



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
QUÍMICO BIOLÓGICAS**

**Propiedades Electrónicas de Nitruro de Boro funcionalizado con
Carbono y su Interacción con Moléculas Organosulfuradas**

TESIS

Para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Presentado por:
M. C. Francisco Villanueva Mejía

Directores de Tesis:
Dr. Pedro Navarro Santos
Dr. José Luis Rivera Rojas

Morelia, Michoacán, agosto de 2019.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Bióloga Ma. Evelia Mejía Mendoza y Ing. Civil Francisco Villanueva Ponce (Q.E.P.D), por impulsarme a obtener un grado académico más, particularmente a mi padre por su frase: “cualquier persona puede tener una maestría” su manera tan peculiar de obligarme a llegar al Doctorado.

A los directores de este proyecto, Dr. Pedro Navarro Santos y Dr. José Luis Rivera Rojas, por guiar el trabajo realizado, en su momento dudar de los resultados obtenidos para con ello demostrarles que iba por buen camino. A la mesa sinodal por sus precisas observaciones que mejoraron mi proyecto, el interés mostrado a este trabajo y las recomendaciones realizadas en su momento complementaron este trabajo.

A mis amigos tanto fuera como dentro del IIQB nunca entendieron que hice pero mostraban interés, dentro del IIQB particularmente a Santiago y Angel sin la amistad que logre con ustedes dos no hubiera convivido con tantas personas que se convirtieron en grandes amigos (Cintya, Karina, Cony, Fredy, David, Pepillo, Luisja, etc., uds saben quienes son, no hagan drama por falta de una mención particular) que recordare gratamente donde me encuentre, a todos los que participamos en n-cantidad de carnitas asadas armadas en un “estoy aburrido vamos a comer” gracias por innumerables anécdotas son mi mejor recuerdo del Doctorado.

A CONACyT, gracias a el apoyo económico durante el desarrollo de este trabajo.

ÍNDICE

Índice de Figuras	III
Índice de Tablas	V
Resumen	VI
Summary	VIII
Capítulo 1	
1.1 Introducción	1
1.2 Antecedentes	4
1.3 Justificación	9
1.4 Hipótesis	14
1.5 Objetivos	15
Capítulo 2	
2.1 metodología computacional	17
2.1.1 Fundamento	17
2.1.2 Ecuación de Schrödinger y el Hamiltoniano molecular	19
2.1.3 VASP	21
2.1.4 Tipos de funcionales implementados en la DFT	23
2.2. Estrategia de validación del nivel de teoría empleado	24
2.2.1 Resultados de nanolistones dopados con grupos éter	28
Capítulo 3	
3.1 Nitruro de boro	33
3.2 Metodología computacional	35
3.3 Propiedades estructurales de los C-BNNRS	37
3.3.1 Propiedades electrónicas de C-BNNRS	40
3.4 Reactividad de los C-BNNRS	46

Tesis	Francisco Villanueva Mejía	2019
3.5 Conclusiones		48
Capítulo 4		
4.1 Moléculas organosulfuradas consideradas en este proyecto		51
4.2 Metodología computacional		52
4.3 Resultados		53
4.4 Conclusiones		62
Capítulo 5		
5.1 Moléculas modelo		64
5.2 Metodología computacional		65
5.3 Resultados		67
5.4 Conclusiones		79
Conclusiones generales		81
Perspectivas del Proyecto		82
Referencias		83

Índice de Figuras

Figura 1.1	Reactividad de compuestos organosulfurados	3
Figura 1.2	Estructura molecular de un nanolistán de carbono	8
Figura 1.3	Estructuras moleculares del DBT y sus derivados alquilados	16
Figura 2.1	Estructura molecular de un nanolistán de carbono	25
Figura 2.2	Optimización de una celda unitaria de simulación	26
Figura 2.3	Comparativa del comportamiento de nanolistones prístinos de carbono	28
Figura 2.4	Estructura molecular y proyección de nanolistones de carbono unidos por grupos éter	29
Figura 3.1	Comparación estructural entre <i>h</i> -BN y el grafito	34
Figura 3.2	Estructura molecular de un nanolistán de nitruro de boro	37
Figura 3.3	Densidad de espín de C-BNNRs	38
Figura 3.4	Propiedades electrónicas de C-BNNRs prístinos	41
Figura 3.5	Propiedades electrónicas de C-BNNRs con sustitución simple tamaño 1.5 nm	42
Figura 3.6	Propiedades electrónicas de C-BNNRs con sustitución simple tamaño 3.5 nm	43
Figura 3.7	Propiedades electrónicas de C-BNNRs con sustitución doble tamaño 1.5 nm	44
Figura 3.8	Propiedades electrónicas del C-BNNR_BENC tamaño 1.5 nm	45
Figura 3.9	Propiedades electrónicas de C-BNNRs con sustitución cuádruple tamaño 1.5 nm	45
Figura 3.10	Potencial electrostático molecular de C-BNNRs con sustitución simple tamaño 1.5 nm	46
Figura 3.11	Descriptor dual de C-BNNRs con sustitución simple tamaño 1.5 nm	47
Figura 4.1	Estructura molecular del DBT y sus derivados alquilados	54
Figura 4.2	Complejos de interacción entre C-BNNRs y Tiofeno	56
Figura 4.3	Complejos de interacción entre C-BNNRs y Benzotiofeno	57
Figura 4.4	Complejos de interacción entre C-BNNRs y Dibenzotiofeno	57
Figura 4.5	Complejos de interacción entre C-BNNRs y 4-metil-DBT	58
Figura 4.6	Complejos de interacción entre C-BNNRs y 4,6-dimetil-DBT	59

Tesis	Francisco Villanueva Mejía	2019
Figura 4.7	Complejos de interacción entre C-BNNRs y 4,7-dimetil-DBT	60
Figura 4.8	Análisis de diferencia de carga entre C-BNNRs y moléculas organosulfuradas	62
Figura 5.1	Complejos de interacción entre O ₂ singlete y C-BNNRs	69
Figura 5.2	Complejos de interacción entre O ₂ triplete y C-BNNRs	70
Figura 5.3	Complejos de interacción entre NO ₂ y C-BNNRs subred B	71
Figura 5.4	Complejos de interacción entre NO ₂ y C-BNNRs subred N	72
Figura 5.5	Modificación de las propiedades electrónicas de C-BNNRs debido a la interacción con NO ₂ en la subred B	72
Figura 5.6	Modificación de las propiedades electrónicas de C-BNNRs debido a la interacción con NO ₂ en la subred N	73
Figura 5.7	Complejos de interacción entre C-BNNRs y NH ₄	74
Figura 5.8	Modificación de las propiedades electrónicas de C-BNNRs debido a la interacción con NH ₄	75
Figura 5.9	Complejos de interacción entre C-BNNRs y NH ₃	76
Figura 5.10	Complejos de interacción entre C-BNNRs y CO ₂	77
Figura 5.11	Complejos de interacción entre C-BNNRs y H ₂ O	78
Figura 5.12	Complejos de interacción entre C-BNNRs y H ₂ S	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Comparación de la energía electrónica calculada con distintos pseudopotenciales para nanolistones de carbono dopados por B	26
Tabla 2.2	Análisis energético para nanolistones de carbono con grupos éter	29
Tabla 3.1	Análisis energético para nanolistones de nitruro de boro	39
Tabla 3.2	Análisis energético para nanolistones de nitruro de boro con múltiple sustitución	40
Tabla 4.1	Energías de interacción entre C-BNNRs y Tiofeno	55
Tabla 4.2	Energías de interacción entre C-BNNRs y Benzotiofeno	56
Tabla 4.3	Energías de interacción entre C-BNNRs y Dibenzotiofeno	57
Tabla 4.4	Energías de interacción entre C-BNNRs y 4-metil-DBT	58
Tabla 4.5	Energías de interacción entre C-BNNRs y 4,6-dimetil-DBT	59
Tabla 4.6	Energías de interacción entre C-BNNRs y 4,7-dimetil-DBT	59
Tabla 5.1	Energía cohesiva para una molécula de O ₂	68
Tabla 5.2	Energías de interacción entre C-BNNRs y O ₂	68
Tabla 5.3	Energías de interacción entre C-BNNRs y NO ₂	72
Tabla 5.4	Energías de interacción entre C-BNNRs y NH ₄	74
Tabla 5.5	Energías de interacción entre C-BNNRs y CO ₂	77
Tabla 5.6	Energías de interacción entre C-BNNRs y H ₂ O	77
Tabla 5.7	Energías de interacción entre C-BNNRs y H ₂ S	79

RESUMEN

El petróleo que se extrae en el sureste de México tiene un alto contenido de compuestos organosulfurados, los cuales producen óxidos de azufre son los principales contaminantes debido a las combustiones de combustibles. Los procesos de refinación mediante los cuales se disminuye la cantidad de azufre en los combustibles fósiles son los procesos de hidrodesulfuración, éstos son comúnmente empleados en refinerías para hidrogenar los compuestos organosulfurados y extraer el azufre en la forma de sulfuro de hidrógeno. En este proyecto se estudió la interacción entre nanosuperficies y moléculas organosulfuradas de interés, para con ello poder proponer una técnica alternativa a los procesos de hidrodesulfuración, para probar los resultados obtenidos se estudiaron las propiedades electrónicas y de reactividad de nano listones de nitruro de boro dopados sustitucionalmente con átomos de carbono empleando la Teoría de los Funcionales de la Densidad, utilizando el paquete computacional VASP, los efectos de correlación e intercambio electrónico fueron considerados mediante la aproximación del gradiente generalizado (GGA) en la forma propuesta por Perdew-Becke-Ernzerhof (PBE). De este trabajo se ha encontrado que superficies dopadas por átomos de carbono resultan mayormente estables cuando la sustitución se realiza sobre los bordes del nano listón, la modificación de las propiedades electrónicas depende directamente de la subred en la cual se lleve a cabo la sustitución de átomos dopantes. Por ejemplo, la ocupación de nuevos estados electrónicos cerca del nivel de Fermi se lleva a cabo cuando se sustituye un átomo de B por uno de C respecto al nanolistón prístino, mientras que la desocupación de estados electrónicos se observa cuando se sustituyen átomos de N por C, respecto a los nano listones de nitruro de boro prístinos. La reactividad en las nanosuperficies fue estudiada mediante un descriptor covalente y uno no covalente, encontrando áreas de mayor reactividad cercanas al átomo dopante, pudiendo identificar que tipo de ataque se estaría favoreciendo en estos sitios dopados. Las nanosuperficies que presentaron mayores sitios electrofílicos fueron seleccionadas para llevar a cabo un estudio de interacción con moléculas organosulfuradas considerando al dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquilados más representativos, encontrando que la mayor energía de interacción entre la nanosuperficie y las moléculas organosulfuradas es la calculada para el DBT y la menor para el benzotiofeno. El orden decreciente en energías de interacción es el siguiente cuando las moléculas organosulfuradas interactúan directamente involucrando su átomo de azufre: DBT > 4,7-dimetil-DBT > 4,6-dimetil-DBT > 4-metil-DBT

