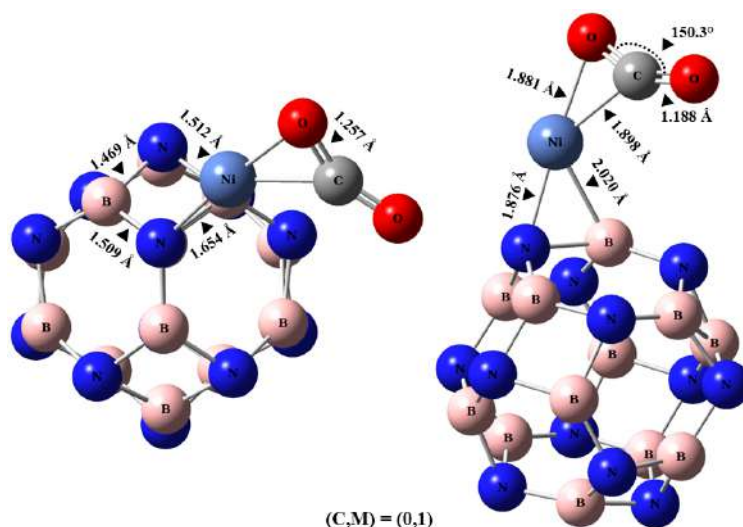


Figura 4.13: Estructuras optimizadas en su estado fundamental y sus distancias más relevantes para la interacción del $\text{Ni} - \text{B}_{12}\text{N}_{12}$ con el CO_2

de retrodonación de tipo π desde los cúmulos al CO. Como se muestra en la Tabla 4.3, los valores para $\nu_{\text{C-O}}$ de los complejos fueron menores a los de la molécula de CO aislada, 2170 cm^{-1} , lo cual indica que la interacción con el CO es fuerte, se confirma además que es menor para las nanocajas dopadas, lo cual se confirma por los valores de la E_{ads} los cuales son mayores en comparación con la nanocaja aislada. Una explicación alternativa para el efecto de esta retrodonación es mediante los valores de los orbitales frontera de las nanocajas y del CO. Por ejemplo, los valores de E_{H} de $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$, $\text{Fe} - \text{B}_{12}\text{N}_{12}$, $\text{Co} - \text{B}_{12}\text{N}_{12}$ y $\text{Ni} - \text{B}_{12}\text{N}_{12}$ es aproximadamente -6.71 , -5.34 , -5.29 y -4.82 eV respectivamente. Se observó que la brecha entre el valor de E_{L} del CO y el E_{H} del $\text{B}_{12}\text{N}_{12} - \text{CO}$ es demasiado grande para interacciones de tipo π pero para las nanocajas dopadas es demasiado corto para la interacción π lo que indica que la unión es más eficaz. Por lo tanto, para $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$, el mecanismo principal es una σ -donación (de

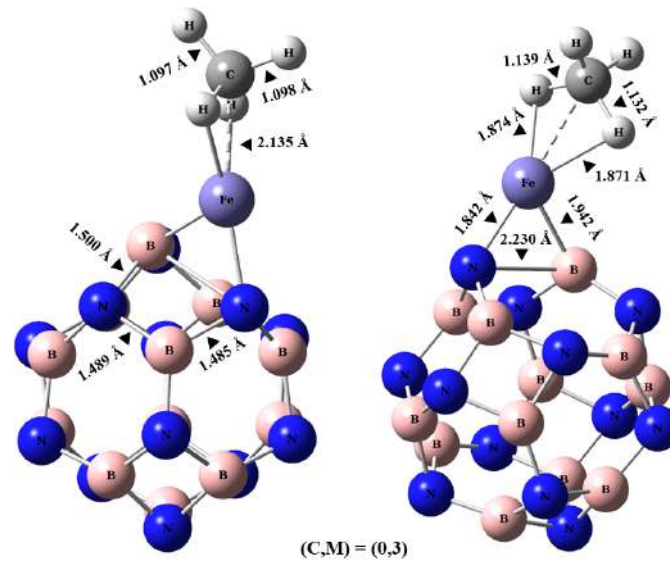


Figura 4.14: Estructuras optimizadas en su estado fundamental y sus distancias más relevantes para la interacción del Fe – B₁₂N₁₂ con el CH₄