> tiofeno > benzotiofeno. En el último capítulo de este trabajo, se presentan resultados de la interacción de las nanosuperficies computacionalmente caracterizadas frente a un grupo de moléculas gaseosas modelo, encontrando modificaciones importantes en las propiedades electrónicas de la nanosuperficie funcionalizada cuando las moléculas probadas se quimisorben y en algunos casos se identificó únicamente la fisisorción de moléculas. Estos resultados sugieren que las nanosuperficies caracterizadas computacionalmente en este proyecto podrían proponerse como posibles sensores debido a la respuesta que tienen cuando se les hace interactuar con ciertas moléculas gaseosas importantes.

Palabras clave:

- Nanolistón.
- Interacción.
- Dibenzotiofeno.
- Nanosuperficie.
- Tiofeno.

SUMMARY

Extracted oil from the southeast of Mexico contains a large variety of organosulfur compounds, the combustion of these organosulfur compounds produces sulfur oxides which constitute the principal source of air pollution. The hydrodesulfurization process is the most common process to remove these molecules, this process performs the extraction of the sulfur atoms from the extracted oil in the form of hydrogen sulfur. We studied the interaction between a nanoribbon and typical organosulfur molecules of interest, and proposed an alternative route to reduce the organosulfur molecules. We studied the modified electronic properties and modified reactivity of boron nitride nanoribbons doped with carbon atoms (C-doped BNNRs). The study was performed in the framework of the density functional theory within the generalized gradient approximation. We found that the main routes to stabilize energetically the C-doped BNNRs involve substituting boron atoms near the edges of the ribbon. However, the effect of doping on the electronic properties depends on the sublattice where the C atoms are substituted; for instance, when compared to pristine BNNRs, negative doping (partial occupations of electronic states) is found replacing B atoms, whereas positive doping (partial inoccupation of electronic states) is found when replacing N atoms. Independently of the position of the carbon dopants, the solutions of the Kohn Sham equations suggest that the most stable solution is the magnetic one. The reactivity of the C-doped BNNRs is inferred from results of the dual reactivity descriptor, and it turns out that the main electrophilic sites are located near the carbon dopants. The reactivity of these nanostructures is tested by calculating the interaction energy between undesirable organosulfur compounds present in oil fuels and the C-doped BNNRs, finding that organosulfur compounds prefer to interact over nanosurfaces with carbon dopants substituted on the B sublattice of the BNNRs. Our calculations suggest the following order in terms of the higher interaction energy involving the sulfur atom in the adsorbed state: DBT > 4,6-DMDBT > 4,7-DMDBT > 4-MDBT > Thiophene > BT. Most importantly, the selective C doping on the BNNRs offers the opportunity to tune the properties of these nanostructures to fit novel technological applications.

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

Desde hace muchos años, el hombre ha buscado resolver sus necesidades en cuestión energética mediante el uso de combustibles fósiles, en nuestro país se reporta que tanto la gasolinas y diésel como combustible, otra fuente menos importante de energía es el calentamiento de aceite [1]. Con estas actividades es evidente la generación de productos nocivos que afectan principalmente el proceso de respiración a seres humanos, flora y fauna. Además, un problema consecuente es el deterioro en la calidad del aire y la contaminación que generan los principales compuestos que se emiten a la atmósfera. Es sabido que los principales contaminantes que degeneran la calidad del aire debido a las combustiones de combustibles son especies químicas como el monóxido de carbono (CO), bióxido de carbono (CO₂), el bióxido de azufre (SO₂), hidrocarburos, varios oxidantes como el óxido de nitrógeno (NO), metales pesados y partículas de humos y polvos [2]. Siendo los contaminantes más dañinos principalmente los óxidos de azufre y en menor proporción los óxidos de nitrógeno [3].

El petróleo producido en el sureste de México tiene un alto contenido de compuestos organosulfurados [4] e inclusive dentro de esta región, se presentan diferencias en la distribución de compuestos sulfurados. En la parte noreste se presentan principalmente en forma de alquilbenzotiofenos, mientras que en la parte sureste se presentan compuestos en forma de alquildibenzotiofenos, si los compuestos sulfurados no se extraen de los productos refinados del petróleo, pueden dañar la salud de cualquier organismo que los respire, no solo eso, sino que también las construcciones sufren daños debido a estos compuestos ya que su estructura se ve comprometida cuando son atacados por la presencia de lluvia ácida [5]. Desde el momento de la extracción de petróleo de un pozo, se puede observar cómo estos compuestos organosulfurados empiezan a causar problemas, ya que junto con el sulfuro de hidrógeno y agua se adhieren a la parte interna de los tubos con los cuales se extrae petróleo, llegando eventualmente a bloquear el flujo dejando inservible el pozo [6].

La mayoría de las refinerías producen principalmente gasolina, turbosina, y diésel,

ellos difieren en composición y propiedades [7]. La Secretaria de Energía en su prospectiva de petrolíferos 2008 – 2017 indica que en nuestro país se reporta que la gasolina como el diésel se encuentran entre los 3 primeros combustibles refinados, mientras que la turbosina ocupa el cuarto lugar [8]. En el mismo documento encontramos que para el año 2017, la demanda de gasolina creció a un menor ritmo 2.6%, respecto al parque vehicular 5.4%, mientras que el aumento del uso del diésel fue casi 100 miles de barriles diarios lo cual representa un aumento de 0.66 millones de vehículos, también se prevé un aumento en la demanda de turbosina la cual alcanzo para el año 2017 93.7 miles de barriles diarios, con estos estudios podemos observar que para un futuro cercano no disminuirá el consumo de estos combustibles fósiles, si no que irá en aumento.

Los procesos de refinación mediante los cuales se disminuye la cantidad de azufre en los combustibles fósiles son los procesos de hidrodesulfuración (HDS). Éstos son comúnmente empleados en refinerías para hidrogenar los compuestos organosulfurados y extraer el azufre en la forma de sulfuro de hidrógeno; tales procesos usan como catalizadores bi- y tri- metálicos frecuentemente compuestos por Ni, Co y Mo [9, 10] y condiciones de proceso de entre 1.38 – 20.7 MPa de presión y 560 – 700 K de temperatura, dependiendo del combustible procesado [11]. Los procesos HDS son muy eficientes eliminando compuestos donde no se presenta una conjugación entre el átomo de azufre y los electrones π del anillo aromático como lo son los tioles, sulfuros y bisulfuros, pero a partir del tiofeno hidrogenar los compuestos organosulfurados es mas complejo, debido a que los tiofenos presentan una reactividad mayor en un orden de magnitud respecto a los tioles [12], de la misma manera podemos observar que al aumentar el tamaño de la molécula la reactividad de los compuestos va decreciendo en forma Tiofeno > Benzotiofeno > Dibenzotiofeno [13-15] lo cual hace que los procesos de HDS no sean tan eficientes eliminando moléculas organosulfuradas que contengan grupos aromáticos como el dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquilados, como se puede observar en la Figura 1.1 [11].

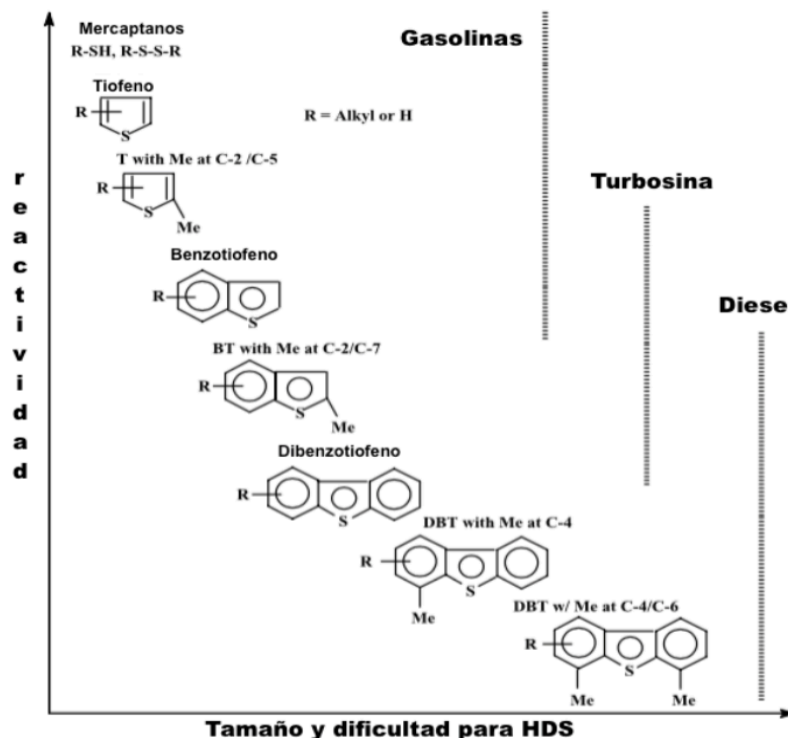


Figura 1.1: Reactividad de compuestos organosulfurados vs su dificultad de hidrodesulfurarlos [11].