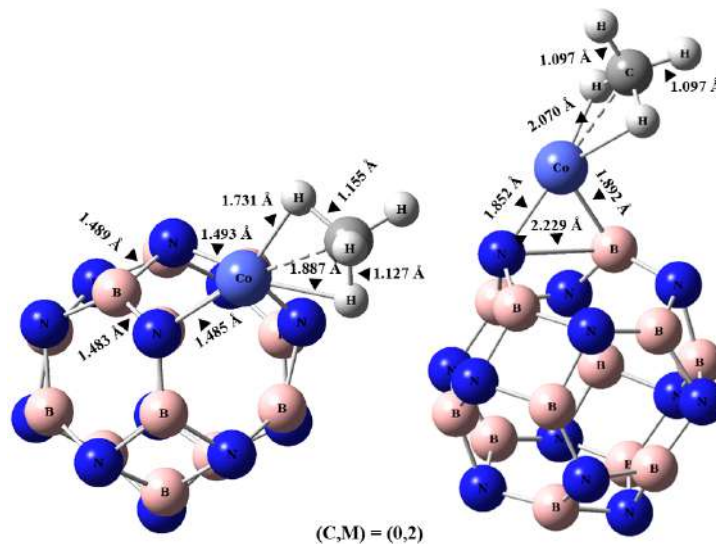


Figura 4.15: Estructuras optimizadas en su estado fundamental y sus distancias más relevantes para la interacción del Co – B₁₂N₁₂ con el CH₄

CO a la nanocaja), que acorta el enlace C-O de 1.136 Å (CO libre) a 1.12 Å.

Para la interacción del CO₂ con las nanocajas se observa principalmente que la molécula de ser lineal cambia estructuralmente a ser angular debido al efecto de la transferencia de carga de la interacción TM-CO₂ en comparación con la nanocaja prístina. Se observa que las distancias entre la nanocaja y los átomos metálicos se alargan debido a la transferencia de carga entre el enlace los enlaces formados entre los metales y los átomos de C y O. Las distancias C-O de la molécula de CO₂ se alargan de 1.117 Å a 1.173 Å, 1.283 Å, 1.276 Å y 1.257 Å para la nanocaja prístina y las nanocajas decoradas con los átomos de Fe, Co y Ni, respectivamente. La frecuencia vibracional de estiramiento asimétrico anarmónico para el CO₂ es de 2383.7 (cm⁻¹), se observa en la Tabla 4.5 que para

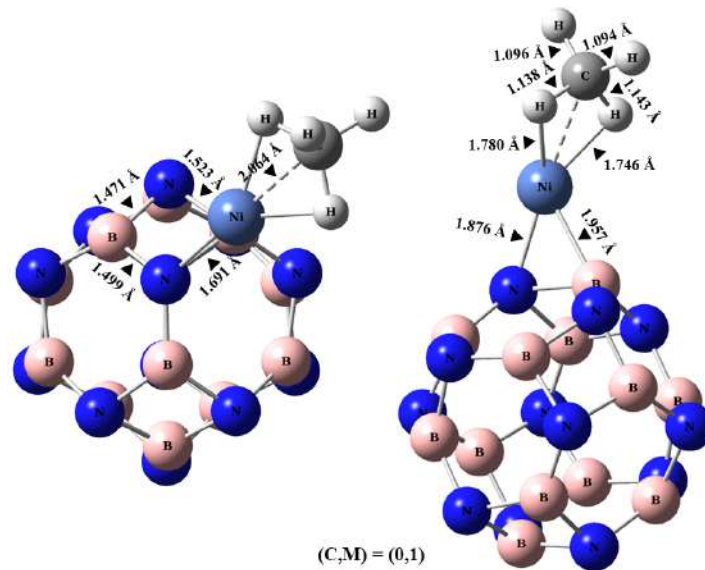


Figura 4.16: Estructuras optimizadas en su estado fundamental y sus distancias más relevantes para la interacción del Ni – B₁₂N₁₂ con el CH₄

las interacciones con las nanocajas disminuye esta frecuencia, aunque no se consideraron correcciones anarmónicas, indicando el efecto de retrodonación disminuyendo el orden de enlace en el dióxido de carbono, sin embargo, las energías de enlace entre la nanocaja y el CO₂ es más fuerte para la nanocaja prístina. Tomando en cuenta los valores para la energía de adsorción (Table 4.7) es menor debido al traslape menos efectivo de los orbitales para los átomos metálicos con los del átomo de C y O del CO₂. Se observa que en el caso de la nanocaja prístina la interacción es más efectiva y más fuerte debido a la interacción de los orbitales σ de los átomos de B con los del gas contaminante.

En el caso de la interacción con el CH₄ se observa un alargamiento en los enlaces de 1.097 Å a 1.132 Å y 1.139 Å para el Fe – B₁₂N₁₂, 1.127 Å y 1.155 Å para el Co – B₁₂N₁₂, 1.138 Å y 1.143 Å para el Ni – B₁₂N₁₂. Las distancias más cortas con el centro metálico son interacciones de tipo puente de hidrógeno, siendo distancias de 1.871 Å, 1.731 Å y 1.746 Å para el Fe – B₁₂N₁₂, Co – B₁₂N₁₂ y Ni – B₁₂N₁₂, respectivamente. La frecuencia vibracional característica para el C-H en el CH₄ es de 3020 (cm⁻¹), para las interacciones con las nanocajas disminuye, se observa que no hay una notable diferencia entre la molécula aislada y la interacción con las nanocajas, interpretándose que hay una interacción entre estos dos fragmentos.

La E_{ads} , DM, $d_{caja-CO}$, d_{C-O} , ν_{C-O} , θ (que corresponde al ángulo más pequeño B-C-O y TM-C-O, según corresponda) y los valores de ΔE_{ZPE} , ΔH , ΔG_{ads} para todos los sistemas después de la adsorción del CO se muestran en la Tabla 4.3.

La energía de adsorción cuando el CO se adsorbe en la superficie del B₁₂N₁₂ fue de -1.053 eV, lo cual indica claramente que el CO se adsorbe mediante interacciones químicas, dicho esto no es adecuado su uso como sensor de CO. En el caso de la interacción con CO₂ la energía es de -0.874 eV y con CH₄ es de -0.753 eV, lo cual indica que la interacción es mediante adsorción de tipo químico.

Sistema	d_{nc-CO} (Å)	d_{C-O} (Å)	ν_{C-O} (cm ⁻¹)	DM (Debye)	θ (°)
B ₁₂ N ₁₂ – CO	1.646	1.133	2161.59	3.522	178.2
Fe – B ₁₂ N ₁₂ – CO	1.762	1.165	1973.12	1.874	176.1
Co – B ₁₂ N ₁₂ – CO	1.736	1.161	2012.70	1.667	174.7
Ni – B ₁₂ N ₁₂ – CO	1.719	1.156	2041.01	1.445	175.5

Tabla 4.3: Distancias nanocaja-gas, distancia de enlace, frecuencias de estiramiento, momento dipolar y ángulo de enlace para los complejos entre las nanocajas y el CO

Sistema	d_{nc-CO_2} (Å)	d_{C-O} (Å)	ν_{C-O} (cm ⁻¹)	DM (Debye)	θ (°)
B ₁₂ N ₁₂ – CO ₂	2.278	1.173	2356.79	0.195	97.99
Fe – B ₁₂ N ₁₂ – CO ₂	1.871	1.283	1908.92	2.953	146.51
Co – B ₁₂ N ₁₂ – CO ₂	1.868	1.276	1922.74	2.671	144.81
Ni – B ₁₂ N ₁₂ – CO ₂	1.881	1.257	1983.81	2.197	139.85

Tabla 4.4: Distancias nanocaja-CO₂, distancia de enlace CO, frecuencias de estiramiento, momento dipolar y ángulo de enlace para los complejos entre las nanocajas y el CO₂ a nivel de teoría PBE-D3(BJ)/def2tzvp

Sistema	d_{nc-CH_4} (Å)	d_{C-H} (Å)	ν_{C-H} (cm ⁻¹)	DM (Debye)	θ (°)
B ₁₂ N ₁₂ – CH ₄	1.646	1.133	2161.59	3.522	178.2
Fe – B ₁₂ N ₁₂ – CH ₄	1.871	1.139	3082.66	5.858	173.7
Co – B ₁₂ N ₁₂ – CH ₄	1.736	1.161	2012.70	1.667	174.7
Ni – B ₁₂ N ₁₂ – CH ₄	1.719	1.156	2041.01	1.445	175.5

Tabla 4.5: Distancias nanocaja-CH₄, distancia de enlace CH, frecuencias de estiramiento, momento dipolar y ángulo de enlace para los complejos entre las nanocajas y el CO₂