En el año 1997 Gates y Topsøe [16] indicaron que el 4-metil-benzotiofeno y cualquier dibenzotiofeno (4,6-dimetil-DBT o 4,7-dimetil-DBT), son los compuestos más apropiados para estudiar los mecanismos de eliminación de compuestos organosulfurados. Este estudio basa la comparación de reactividad que existe en moléculas organosulfuradas y cómo va disminuyendo la reactividad en procesos de hidrodesulfuración catalítica conforme el tamaño de la molécula aumenta y cuando esta molécula se encuentra sustituida, el estudio inicia cuando se compara la reactividad presente en tioles, sulfuros y bisulfuros respecto a la del tiofeno, en la cual se demuestra como las moléculas organosulfuradas pequeñas presentan una reactividad virtualmente infinita respecto a la del tiofeno, de manera similar se analiza la reactividad presente en las moléculas 4-metil-DBT y 4,6-dimetil-DBT encontrando una reactividad mucho menor en estas dos especies que la reportada para la molécula no sustituida de DBT, con lo cual se propone que para procesos de catálisis, mecanismos de reacción y mecanismos de eliminación de compuestos organosulfurados, las moléculas ideales para elucidar este tipo de procesos serán las cuales reporten una menor reactividad, siendo estas los derivados alquilados del DBT.

1.2 ANTECEDENTES

Existen diversos reportes en los cuales moléculas organosulfuradas han sido adsorbidas en distintos materiales, todos estos estudios teóricos o prácticos buscan ser una técnica complementaria a los procesos de HDS, por ejemplo, el trabajo reportado por Yang *et al.*, en el cual modifican el carbón activado mediante dos ácidos para mejorar la capacidad adsortiva y la selectividad para intentar tener un material que pueda ser utilizado en la industria [17]. El estudio teórico presentado por un grupo encabezado por Cristol, en el cual reportan un sitio activo similar a los presentes en un proceso de HDS basado en sulfuros de molibdeno con el cual comparan la capacidad adsortiva de estos sulfuros frente a DBT y dimetil-DBT, el cual les da una idea de cómo ciertos defectos en los sulfuros podrían favorecer la adsorción de las moléculas organosulfuradas [18]. O el estudio teórico reportado por Jayne *et al.*, en el cual a una corriente de moléculas organosulfuradas se le pone en contacto con aerogeles de carbono para mediar la capacidad de adsorción de las moléculas mediante dinámica molecular, encontrando que la adsorción es un proceso viable en aerogeles de carbono, siempre y cuando el tamaño de poro sea el adecuado y el diámetro del aerogel sea el indicado para un proceso de adsorción [19].

Para pensar en un proceso de adsorción eficiente, es necesario contar o diseñar una superficie adsorbente con características específicas, en otras palabras, que sean selectivos y afines químicamente hacia las moléculas que se desean eliminar. La adsorción de los derivados alquilados del DBT sobre materiales adsorbentes es un proceso promisorio, ya que este tipo de procesos son generalmente eficientes a temperatura ambiente, lo cual reduce la huella de carbono que se genera al operar. Para poder proponer un proceso de adsorción eficiente, un material apropiado tiene que ser desarrollado, el cual tiene que tener como principal característica una gran capacidad de adsorción de compuestos organosulfurados, pero además tiene que presentar un mecanismo de reacción muy selectivo a estos, con la característica adicional de que la reacción de adsorción tiene que ser completamente reversible para poder ser reutilizados.

Encontramos en la literatura diversos estudios teóricos sobre la adsorción de compuestos organosulfurados por ejemplo, la adsorción del DBT en material carbonoso partiendo del bambú en el cual calculan los isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich

para la molécula del DBT, encontrando que los resultados ajustan mejor para una isoterma de Freundlich con lo cual este proceso de adsorción puede ser descrito por una pseudo ecuación de segundo orden [20], también se ha reportado la adsorción del DBT en carbono proveniente de aguas residuales [21], donde a pesar de que la fuente de carbono parece promisorio debido a que se logran identificar dos mecanismos la quimisorción y la fisorción del DBT en los microporos del carbón activado, si en la superficie del carbón activado se colocan grupos ácidos se mejora la interacción del carbón con el DBT.

Además se han empleado otro tipo de superficies inorgánicas para la remoción de compuestos aromáticos organosulfurados, por ejemplo empleando zeolitas modificadas las cuales contienen varios intercambiadores de iones, los cuales benefician el proceso de adsorción y encuentran una superficie reutilizable con una calcinación de la superficie a 450°C [22], también se ha reportado el uso de superficies dopadas de $\text{Ag}^+/\text{SBA-15}$ para la adsorción selectiva de DBT y Ag^+/SiO_2 , proponiendo el uso de estas superficies para lograr llegar por debajo de los límites máximos permisibles de contenido en azufre en el diésel y la gasolina, bajando de 500 ppm a 15 ppm en el diésel y para el caso de la gasolina bajarlo de 400 a 30 ppm [23], otro trabajo donde se logra una selectividad de compuestos organosulfurados de una corriente de diésel es cuando se utiliza polímeros con microporos, los cuales logran adsorber selectivamente moléculas organosulfuradas lo cual no es posible en carbón activado comercial, y también se logra la regeneración de la superficie al usar tolueno en un calentamiento moderado [24], adicionalmente un trabajo realizado por Cheng *et al.*, en el cual modifican los mesoporos de un nanocompuesto con lo cual logran una selectividad del poro por el DBT en lugar del benceno, lo cual es atribuido a la unión de carbono - silica la cual permite una buena funcionalización con cobre aumentando así la selectividad del mesoporo [25].

Por otra parte, se han empleado diferentes niveles de teoría en campo de los métodos químico-computacionales para estudiar la interacción de moléculas organosulfuradas sobre diversos materiales adsorbentes. Por una parte, encontramos un estudio detallado que presenta la reactividad del DBT y sus derivados alquilados empleando métodos basados en la teoría del funcional de la densidad [26]. En dicho trabajo Rivera *et al.*, reportaron resultados sobre descriptores de reactividad como el potencial electrostático molecular,

cargas atómicas e índices locales de reactividad como funciones de Fukui y blandura local, en dicho trabajo se explica el impedimento estérico y las razones por las cuales es baja la reactividad intrínseca de los derivados alquilados de DBT, principalmente los compuestos trimetilados de DBT.

Adicionalmente, se ha reportado la interacción de DBT sobre superficies funcionalizadas de nanolistones de carbono [27], donde López y colaboradores reportan energías típicas de un proceso de fisisorción que tiene cierta preferencia a involucrar interacciones con el átomo de azufre del DBT cuando se incorporan átomos dopantes en estructuras basadas en carbono. Sin embargo, no se ha reportado ningún estudio que considere la interacción de los derivados alquilados del DBT tales como el 4-metildibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno y 4,7-dimetildibenzotiofeno, los cuales se estudiarán en este proyecto doctoral. Dichas moléculas presentan una muy baja reactividad en los procesos de descomposición catalítica.

En un trabajo realizado por Denis e Iribarne [28] se describe la adsorción del tiofeno sobre un nanotubo de carbono reportando en su configuración más estable una energía de interacción de 8.9 kcal/mol, con una distancia de acoplamiento de 3.45 Å de separación entre la nanoestructura y los hidrógenos más cercanos a ella, mientras que el átomo de azufre se encuentra a 3.7 Å de separación del nanotubo, con estos resultados en su configuración más estable podemos inferir que este proceso es característico de una fisisorción débil, esto lo comprueban cuando realizan un estudio de diferencia de carga en el cual las cargas individuales de las especies interactuantes no se ven alteradas, adicionalmente no encuentran modificación en las propiedades electrónicas del nanotubo de carbono. El grupo de trabajo dirigido por Yu reportaron el proceso de adsorción del benzotiofeno en el cual la distancia de acoplamiento entre el átomo de azufre y la superficie de grafeno se encuentran separados por 3.24 Å de separación y la energía de interacción entre ellos es de 2.28 kcal/mol, al realizar un estudio de la modificación de las propiedades electrónicas no encuentran modificación en las propiedades debido a la distancia a la cual se acopla la molécula organosulfurada indicando que no existe un intercambio electrónico entre la superficie y la molécula [29]. Cuando el tamaño de la molécula aumenta y se busca el proceso de adsorción Gómez y Martínez-Magadán reportan en un nanotubo de carbono un proceso de quimisorción para la

molécula del DBT, encontrando energías de adsorción de hasta 152.26 kcal/mol y distancias de acoplamiento de 1.82 Å de separación entre el átomo de azufre y la nanosuperficie, este proceso es comprobado cuando se calculan las propiedades electrónicas del nanotubo y se observa claramente una modificación en la grafica de densidad de estados [30].

Gracias al desarrollo de nuevas técnicas computacionales y el aumento constante en la capacidad de procesamiento de los sistemas de cómputo, el desarrollo de trabajos teóricos ha ido en constante aumento prácticamente en la mayoría del área del conocimiento básico y aplicado. Particularmente, se ha podido demostrar que las propiedades de los materiales a nivel nanométrico dependen fuertemente de su geometría y composición, simplemente modificando estos parámetros, es posible obtener materiales con diferentes propiedades electrónicas, estructurales, fisicoquímicas, de transporte, etc.

El carbono (C) es uno de los elementos más versátiles de la tabla periódica, el cual presenta estructuras alotrópicas tridimensionales bien conocidas, tales como el diamante y grafito. Hablando del C, es único por su habilidad de extenderse en nanoestructuras bidimensionales en forma elemental a través de una geometría cilíndrica (nanotubos [31, 32]), plana (grafeno [33] y nanolistones [34, 35]) o cuasi-esférica (fullerenos [36]). Además, se han descubiertos algunos otros alótropos del C tales como los nanoconos [37] y el grafino [38]. Todos estos materiales derivados del C han atraído la atención de gran parte de la comunidad científica por las propiedades electrónicas asociadas con su estructura única, con posibles aplicaciones en el campo de la electrónica, fotovoltaicos, catálisis o para ser empleados como posibles sensores de gases [39-42]. En particular los nanolistones de carbono (CNR) son hojas de grafeno seminfinitas con enlaces tipo sp^2 en su estructura, los cuales son pasivados con átomos de hidrógeno en los bordes. Dependiendo del corte y la orientación de la hoja de grafeno, es posible obtener dos diferentes conformaciones topológicas, generalmente llamadas armchair (ACNR) y zigzag (ZCNR) respectivamente, en este tipo de materiales, los ejes a través de la dirección de crecimiento juegan un rol muy importante sobre sus propiedades electrónicas [43-45]. En la Figura 1.2, se muestra la geometría optimizada del ACNR 16x2 que será la estructura base para las sustituciones moleculares que se estudiarán en esta parte del proyecto.

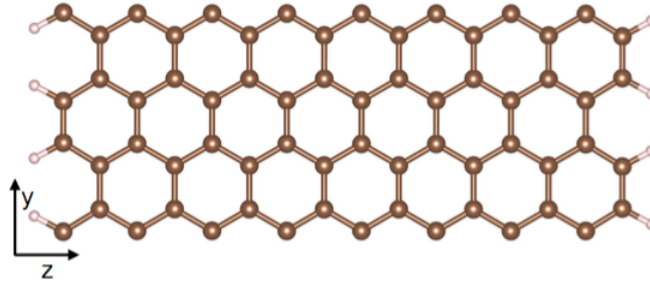


Figura 1.2: Estructura molecular del nanolistón de tamaño 16x2

Desde que fue posible aislar una lámina de grafeno en un laboratorio [33], se ha propuesto este material para diferentes aplicaciones multipropósito donde se pensaba que la nanoestructura que revolucionaría gran parte de la tecnología actual serían los nanotubos de carbono. La flexibilidad estructural presentada en las nanoestructuras se ve reflejada en sus propiedades electrónicas. El grafeno posee una hibridación tipo sp^2 la cual se presenta al unir un orbital s y dos orbitales p desarrollando una estructura trigonal plana con la formación de enlaces σ entre los átomos de carbono con una separación de 1.42 \AA . Propiedades superiores a las anteriormente descritas se ven no solo en el ámbito eléctrico, mecánico y óptico, las presentan nano cables y nanotubos de carbono, lo cual los ha hecho ser óptimos para diversos materiales aplicados a distintas tecnologías, inclusive por su gran área superficial podrían ser buenos candidatos como adsorbentes selectivos[46-49].

1.3 JUSTIFICACIÓN

A partir de materiales con conformaciones periódicas como el grafeno o materiales de estructura similar se pueden diseñar nuevos materiales útiles para adsorber compuestos aromáticos o con grupos funcionales específicos. Por ejemplo, las moléculas de benceno mojan superficies cristalinas como las de grafito o grafeno, no así superficies no periódicas y distribuidas al azar formadas por grafito amorfo [50]. Si un compuesto moja una superficie, es una indicación de que la interacción entre la superficie adsorbente y el adsorbato muestran una interacción más fuerte que aquella donde no alcanza a mojar la superficie. Este fenómeno pudiera extrapolarse para considerar superficies capaces de adsorber compuestos aromáticos, siempre y cuando contengan grupos funcionalizados aceptores/receptores de electrones, y así faciliten la interacción con moléculas problema. Los compuestos organosulfurados cuentan además con los ciclos aromáticos con un átomo de azufre que se puede utilizar para una adsorción selectiva, ya que muchas moléculas del petróleo son también aromáticas. Los compuestos organosulfurados presentan sitios de adsorción competitivos con los ciclos aromáticos, estos sitios competitivos son de más fácil acceso que los ciclos aromáticos y son el átomo de azufre y los hidrógenos en la parte posterior de la molécula.

Estudios teóricos usando la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) justifican este hecho, por ejemplo, hablando de la interacción de DBT con nanotubos de carbono prístinos convergen a conformaciones que interactúan con el DBT a través del átomo de azufre con uno de los carbonos de los nanotubos y no con los ciclos aromáticos del DBT, y produce energías de adsorción de 1.33 eV en nanotubos con conformación quiral (7,7) y 3.45 eV para nanotubos (10,5), siendo los últimos ligeramente más anchos [30]. Las energías de adsorción del DBT a través del átomo de azufre sobre nanotubos de carbono prístino son un orden de magnitud más grandes que las que se obtienen de estudios teóricos usando DFT de benceno en grafeno puro, las cuales son de 0.197 eV [51], lo cual muestra que las superficies periódicas de grafeno y nanotubos de carbono muestran una mayor selectividad para la adsorción de moléculas organosulfuradas. Otro reporte teórico realizado por Wang *et al.*, reportan la adsorción de DBT en nanosuperficies en forma de esferas basadas en carbón activado anclado a poliestireno, reportan la máxima capacidad adsorptiva de las nanoestructuras correspondiente a 109.36 mg/g, el área superficial y el diámetro de los poros

en las esferas puede aumentar con el tiempo de activación del carbón y con el flujo de vapor de activación, se reportan áreas superficiales en el rango de 979 – 1672 m²/g, concluyendo que la capacidad adsortiva del DBT en las esferas depende del volumen de microporos presentes en las esferas (< 0.7 nm) e independiente del área superficial y del volumen total de poros en las esferas [52]. Por otra parte, encontramos en la literatura un estudio sobre la interacción entre una superficie de sulfuro de molibdeno con el DBT y el dimetildibenzotiofeno, de los posibles cuatros sitios activos reportados por este grupo de trabajo, solamente logran reportar una ligera interacción en dos de ellos para el DBT, para el caso del dimetildibenzotiofeno reporta una interacción casi nula, la cual es atribuida a los efectos estéricos aunados a la competitividad de los sitios aromáticos, logrando una mejor ruta para una interacción entre estas moléculas organosulfuradas y la superficie, al generar vacancias en la superficie, con lo cual la ruta de adsorción entre las moléculas organosulfuradas será principalmente por los anillos aromáticos, ya que el anillo de tiofeno se encuentra menos disponible para interactuar con la superficie [18].

La funcionalización de superficies también ha mostrado energías de adsorción mayores que las que se obtienen a través de la interacción con la parte aromática de moléculas sencillas como el benceno. Estudios teóricos usando DFT han mostrado que nanolistones de grafeno funcionalizados con átomos de boro muestran conformaciones de adsorción de moléculas de DBT a través de los átomos de azufre y los hidrógenos posteriores de la molécula de DBT. Para nanolistones de grafeno prístinos, las energías de adsorción son de 0.23 y 0.40 eV para la adsorción a través de los átomos de azufre y los hidrógenos respectivamente. Cuando los nanolistones de grafeno son funcionalizados con átomos de boro, el comportamiento se invierte y las conformaciones con energías de adsorción mayores son obtenidas cuando las moléculas son adsorbidas a través del átomo de azufre, obteniendo energías de adsorción de 0.42 eV para sistemas donde el boro se localiza en el centro del nanolistón [27].

La DFT ha sido una herramienta computacional altamente utilizada no solo para estudiar fenómenos teóricos de interés para la ciencia básica, sino que ha sido utilizada en investigaciones a nivel industrial para diversas investigaciones debido a que permite explicar de manera certera propiedades de materiales, procesos a nivel atómico y molecular.

Adicionalmente, puede explicar las interacciones entre átomos y electrones, estas interacciones están regidas por las leyes de la mecánica cuántica. Con metodologías previas a la DFT era muy complejo pensar en resolver de manera certera y eficiente ecuaciones de la mecánica cuántica complejas para muchos átomos con muchos electrones, mediante el uso de la DFT ha permitido resolver estas ecuaciones y puede explicar diversos procesos químicos. Con la DFT existe una gran gama de reportes en los cuales se han estudiado y se ejemplifican a continuación:

- Propiedades mecánicas y estructurales de materiales: como el reporte realizado por un grupo encabezado por Hao en el cual se implementa esta técnica para diseñar el proceso mediante el cual acelera el endurecimiento de metales, en este reporte se busca la relación existente entre las propiedades de dureza y la mecánica del proceso del metal, reportando un diagrama de adhesión basado en una simulación, que establece la relación entre la dureza en la matriz de la aleación, la energía interfaces y rigidez a la fractura [53], el reporte realizado por Ikehata *et al.*, un grupo de investigación de la compañía Toyota en el cual estudian el la dureza de las aleaciones de titanio y zirconio, encontrando que para reducir el módulo de Young y obtener aleaciones mas rígidas se debe llegar a una estructura cristalina tipo cúbicacúbica centrada en el cuerpo [54].
- Óxidos y minerales: Vočadlo *et al.*, han reportado mediante cálculos basados en DFT para simular condiciones en el núcleo del planeta Tierra, que en un laboratorio sería muy problemático y costoso tratar de reproducir, propiedades cristalográficas de $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ a temperaturas y presiones similares a las del núcleo del planeta Tierra, estos cálculos identifican la estructura cristalina tipo cúbica centrada en el cuerpo a altas temperaturas y presiones del $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, lo cual se creía que no se podía estabilizar en estas condiciones [55], otro ejemplo es el estudio realizado para un nuevo tipo de electrodo en una batería de litio, generalmente la ruta para proponer un nuevo cátodo en las baterías de litio es experimental, ocupando para cada nueva aleación propuesta realizar pruebas para determinar su estructura y características electroquímicas, lo cual resulta muy caro, la necesidad de buscar una ruta mediante la cual no se estén sintetizando materiales que tal vez no mejoren las características de lo ya sintetizado llevo al estudio con DBT de estos cátodos, en este reporte teórico se logra proponer un material que puede disponer con mayor facilidad la energía de la batería manteniendo un volumen bajo y un peso

añadido al dispositivo bajo [56].