Como hipótesis planteada, el decorado de esta nanocaja con los metales de transición para incrementar la adsorción de los gases, como se ha demostrado anteriormente. Se observa que cuando se decora la nanocaja prístina con los metales de transición las energías disminuyen, lo cual confiere que la interacción con estas nanocajas es mediante adsorción química, lo cual se confirma con la interacción con CO, sin embargo para el caso de los gases CO₂ y con CH₄ esto no pasa y puede explicarse debido a la repulsión de estos gases con los metales de transición de las nanocajas decoradas. Para la interacción de las nanocajas decoradas la interacción con el CO es mediante adsorción química, la formación de complejo es un proceso exotérmico y además se da de manera espontánea, la interacción más fuerte es con la nanocaja con el átomo de Ni, lo cual se había discutido con los parámetros de reactividad. En el caso de las interacciones con el CO₂ se observa que las energías son menores que las energías obtenidas con el fullereno prístino, sin embargo las interacciones aún entran en el régimen de quimisorción, además de ser un proceso exotérmico y espontáneo. Para la interacción con la molécula del CH₄ se observa también que la interacción es más débil en las nanocajas decoradas, los complejos formados se dan mediante un proceso exotérmico para el caso de las nanocajas decoradas con CO y Ni, sin embargo para la de Fe es el caso contrario, al igual, los procesos espontáneos son para la de Co, mientras que para la de Fe y Ni es no espontáneo. Es importante mencionar que las interacciones se dan mediante fisorción vía interacciones puramente electrostáticas y tipo fuerzas de dispersión.

Analizando los valores de las brechas energéticas para los complejos TM – B₁₂N₁₂ con CO, Tabla 4.6 se observa

Sistema	E_H (eV)	E_L (eV)	E_{gap} (eV)	ΔE_{gap} (%)	Q_{CT} (e)
Fe – B ₁₂ N ₁₂ – CO	-5.92	-2.18	3.74	5.02	-0.014
Co – B ₁₂ N ₁₂ – CO	-5.94	-2.17	3.77	14.02	0.043
Ni – B ₁₂ N ₁₂ – CO	-3.29	-0.86	2.43	37.43	0.073
Fe – B ₁₂ N ₁₂ – CO ₂	-6.25	-3.23	3.03	23.23	-0.261
Co – B ₁₂ N ₁₂ – CO ₂	-6.09	-3.25	2.84	14.09	-0.226
Ni – B ₁₂ N ₁₂ – CO ₂	-5.28	-1.55	3.73	3.83	-0.199
Fe – B ₁₂ N ₁₂ – CH ₄	-5.92	-2.18	3.74	5.02	0.136
Co – B ₁₂ N ₁₂ – CH ₄	-5.94	-2.17	3.77	14.01	0.159
Ni – B ₁₂ N ₁₂ – CH ₄	-3.29	-0.86	2.43	37.43	0.088

Tabla 4.6: Energía de los FMOs, brecha energética y sensibilidad electrónica y carga NBO para los complejos entre las nanocajas con el CO, CO₂ y CH₄

que son valores similares a las nanocajas dopadas con Fe, Co, y Ni. En el caso de la nanocaja Ni – B₁₂N₁₂ – CO el valor es menor por lo cual es un sistema altamente reactivo y el cual podría ser un sitio electrofílico para llevar a cabo reacciones de conversión. Esto se confirma además con el valor de la sensibilidad electrónica, el cual muestra que este complejo es muy sensible al CO, al igual, la transferencia de carga es mayor en este complejo. Este valor es muy aproximado a ya reportados con otros metales [10, 38].

En el caso de las interacciones de las nanocajas con CO₂ se observa que la interacción con Ni – B₁₂N₁₂ es la más reactiva, por lo que también sería el complejo que se utilizaría para llevar a cabo reacciones de transformación de este gas. El complejo Fe – B₁₂N₁₂ con CO presenta la mayor sensibilidad electrónica y asimismo la mayor transferencia electrónica.

Para el CH₄ se observa que la interacción Ni – B₁₂N₁₂ con esta molécula es la más reactiva, además de tener el mayor porcentaje de sensibilidad electrónica. Este valor es importante ya que para la nanocaja prístina es de 0.01 [17].

Sistema	E_{ads} (eV)	ΔH (eV)	ΔG_{ads} (eV)
B ₁₂ N ₁₂ – CO	-1.053	-1.068	-0.651
Fe – B ₁₂ N ₁₂ – CO	-1.521	-1.543	-1.115
Co – B ₁₂ N ₁₂ – CO	-1.851	-1.872	-1.442
Ni – B ₁₂ N ₁₂ – CO	-1.996	-1.994	-1.548
B ₁₂ N ₁₂ – CO ₂	-0.804	-0.780	-0.502
Fe – B ₁₂ N ₁₂ – CO ₂	-0.527	-0.531	-0.105
Co – B ₁₂ N ₁₂ – CO ₂	-0.597	-0.601	-0.164
Ni – B ₁₂ N ₁₂ – CO ₂	-0.577	-0.585	-0.135
B ₁₂ N ₁₂ – CH ₄	-0.753	-0.722	-0.540
Fe – B ₁₂ N ₁₂ – CH ₄	0.184	0.168	0.553
Co – B ₁₂ N ₁₂ – CH ₄	-0.095	-0.113	-0.277
Ni – B ₁₂ N ₁₂ – CH ₄	-0.226	-0.239	0.120

Tabla 4.7: Parámetros termodinámicos para la interacciones del fullereno prístino B₁₂N₁₂ y TM – B₁₂N₁₂ (TM = Fe, Co, Ni) con el CO, CO₂ y CH₄

Capítulo 5

Conclusiones

El objetivo de este trabajo fue explicar el efecto del decorado de $B_{12}N_{12}$ con metales la primera serie de transición (Fe, Co y Ni) para modificar su reactividad. Para alcanzar el objetivo, se realizó un estudio a nivel de teoría DFT con correcciones de dispersión.