- Biomateriales: En un reporte se calcula la estructura conformacional de cromóforo retinal de la rodopsina, una base de Schiff, encontrando que este cromóforo puede presentar una alta flexibilidad en una solución alcohólica o en vacío, lo cual se reduce drásticamente cuando se encuentra en una solución proteica, y la reducción en sus enlaces es dependiente del momento dipolar de la solución proteica, reportando así los efectos de los solventes y soluciones proteicas en la estructura de este cromóforo [57], otro reporte nos presenta un programa ONETEP, el cual implementa un método que maximiza la relación entre el número de procesadores utilizados y la rapidez del cálculo, con ello pudiendo prever de manera eficiente el modelado en biofísica, optimización de estructuras biológicas y hacer cálculos de dinámica molecular, con este programa se presenta el cálculo total de la energía presente en una pieza de DNA la cual consta de más de 2500 átomos con un % de error respecto al programa más utilizado CASTEP de 0.5 % [58].
- Entre otros reportes, podemos encontrar en la literatura cálculos de propiedades electrónicas, propiedades de materiales semiconductores, los cuales son reportados principalmente empleando la DFT [59], también es posible combinar este tipo de cálculos para estudiar fenómenos como la adsorción de moléculas orgánicas de gran tamaño en superficies de materiales con propiedades semiconductoras [60], Rad *et al.*, reporta los complejos de interacción, las energías de adsorción, la modificación de las propiedades electrónicas entre grafeno dopado por boro interactuando con O₃, SO₂ y SO₃ empleando la DFT, encontrando fisisorción para el SO₂ y SO₃, energías de adsorción de 11.2 y 17.4 kJ/mol con distancias de interacción de 3.53 y 3.14 Å de separación respectivamente entre el B y el S de las moléculas, mientras que el O₃ reporta una energía de 102.8 kJ/mol y una distancia de acoplamiento de 1.53 Å entre el B y un átomo de O, con lo cual el proceso de interacción es típico de una quimisorción, lo cual modifica las propiedades electrónicas originales del sistema esto se observa en la modificación del LUMO y HOMO cerca del nivel de Fermi al compararlo con las propiedades electrónicas de la nanoestructura previa a la adsorción [61], adicionalmente se puede realizar el cálculo del proceso de transporte electrónico en materiales, esto se puede calcular midiendo las propiedades eléctricas de un dispositivo tipo electrodo, ya sea midiendo coeficientes de

transmitancia, corriente electrónica, estados de dispersión etc., estas mediciones se ven directamente afectadas por los grupos funcionales añadidos en las orillas del dispositivo, modificando estas mediciones dependiendo del grupo molecular añadido a la nanoestructura [62], por mencionar algunos casos donde DFT es aplicable.

De tal forma que, las técnicas basadas en la DFT herramientas de gran utilidad que pueden ser aplicables para estudiar las conformaciones de las moléculas en la proximidad de las superficies, mediante las cuales podemos entender la estructura electrónica de las superficies antes y después de algún fenómeno de interacción, particularmente si consideramos las moléculas organosulfuradas propuestas en este proyecto. Adicionalmente, es posible entender la reactividad de las superficies propuestas llevando a cabo modificaciones estructurales mediante el dopaje sustitucional. Estos estudios nos servirán de guía para proponer mejores superficies funcionalizadas.

El principal reto en los procesos que involucran el fenómeno de la adsorción es poder adsorber el adsorbato de una manera selectiva. De tal forma que es conveniente conocer la naturaleza de las superficies es cuestión para lograr mayor afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. Una manera de lograr esta selectividad puede ser mediante la modificación de la superficie, por ejemplo, Velu *et al.*, reportaron modificaciones estructurales en la superficie de una zeolita logrando incrementar la capacidad adsorptiva de la misma de 4.5 mg/g a 10 mg/g en una corriente de turbosina con 750 ppm de azufre [63]. Cabe mencionar que el adsorbato no siempre presenta un grado de afinidad alto hacia la superficie, ya que depende directamente de su reactividad intrínseca y naturaleza química del adsorbato.

Es de primordial interés seleccionar adecuadamente la superficie adsorbente sobre la cual se pretende llevar a cabo dicho proceso selectivo de adsorción, y así poder realizar de manera eficiente una adsorción, la modificación del adsorbente puede mejorar la capacidad adsorptiva del mismo logrando retener en mayor manera el mismo adsorbato. Yang *et al.*, han reportado modificaciones estructurales al carbón activado y lograron incrementar la capacidad adsorptiva de 10.9 mg/g de dibenzotiofeno a 47.1 mg/g del mismo adsorbato [17]. Es necesario que las superficies dentro de su constitución sean afines y puedan generar interacciones con otro tipo de átomos, para permitir al interior de su estructura un dopaje buscando con esto incrementar la capacidad de adsorción que puede presentar, por ejemplo,

se reportó que la capacidad de adsorción de hidrógeno en superficies de grafeno aumentó en un 66% mediante la incorporación de paladio [64]. Una característica adicional que tienen los materiales nanoestructurados es que presentan una gran área superficial para poder eliminar, en tiempos relativamente cortos, la mayor cantidad de moléculas de interés y por ende disminuir los costos de operación.

En este trabajo se estudiará sistemáticamente el efecto del dopaje sustitucional sobre las propiedades electrónicas y estructurales de nanoestructuras unidimensionales. Se estudiará la reactividad de las superficies propuestas con la finalidad de identificar las superficies que pudieran interactuar, en primera instancia, con moléculas organosulfuradas remanentes de los combustibles fósiles que podrían ser aplicados a procesos de adsorción selectiva posteriores como posible ruta de separación en una corriente de combustible, ya que los compuestos derivados del DBT presentan muy baja reactividad en los procesos de eliminación convencionales. Después, se probarán las superficies que presenten alguna reactividad particular frente a un grupo de moléculas modelo para probar su capacidad de reconocimiento e identificación de gases que abriría una amplia gama de posibles aplicaciones tecnológicas en el reconocimiento y sensado molecular.

1.4 HIPÓTESIS

La incorporación de dopantes en la red cristalina de nanoestructuras unidimensionales, por ejemplo, en nanoliones podría redistribuir su densidad electrónica de carga cerca del nivel de Fermi a consecuencia del dopaje. En ciertos casos, se puede lograr una localización/deslocalización de estados energéticos y consecuentemente se modificaría el ancho de banda prohibido del material. En otros casos, cuando es mayor la interacción local de los dopantes, se puede modificar la estructura electrónica y reactividad logrando sitios con reactividad específica, pudiendo ser deficientes o excedentes de carga. Estas modificaciones en la estructura electrónica de los materiales podrían ser aprovechadas en búsqueda de posibles aplicaciones tecnológicas, por ejemplo, en subsecuentes procesos de adsorción selectiva o mediante el reconocimiento de grupos funcionales específicos presentes en moléculas problema.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 Objetivo General

Diseñar molecularmente superficies funcionalizadas basados en estructuras de carbono que puedan interactuar principalmente con el átomo de azufre del DBT y sus derivados alquilados y que puedan reconocer selectivamente moléculas modelo.

1.5.2 Objetivos Particulares

- Construir los modelos periódicos de las celdas unitarias de los materiales propuestos en este proyecto, explorando criterios como la posición relativa del dopaje y su concentración.
- Caracterizar y describir la distribución electrónica de las superficies funcionalizadas sustitucionalmente analizando sus propiedades electrónicas.
- Calcular las interacciones presentes en los complejos formados por los derivados alquilados del DBT y las superficies de mayor afinidad química empleando herramientas computacionales.
- Estudiar los fenómenos superficies presentes en el complejo adsorbente - adsorbato formado por las moléculas organosulfuradas y las superficies funcionalizadas. En la Figura 1.3 se muestran esquemáticamente las moléculas organosulfuradas que se considerarán en el capítulo 4 de este proyecto.

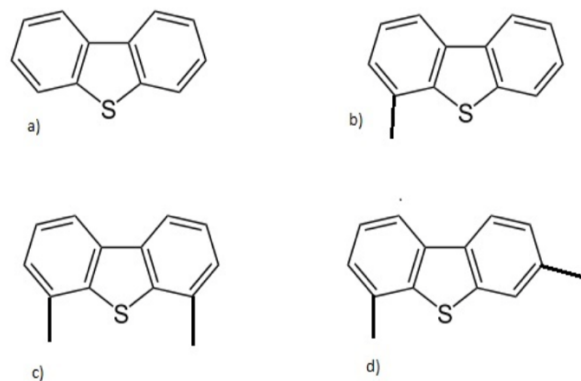


Figura 1.3: Estructura molecular del (a) dibenzotiofeno, (b) 4-metil dibenzotiofeno, (c) 4,6- dimetil dibenzotiofeno y (d) 4,7-dimetil dibenzotiofeno.

- Estudiar la interacción adsorbente - adsorbato en complejos formados por moléculas modelo y las superficies funcionalizadas afines con reactividad química específica, en búsqueda de posibles aplicaciones tecnológicas en el área de sensado molecular.

CAPÍTULO 2

En este capítulo se referirá a los principios teóricos en los que se basan los programas químico-cuánticos que se utilizaron, así como el proceso de selección que usamos para seleccionar el nivel de teoría adecuado a nuestros sistemas moleculares. Es bien sabido que, en el ámbito de la fisicoquímica computacional sin la validación del nivel de teoría se pueden describir erróneamente los sistemas moleculares, por lo cual, se opta en primera instancia el implementar sistemáticamente un proceso que nos permita optimizar la celda unitaria, converger la energía del sistema en términos del vector unitario, el número de puntos k , entre otros parámetros. Una vez validado este nivel teórico se procederá a calcular las propiedades fisicoquímicas y estructurales de los nuevos sistemas propuestos en este trabajo.