El dopaje con los metales de transición produjeron estructuras estables. Estas estructuras dopadas son magnéticas ya que los estados de mínima energía muestran multiplicidades diferentes de cero.

La adsorción de la molécula de CO con las nanocajas decoradas con los metales es mediante adsorción química. La energía asociada es mayor a la de la nanocaja prístina por lo cual la interacción es más fuerte y el traslape de los orbitales es mayor, aunado a una transferencia de carga más notable, produciendo la activación de la molécula. Para las interacciones con el CO_2 es un proceso de adsorción química, sin embargo son interacciones más débiles a comparación con la nanocaja prístina debido al menor traslape de los orbitales tipo *s* y *d* de los metales con los orbitales tipo *s* y *p*. Sin embargo la molécula está totalmente activada debido al alargamiento de las distancias C-O y el cambio de la planaridad de la molécula. En el caso de la interacción con el CH_4 se observa que las interacciones son mediante adsorción física, al igual, las interacciones son más débiles tipo fuerzas de dispersión y Van der Waals a comparación que la interacción con la nanocaja $B_{12}N_{12}$ que también plantea una adsorción química. Al igual, la molécula está activada ya que las distancias de enlace C-H se alargaron. El activamiento de las moléculas adsorbidas en las nanocajas decoradas servirá para plantear reacciones de oxidación para la transformación a moléculas más amigables para el medio ambiente.

En cuanto a la sensibilidad eléctrica el Ni – $B_{12}N_{12}$ resultó ser el mejor sensor para las moléculas de CO y CH_4 , mientras que el Fe – $B_{12}N_{12}$ mostró ser el mejor sensor para el CO_2 .

Anexos

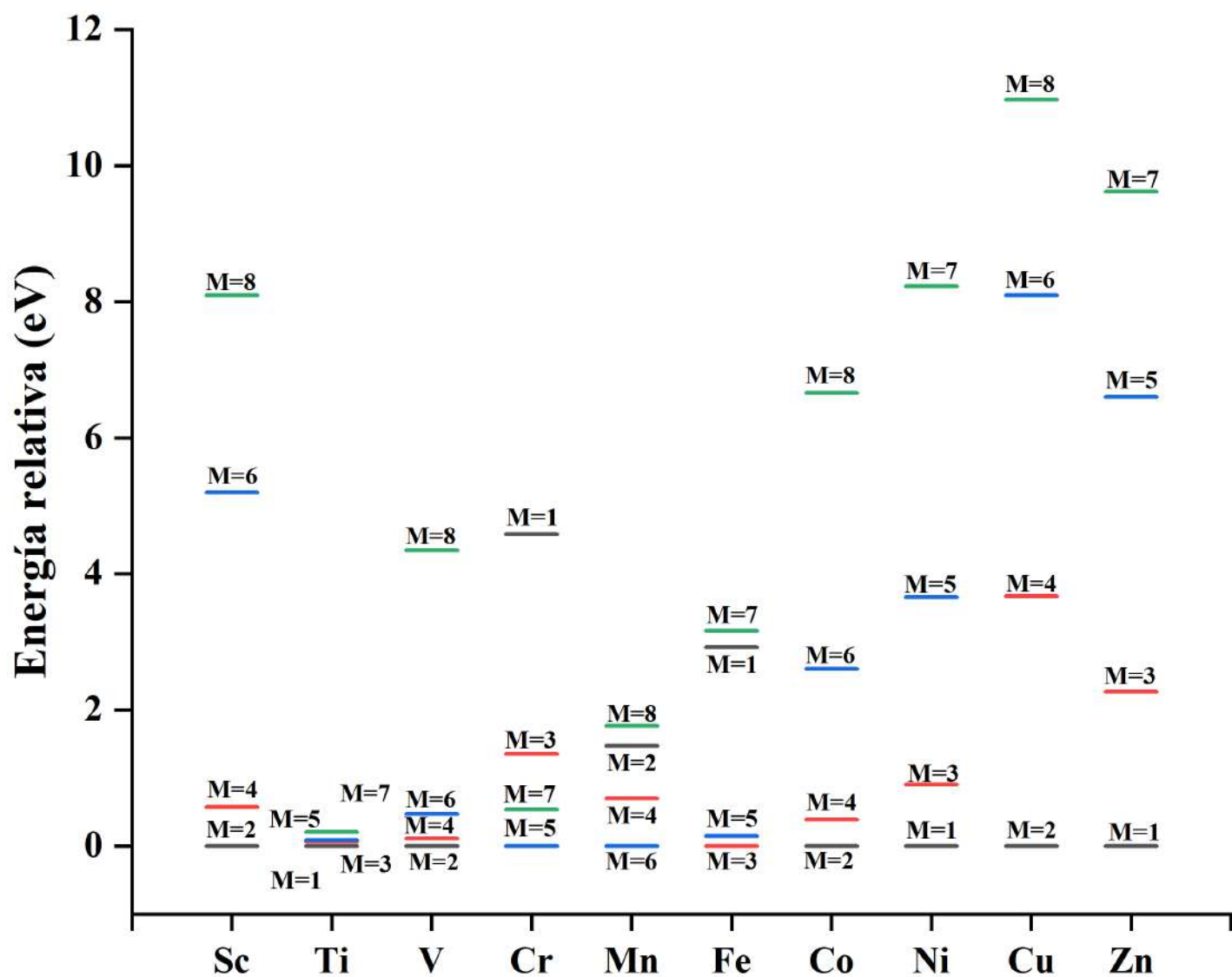


Figura 5.1: Energías relativas de los fullerenos decorados

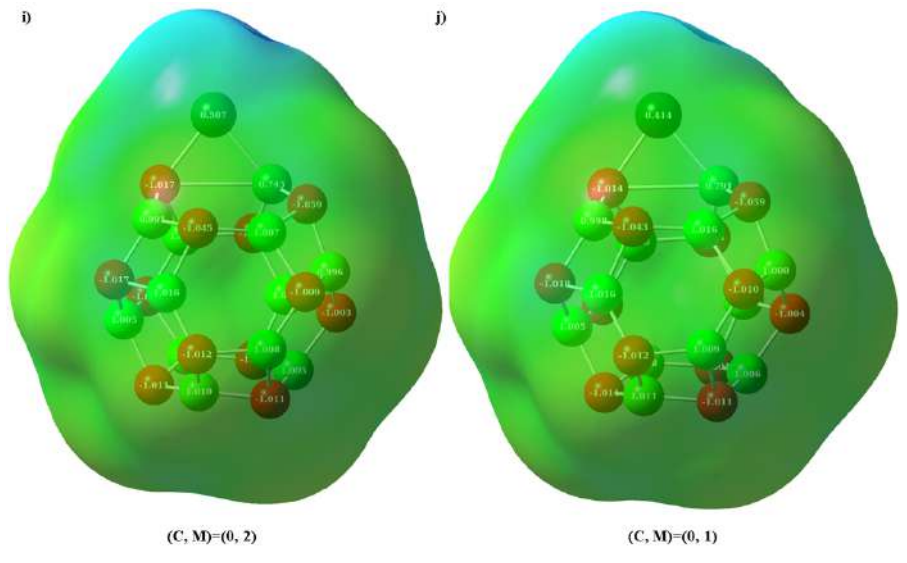


Figura 5.2: ESP para la nanocaja de Co y Ni

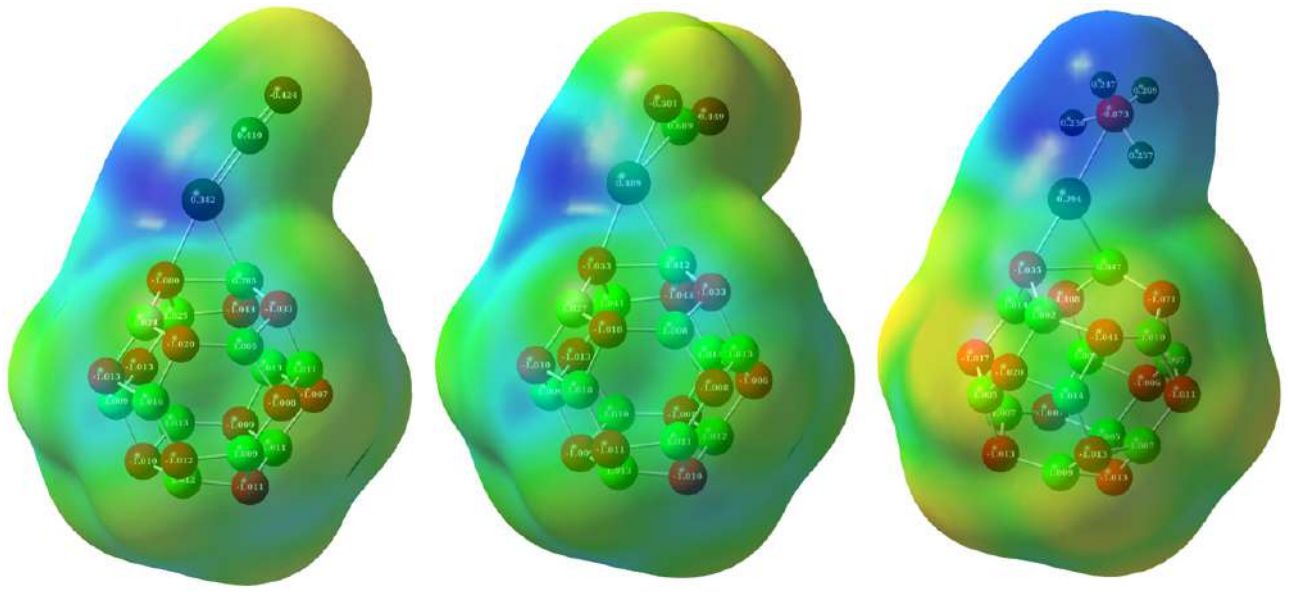


Figura 5.3: ESP para las interacciones de la nanocaja de Fe

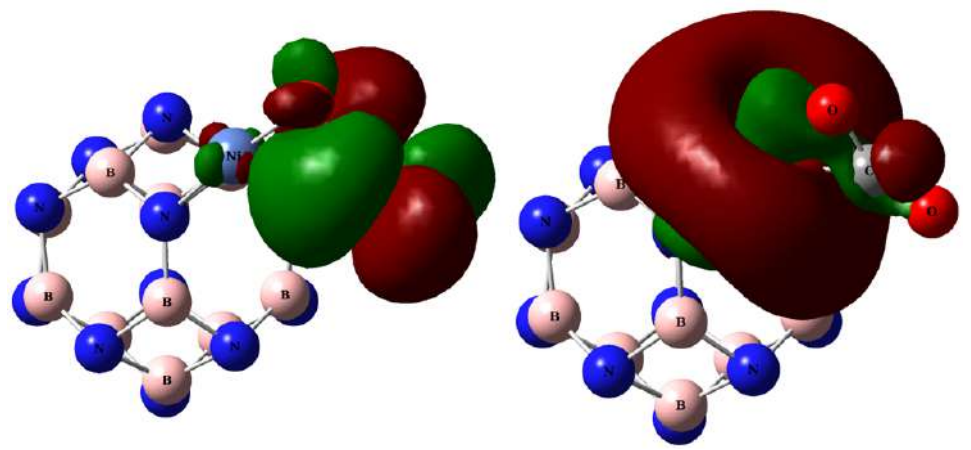


Figura 5.4: Orbitales Moleculares para la nanocaja de Fe

Bibliografía

- (1) Edwards, J. *Catalysis Today* **1995**, *23*, Recent Advances in C1 Chemistry, 59-66.
- (2) Kuzyakov, Y. *Soil Biology and Biochemistry* **2006**, *38*, 425-448.
- (3) Cao, Y.; Wang, X.; Misselbrook, T.; Wang, R.; Zheng, X. y Ma, L. *Science of The Total Environment* **2023**, *857*, 159177.
- (4) Nasresfahani, S.; Safaiee, R. y Sheikhi, M. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2021**, *134*, 114866.
- (5) Zhao, W.; Fam, D. W. H.; Yin, Z.; Sun, T.; Tan, H. T.; Liu, W.; Tok, A. I. Y.; Boey, Y. C. F.; Zhang, H.; Hng, H. H. y Yan, Q. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 425502.
- (6) Yurtseven, S.; Arslan, A.; Eryigit, U.; Gunaydin, M.; Tatli, O.; Ozsahin, F.; Karaca, Y.; Aksut, N.; Aygun, A. y Gunduz, A. *Turkish Journal of Emergency Medicine* **2015**, *15*, 159-162.
- (7) Osouledini, N. y Rastegar, S. F. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2019**, *232*, 105-110.