2.1 Metodología Computacional

2.1.1 Fundamento

La teoría empleada para el cálculo de la estructura electrónica de un sistema molecular se basa, en un esquema general, en aplicar los fundamentos de las leyes de la mecánica cuántica a moléculas y átomos para predecir su energía y un gran número de propiedades de interés científico. Las ecuaciones matemáticas presentes en esta teoría se deben resolver utilizando una variedad de métodos y aproximaciones para darles solución. Hartree-Fock es considerado como el mejor nivel de detalle ya que nos da fundamentos no solo para entender efectivamente las estructuras electrónicas si no que puede fundamentar otros métodos teóricos [65].

Si consideramos una ecuación con un operador matemático \hat{O} aplicada a una función φ , este operador nos indica que cuando multiplicamos esta función por una constante obtendremos una ecuación para ciertos eigenvalores, mientras que φ es una eigenfunción del operador \hat{O} . Cada operador está asociada a un grupo de eigenfunciones que satisface la ecuación:

$$\hat{O}\varphi_i = C_i\varphi_i \quad (2.1)$$

donde las funciones ϕ_i es un grupo de eigenfunciones, y los escalares C_i son los eigenvalores correspondientes.

Los eigenvectores fueron inicialmente estudiados por Lagrange, Euler retomó su trabajo y continuó ampliándolo en el siglo XVIII. Cauchy fue el primer matemático que nombró un eigenvalor como *racine caractéristique* (raíz característica) y el nombre actual de eigenvalores fueron asignados debido a un adjetivo en la lengua anglosajona *eigen* que puede ser interpretado como idea propia Hilbert. En el siglo XX los físicos notaron que ciertos fenómenos naturales pueden ser explicados por ecuaciones cuyas soluciones son eigenfunciones asociadas a sus respectivos eigenvalores; la mecánica cuántica es la teoría que surgió luego de describir este comportamiento no clásico que relaciona la materia con la energía. Todas las teorías de la mecánica cuántica tienen el mismo fundamento básico: permitir valores para variables observables, incluso si usan una base matemática distinta (matrices de Heisenberg por ejemplo) o si llegan a incorporar la teoría de la relatividad (como lo hace Dirac) [65].

Los fundamentos de la mecánica cuántica se basan en:

- Una partícula moviéndose en un campo tiene asignada una función de onda a ella, se denota generalmente por Ψ , la cual es una función de la posición respecto al espacio y tiempo. Por ejemplo, la función de onda de una molécula depende de las coordenadas del núcleo y de sus electrones en cierto tiempo.
- Cada sistema observable dentro de la mecánica cuántica, se denomina S , este sistema tiene asignados un operador matemático y un eigenestado medible. El acto de medir este sistema tiende a “hacer colapsar” la función de onda en uno de sus posibles estados.
- Medir un sistema S tiene un posible resultado probabilístico, un resultado exacto no puede ser previsto.
- Un sistema descrito por la mecánica cuántica puede evolucionar en el tiempo y describirse en términos de la ecuación de Schrödinger.

De acuerdo con el teorema del valor promedio, podemos calcular el valor promedio de un sistema observable Q si todo el espacio:

$$\langle Q \rangle = \frac{\int \Psi^*(\vec{r}) Q \Psi \vec{r} d\vec{r}}{\int \Psi^*(\vec{r}) Q \Psi \vec{r} d\vec{r}} \quad 2.2$$

Donde \hat{Q} es un operador asociado a Q , y Ψ^* es un complejo conjugado de Ψ .

2.1.2 Ecuación de Schrödinger y el Hamiltoniano molecular

Es de interés particular poder entender el eigenvalor asociado a la energía de un sistema molecular, la ecuación de Schrödinger describe como sistema de mecánica cuántica cambia respecto al tiempo, para sistemas moleculares. Sin embargo, si consideramos que el tiempo no es una variable, y la ecuación de Schrödinger puede ser simplificada como una ecuación independiente del tiempo, con lo cual esta ecuación adquiere una forma que solo utiliza las coordenadas del núcleo y los electrones adquiriendo la siguiente forma:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad 2.3$$

Donde el operador \hat{H} es conocido como el Hamiltoniano, y es el resultado de la energía total del sistema (E). El operador Hamiltoniano para una ecuación independiente de tiempo, y una ecuación no relativa de Schrödinger:

$$\hat{H} = -\sum_i^{\text{electrones}} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_A^{\text{nucleo}} \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_i^{\text{electrones}} \sum_A^{\text{nucleo}} \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{\text{electrones}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A>B}^{\text{nucleo}} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad 2.4$$

Generalmente, i es el subíndice para los electrones, A es el subíndice para el núcleo, m_e y m_A son las masas de los electrones y núcleo respectivamente, \hbar es la constante de Planck dividida por 2π . Los primeros dos términos en el Hamiltoniano mostrado en la ecuación 2.4 representan la energía cinética de los electrones y del núcleo respectivamente. Los demás términos relacionan la energía potencial debida a las atracciones de los electrones y el núcleo, las repulsiones electrón- electrón, repulsiones núcleo-núcleo (tercer, cuarto y quinto término respectivamente). Como el núcleo es mucho más pesado y se mueve mucho más lento que los electrones, podemos suponer que los núcleos estuvieran congelados respecto a su posición, y así, resolver la ecuación tomando en cuenta solo la función de onda para un sistema molecular que involucre solamente las coordenadas de los electrones. Cuando hacemos esta simplificación, estamos hablando de la aproximación de Born-Oppenheimer.

La ecuación resultante independiente del tiempo, no relativa, conocida como ecuación Born-Oppenheimer Schrödinger en unidades atómicas queda entonces de la siguiente forma:

$$\hat{H}_{BO}\Psi(\vec{r}_e) = \left(\sum_i^{\text{electrones}} \frac{-\nabla_i^2}{2} + \sum_i^{\text{electrones}} \sum_A^{\text{nucleo}} \frac{-Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{\text{electrones}} \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi(\vec{r}_e) = E_{BO}\Psi(\vec{r}_e) \quad 2.5$$

Si resolvemos para E_{BO} y añadimos la energía debido a la repulsión nuclear se obtiene una energía electrónica igual a:

$$E_{total} = E_{BO} + E_{NRE} \quad 2.6$$

Siendo E_{total} la energía debida al movimiento de los electrones dentro de la molécula y las energías electrostáticas de todos los componentes. Las moléculas reales poseen energía adicional: energía vibracional a 0 K y energía térmica debido a la traslación, rotación y vibraciones que se presentan a temperaturas mayores al cero absoluto.

La ecuación de Schrödinger puede ser exacta solamente para sistemas con un solo electrón. En este caso el átomo de hidrógeno, los eigenvalores que se obtienen son los siguientes:

$$E_{electrón}^H = -\frac{1}{2n^2}, n = 1, 2, 3, \dots \quad 2.7$$

Los operadores para la energía cinética y potencial pueden ser calculados con la derivada de la ecuación (2.2), las energías correspondientes para el hidrógeno son:

$$\langle E_{cinética}^H \rangle = +\frac{1}{2n^2} \quad \langle E_{potencial}^H \rangle = -\frac{1}{n^2} \quad 2.8$$

Esto nos demuestra que la mecánica cuántica es consistente con el Teorema del Virial:

$$\langle E_{potencial} \rangle = -2\langle E_{cinética} \rangle \quad 2.9$$

La aproximación para la ecuación de Schrödinger puede calcular energías que no satisfagan el Teorema del Virial de una manera satisfactoria. Una manera de encontrar la relación $\langle E_{potencial} \rangle / \langle E_{cinética} \rangle$, puede ser como “-V/T”.

El reto de resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de n -iones, n -electrones de un sólido es muy complejo, y solamente calculable desde una solución numérica. La aproximación adiabática nos permite separa la dinámica electrónica de la iónica, debido la diferencia existente en diversos órdenes de magnitud en sus tiempos de evaluación. Un paso importante fue realizado por un grupo encabezado por Walter Kohn [66] en el cual ellos desarrollaron la teoría del funcional de la densidad (DFT) esta teoría reduce el grado de complejidad existente en el cálculo de las interacciones electrónicas de un sistema

de n -cuerpos, y lo reduce a una ecuación efectiva de un solo electrón determinada por un funcional de intercambio correlación que depende solamente de la densidad electrónica en el sistema estudiado. Este tipo de funcional nos permite describir muchas propiedades de los materiales sin la necesidad de reformular la ecuación de Schrödinger para n -electrones. Sin embargo y pese a las simplificaciones que nos brinda realizar cálculos con la DFT el desarrollo de algoritmos altamente eficientes y certeros aún presenta un problema relevante.

En la práctica la solución a la ecuación de Kohn-Sham se realizan de manera iterativa utilizando una expansión de los orbitales en términos de una base de funciones. La base de ondas planas (PW por sus siglas en inglés) es utilizada en VASP debido a que nos genera dos principales ventajas: *i*) poder controlar el grado de convergencia, lo cual es crucial para la exactitud de los cálculos, con lo cual se logra un nivel de certeza alto en los cálculos, *ii*) la manera en la cual se estudia la modificación del sistema conforme avanza el tiempo es algo comparable con la manera de estudiar dinámica molecular cuántica, lo cual va vinculado directamente con el teorema de Hellmann-Feynman en el cual se miden las fuerzas de interacción entre los átomos de la celda unitaria conforme pasa el tiempo.

Un requisito para poder utilizar de manera adecuada la base PW es describir la interacción electrón - ion por un pseudopotencial, lo cual suprime la necesidad de un tratamiento que incluya las interacciones entre el núcleo y los electrones de la capa de valencia, lo cual nos permite realizar cálculos utilizando solamente los electrones d y f [67]. La función de onda del proyector aumentado (PAW) desarrollado por Blöchl [68] fue adoptado e implementado para VASP por Kresse y Joubert [69] y evita la necesidad de calcular las interacciones electrónicas con el núcleo debido a que dispone de manera certera la densidad electrónica de un sistema de n -electrones.