- (8) Satish, U.; Mendell, M. J.; Shekhar, K.; Hotchi, T.; Sullivan, D.; Streufert, S. y Fisk, W. J. *Environmental Health Perspectives* **2012**, *120*, 1671-1677.
- (9) Alonso, A.; Moral-Vico, J.; Abo Markeb, A.; Busquets-Fité, M.; Komilis, D.; Puentes, V.; Sánchez, A. y Font, X. *Science of The Total Environment* **2017**, *595*, 51-62.
- (10) Lemos Silva, R. A.; Scalabrini Machado, D. F.; Nunes Rodrigues, N. M.; de Oliveira, H. C. B.; Ribeiro, L. y da Silva Filho, D. A. *Molecules* **2022**, *27*.
- (11) Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. y Bottani, E. J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 135-139.
- (12) Yin, J.; Li, J.; Hang, Y.; Yu, J.; Tai, G.; Li, X.; Zhang, Z. y Guo, W. *Small* **2016**, *12*, 2942-2968.
- (13) Rodríguez Juárez, A.; Ortíz-Chi, F.; Pino-Ríos, R.; Cárdenas-Jirón, G.; Salazar Villanueva, M. y Chigo Anota, E. *Chemical Physics Letters* **2020**, *741*, 137097.
- (14) Gonzalez-Ortiz, D.; Salameh, C.; Bechelany, M. y Miele, P. *Materials Today Advances* **2020**, *8*, 100107.
- (15) Ammar, H.; Badran, H. y Eid, K. *Materials Today Communications* **2020**, *25*, 101681.
- (16) Beheshtian, J.; Bagheri, Z.; Kamfiroozi, M. y Ahmadi, A. *Microelectronics Journal* **2011**, *42*, 1400-1403.

- (17) Beheshtian, J.; Kamfiroozi, M.; Bagheri, Z. y Peyghan, A. A. *Chinese Journal of Chemical Physics* **2012**, *25*, 60-64.
- (18) Beheshtian, J.; Peyghan, A. A.; Bagheri, Z. y Kamfiroozi, M. *Structural Chemistry* **2012**, *23*, 1567-1572.
- (19) Dardare, M.; Boudjahem, A.-G. y Boulbazine, M. *Surfaces and Interfaces* **2021**, *24*, 101114.
- (20) Solimannejad, M.; Kamalinahad, S. y Shakerzadeh, E. *Physical Chemistry Research* **2016**, *4*, 315-332.
- (21) Rahimi, F. y Zabardasti, A. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2017**, *27*, 1770-1777.
- (22) Perdew, J. P.; Ernzerhof, M. y Burke, K. *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*, 9982-9985.
- (23) Weigend, F. y Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- (24) Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057-1065.
- (25) Grimme, S. *Journal of Computational Chemistry* **2006**, *27*, 1787-1799.
- (26) Grimme, S.; Ehrlich, S. y Goerigk, L. *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32*, 1456-1465.
- (27) Grimme, S.; Ehrlich, S. y Goerigk, L. *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32*, 1456-1465.
- (28) Xu, H.; Xu, D. C. y Wang, Y. *ACS Omega* **2017**, *2*, PMID: 31457297, 7185-7193.
- (29) Frisch, M. J. et al. Gaussian 09 Revision D.01, Gaussian Inc. Wallingford CT, 2015.
- (30) Dennington, R.; Keith, T. A. y Millam, J. M. GaussView Version 6, Semichem Inc. Shawnee Mission KS, 2019.
- (31) Oku, T.; Nishiwaki, A. y Narita, I. *Science and Technology of Advanced Materials* **2004**, *5*, 635-638.
- (32) Zhuo, L.-G.; Liao, W. y Yu, Z.-X. *Asian Journal of Organic Chemistry* **2012**, *1*, 336-345.
- (33) Baei, M. T.; Hashemian, S. y Yourdkhani, S. *Superlattices and Microstructures* **2013**, *60*, 437-442.
- (34) Badran, H.; Eid, K. y Ammar, H. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2020**, *141*, 109399.
- (35) Lan, Y.-Z.; Cheng, W.-D.; Wu, D.-S.; Li, X.-D.; Zhang, H.; Gong, Y.-J.; Shen, J. y Li, F.-F. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2005**, *730*, 9-15.
- (36) Akpasi, S. O. e Isa, Y. M. *Atmosphere* **2022**, *13*, DOI: [10.3390/atmos13121958](https://doi.org/10.3390/atmos13121958).
- (37) Abbasi, M.; Nemat-Kande, E. y Mohammadi, M. D. *Computational and Theoretical Chemistry* **2018**, *1132*, 1-11.
- (38) Soltani, A. y Javan, M. B. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 90621-90631.
- (39) Rostamoghli, R.; Vakili, M.; Banaei, A.; Pourbasheer, E. y Jalalierad, K. *Chemical Review and Letters* **2018**, *1*, 31-36.