2.1.3 VASP

El software VASP (*Vienna Ab Initio Software Package*) es un paquete computacional para el desarrollo de simulaciones de primeros principios el cual emplea pseudopotenciales basados en el método del proyector de onda aumentado y un conjunto base de ondas planas. El enfoque implementado en VASP se basa en la aproximación de la densidad local de estados con la energía libre como cantidad variacional y una exacta evaluación de los estados fundamentales electrónicos instantáneos en cada intervalo de tiempo. VASP utiliza un

eficiente esquema de diagonalización y mezclado de densidades de carga. Éstas técnicas evitan todos los problemas que podrían ser posibles en el método original de Car-Parrinello, el cual se basa en la integración simultánea de las ecuaciones iónicas y electrónicas de movimiento. La interacción entre los iones y los electrones es descrita por pseudopotenciales ultra-suaves de Vanderbilt (US-PP) o por el PAW. Los US-PP y el PAW permiten una considerable reducción del número de ondas planas por átomo para los metales de transición y de los elementos de la primer fila de la tabla periódica como el O o C, por tanto, el tamaño del conjunto base puede mantenerse pequeño aún con éste tipo de elementos. Por lo general no son necesarias más de 100 ondas planas por átomo para describir materiales en el bulto.

En cualquier programa de ondas planas, el tiempo de ejecución N^3 se escala en alguna parte del *software*, donde N es el número de electrones de valencia del sistema. En VASP, el prefactor para las partes cúbicas son casi despreciables, lo que resulta de un eficiente desarrollo con respecto al tamaño del sistema, ésta ventaja es debida posiblemente a la evaluación de las contribuciones no locales de los potenciales en el espacio real y cuidando que el número de ortogonalización es pequeño. Para sistemas de aproximadamente 2000 bandas electrónicas, la parte N^3 es considerable con otras partes dentro del programa, por lo que se espera que VASP sea útil para sistemas con hasta unos 4000 electrones de valencia. Además, VASP utiliza un bien conocido ciclo de autoconsistencia para calcular el estado fundamental. La combinación de este esquema con eficientes métodos numéricos, dan como resultado un eficiente, robusto y rápido esquema de evaluación para la solución autoconsistente del funcional de Kohn-Sham. Los esquemas de diagonalización matricial implementados en VASP son probablemente los esquemas más rápidos disponibles actualmente.

VASP incluye un código *full featured symmetry* el cual determina automáticamente la simetría de las configuraciones arbitrarias. El código de simetría también es usado para ajustar los puntos Monkhorst Pack permitiendo un eficiente cálculo para materiales en el bulto o agregados simétricos. La integración de la energía de la estructura de bandas sobre la zona de Brillouin es efectuada con una función de suavizado ó por el método del tetraedro. Para el método lineal del tetraedro, se emplean las correcciones de Blöchl para remover los errores cuadráticos.

Los pseudopotenciales han sido introducidos para evitar la necesidad de un tratamiento explícito del núcleo atómico fuertemente ligado y químicamente inerte. Los núcleos son un ingrediente necesario de todos los métodos de ondas planas, pero también pueden ser usados en metodologías que emplean conjuntos base localizadas para reducir el esfuerzo computacional. El criterio para la calidad de un pseudopotencial no tiene que ver con qué tan bien se ajusta al experimento, sino qué tan bien reproduce los resultados de los cálculos de todos los electrones (*all electron*) y con qué con precisión lo hacen.

Una posible desventaja de los cálculos con pseudopotenciales es la no linealidad de las interacciones de intercambio entre los electrones de valencia y los del núcleo, en consecuencia, se requiere elaborar interacciones no lineales para todos los sistemas donde el traslape entre las densidades de los electrones de valencia y del núcleo no es del todo despreciable. Pero esta deficiencia se puede eliminar utilizando el método del proyector aumentado.

2.1.4 Tipos de Funcionales implementado en la DFT

Se han propuesto muchas aproximaciones al funcional de intercambio correlación que proporcionan un nivel certero de cálculos comparable con la solución de la ecuación de Schrödinger para un sistema de n -cuerpos, los cuales han sido acomodados por jerarquías conforme su nivel de cálculo aporta una mejor descripción de lo estudiado comenzando por:

La aproximación local de la densidad (LDA), en este nivel teórico describe la energía como si fuera una densidad electrónica homogénea como la de un gas, como lo descrito por simulaciones cuánticas tipo Monte-Carlo, por otra parte, la aproximación del gradiente generalizado (GGA) añade la dependencia de la densidad electrónica al gradiente local.

Los funcionales *Meta-GGA*, añaden una variable que introduce a la densidad electrónica en forma de gradiente a la energía cinética. Los funcionales *Meta-GGA* satisfacen exactamente restricciones inducidas por el cálculo del intercambio correlación energética sin la necesidad de parámetros empíricos. Con esto se describe de manera óptima tanto moléculas como sólidos con una alta exactitud [70].

Otro tipo de funcionales empleados en la DFT son los Funcionales *Hiper-GGA*, los cuales utilizan en lugar de una función de onda de n -electrones un orbital para un solo electros

para evaluar el intercambio energético de Hartree-Fock, conocido como el intercambio exacto.

Los funcionales híbridos son una mezcla entre los descritos previamente con funcionales Hartree-Fock para describir de una manera más certera la correlación a un nivel DFT. Los funcionales híbridos son exitosos describiendo un amplio rango de propiedades moleculares de manera certera. En moléculas de gran tamaño o sólidos, sin embargo, calcular el intercambio mediante Hartree-Fock resultaría computacionalmente muy caro, especialmente si manejamos sistemas con propiedades metálicas. Por lo cual los funcionales híbridos al tomar partes de distintos funcionales y combinarlos, pueden predecir de manera certera propiedades estructurales, termodinámicas, de transporte, por mencionar algunas, y estos resultados pueden ser aplicados a sistemas con conexiones periódicas, a sistemas semiconductores, paredes de nanotubos de carbono, grandes moléculas, etc [71].

Todos los funcionales cuentan con versiones para cálculos no magnéticos o magnéticos. LDA y GGA son los funcionales más comúnmente utilizados. GGA corrige las tendencias cohesivas que presenta LDA. Al analizar resultados realizados utilizando meta-GGA o hyper-GGA no presenta una mejora sustancial respecto a lo calculado utilizando solamente GGA [72-74], con lo cual si bien es más robusta esta base de cálculo con GGA se obtienen resultados certeros y reproducibles. Los funcionales híbridos si bien son utilizados enormemente en la química molecular, su aplicación a cálculos de primeros principios o cálculos para materiales aún no ha sido utilizada con frecuencia para esta técnica computacional.

2.2 Estrategia de Validación del Nivel de Teoría

Para seleccionar un nivel teoría adecuado que no comprometa la descripción correcta de los fenómenos fisicoquímicos que se estudiaron en este proyecto de tesis con el excesivo tiempo de cómputo, en primera instancia se realizó el análisis energético de un nanolistán de carbono tipo armchair (ACNR) prístino pasivado con átomos de hidrógeno en los carbonos de sus orillas para validar la metodología que se empleó al estudiar los nanolistán de nitruro de boro (BNNRs). Los ACNRs empleados fueron tomados de un trabajo previamente publicado por nuestro grupo de trabajo. [75] En estas optimizaciones se permitió que las distancias interatómicas, así como el tamaño de la celda a través del eje y fueran optimizadas

encontrando en todos los casos conformaciones tanto de los nanolistones prístinos como de los dopados, estructuras completamente planas como se menciona en la literatura.

Para obtener los parámetros de red de nuestro nanolistón, primeramente, se optimizó el tamaño de nuestra celda unitaria de simulación. Puesto que VASP utiliza aproximaciones periódicas para la simulación de estructura electrónica repitiendo imágenes de los sistemas en el espacio real, los nanolistones fueron colocados en una supercelda con vectores recíprocos x , y y z cuyas magnitudes son escogidas de tal forma que las interacciones entre los vecinos de las direcciones no periódicas (x , y , z) son despreciables, como es mostrado en la Figura 2.1. En la práctica, esto sucede cuando hay por lo menos 10 \AA de separación de vacío entre las imágenes y 5 \AA entre los átomos de hidrógeno a través de los vectores x y z respectivamente, Figura 2.1. La relajación electrónica y estructural se realizará consistentemente empleando el algoritmo del gradiente conjugado para encontrar el mínimo en energía y fuerzas interatómicas con un factor de convergencia de $1 \times 10^{-4} \text{ eV}$ para la energía y $1 \times 10^{-2} \text{ eV/\AA}$ para las fuerzas. La obtención de propiedades electrónicas se tomará de las funciones de onda obtenidas de las simulaciones hechas en VASP empleando algoritmos escritos por nuestro grupo de trabajo, solamente se optimizó el eje y , lo cual se hace variando el tamaño de este eje, comparando la energía resultante y midiendo las distancia y ángulos existentes al interior del sistema, con ello buscando su energía mínima la cual nos representará la relajación completa de nuestro sistema. En la Figura 2.2 se observa el procedimiento de convergencia antes mencionado, el barrido de búsqueda fue amplio ya que en la búsqueda se encuentran mínimos locales, pero para obtener una certeza en la búsqueda se debe localizar el mínimo energético global, con el cual podemos obtener los parámetros para nuestro nanolistón.

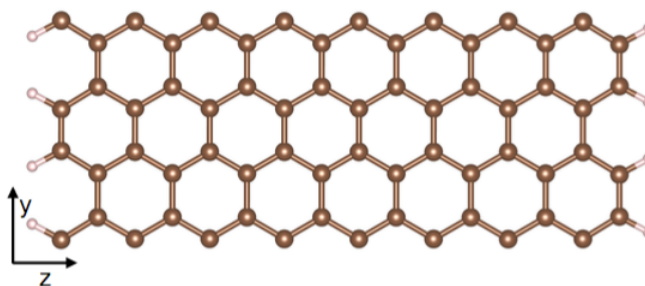


Figura 2.1: Estructura optimizada de un nanolistón de tamaño 16x2

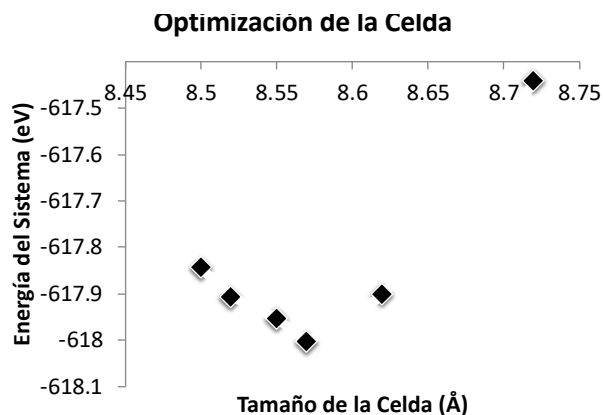


Figura 2.2: Optimización de la celda unitaria del nanolistán prístino.

Después de obtener los parámetros estructurales para nuestro nanolistán, se procedió con el cálculo de convergencia de energías totales de sistemas con respecto al número de puntos k en la dirección de alta simetría dentro de la primera zona de Brillouin. Después de este procedimiento, se comprobó que el nivel de teoría empleado es adecuado para describir las propiedades electrónicas, estructurales y la reactividad que se presenta la Tabla 2.1. Para este caso, se realizó la comparación empleando dos distintos pseudopotenciales contra lo reportado en la literatura [75]. Se puede observar en la Tabla 2.1 que, si bien los resultados no son numéricamente idénticos, que incluso no deberían serlo, observamos que en ambos cálculos se puede reproducir el comportamiento reportado tanto en energía conformacional como en energía libre de Gibbs de los nanolistones. Del análisis estructural y de estabilidad a los sistemas prístinos y de sistemas conocidos como los nanolistones de carbono dopados con B nos cercioramos que el nivel de teoría empleado es adecuado para predecir las propiedades de estos nuevos sistemas moleculares.

Tabla 2.1: Energía conformacional y (energía libre de Gibbs) de complejos calculados con diferentes pseudopotenciales y comparados con lo reportado.

E(X)	Prístino	ACNR-C	ACNR-E	ACNR-H	ACNR-Ra	
16x2	-7.224 (0.003)	-7.002 (-0.290)	-7.008 (-0.296)	-6.991 (-0.279)	-6.983 (-0.271)	[75]
16x2	-7.431 (-0.118)	-7.104 (-0.335)	-7.108 (-0.339)	-7.090 (-0.321)	-7.083 (-0.314)	PBE
16x2	-7.363 (0.006)	-7.163 (-0.340)	-7.168 (-0.345)	-7.150 (-0.327)	-7.143 (-0.320)	GGA

De los resultado de la Tabla 2.1 podemos observar que si bien los nanolistones prístinos nos presentan una mayor energía conformacional, los nanolistones dopados identificados como ACNR-E son los que son más estables dentro de este grupo, siendo los ACNR-Ra los menos estables dentro de ellos, no significando que no sean químicamente estables, para completar este análisis energético se calculó la energía libre de Gibbs, la cual nos aporta la fracción molar que existe por especie atómica dentro del nanolistón con ello se puede reafirmar que la tendencia de estabilidad estructural en los nanolistones es la adecuada, validando con ello lo reportado en la literatura, y aportando el conocimiento necesario para poder realizar este tipo de análisis para sistemas de estudio futuros.

Algunas otras propiedades estructurales fueron calculadas para validar el nivel teórico empleado en este proyecto doctoral, un amplio barrido de ACNR, en este estudio se analizaron tamaños de $M = 7.94 \text{ \AA}$, 10.38 \AA , 15.17 \AA , 20.4 \AA 24.92 \AA y 29.79 \AA , con una longitud fija $N = 7.09 \text{ \AA}$, encontrando que después del proceso de convergencia, en la geometría final optimizada se encontraron distancias C - C entre 1.41 y 1.44 \AA , con ángulos de enlace C - C - C entre 118.5 y 120.66° y un parámetro óptimo de red de 8.57 \AA .

Posteriormente se calcularon las propiedades electrónicas, las cuales son de particular interés en nuestro proyecto, particularmente se analizó el comportamiento del ancho de banda prohibida de los nanolistones, en el cual se analiza la tendencia que presentan cuando el ancho del nanolistón va en aumento mientras que su largo se mantiene constante, de estos resultados se puede comprobar que la tendencia que siguen los sistemas estudiados de ir aumentando y disminuyendo su ancho de banda conforme aumenta su tamaño, en concordancia con lo reportado previamente en la literatura [76], lo cual se muestra en la Figura 2.3.

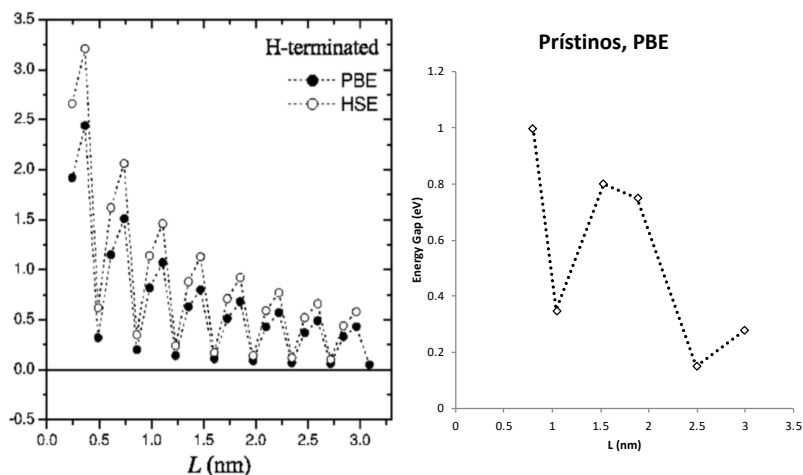


Figura 2.3: Comparación del comportamiento del ancho de banda de nanolistas de carbono con valores reportados en la literatura [76].

En general con estos resultados se puede observar que el nivel de teoría utilizado para realizar este proyecto, es adecuado para reproducir lo reportado en la literatura y puede aplicarse para la obtención de las propiedades estructurales, electrónicas y de reactividad de los sistemas propuestos en este proyecto.

2.2.1 Resultados de Nanolistas Dopadas con Grupos Éter

Inicialmente en este proyecto se propuso investigar las propiedades electrónicas de nanolistas de carbono extendiendo su estructura mediante grupos éter para explorar la posibilidad de que estos grupos funcionales sirvan como grupos de empalme o puentes moleculares que permita obtener nanoestructuras más largas a partir de su empalme mediante algún proceso de síntesis. Por ejemplo, se han empleado los puentes moleculares por Nikolić y colaboradores donde utilizaron nanolistas de grafeno con moléculas como uniones encontrando una manera eficiente de conducir las señales electrónicas mientras se reduce de manera satisfactoria la conducción térmica a lo largo de la nanoestructura [77].

En la Figura 2.4.a se observa la geometría optimizada del nanolista de carbono propuesto de tamaño 16×2 al cual se le adicionaron 8 átomos de oxígeno (ACNR-O8) a través de la dirección del vector periódico. Los resultados en sus propiedades estructurales obtuvimos que el parámetro de red es 1.16 \AA más grande respecto al tamaño de celda unitaria del nanolista prístino. En general, se encontraron distancias C - C desde 1.36 hasta 1.48 \AA , y distancias C - O entre 1.32 y 1.36 \AA . La mayor desviación en los ángulos de enlace

encontrados fue de 16. 9° respecto al valor promedio del ángulo de enlace del nanolistón prístino.

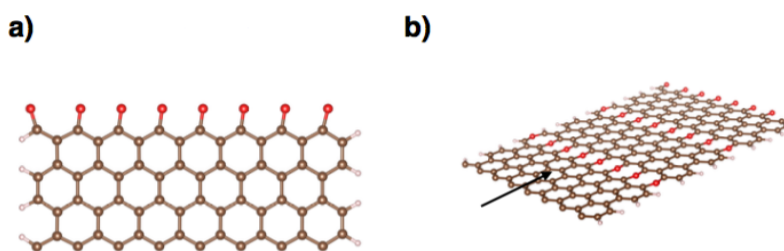


Figura 2.4: a) Geometría optimizada del ACNR con grupos éter en la dirección periódica como posibles grupos de empalme. B) Proyección de 3 celdas unitarias del nanolistón ACNRs con grupos éter de empalme a través de la dirección periódica.

Por otra parte, en la Figura 2.4.b se representa la periodicidad de esta superficie para tener referencia de la forma en que se extenderían estas superficies a través de la dirección periódica. Se construyeron nanolistones de diversos anchos los cuales identificamos empleando una nomenclatura sencilla donde se menciona para un nanolistón de tamaño 6x2 el número de átomos de oxígeno incluidos. Así, por ejemplo, el sistema ACNR-O3 representa un nanolistón de tamaño 6x2 con la adición de 3 oxígenos, ACNR-O4 nanolistón de dimensiones 8x2 con la adición de 4 oxígenos, ACNR-O8 nanolistón con dimensiones 16x2 con 8 oxígenos, ACNR-O10 representa un nanolistón con dimensiones 20x2 con 10 oxígenos, y el ACNR-O12 que es un nanolistón de dimensiones 24x2 con 12 oxígenos en uno de sus vértices, de la misma manera y complementando la Tabla 2.2 se muestran resultados para sistemas donde solo se agregó un átomo de oxígeno a diversos tamaños de nanolistones, en estos casos el átomo de oxígeno vario su posición, se colocó al centro del nanolistón y en una orilla del mismo. La Tabla 2.2 muestras los resultados de la energía cohesiva de las nanosuperficies propuestas.

Tabla 2.2: Energía conformacional y (energía libre de Gibbs) de complejos a) cuando los átomos de oxígeno se encuentran sobre el mismo plano, b) cuando solamente se incluye un átomo de oxígeno, pero se le forzó a localizarse fuera del plano de crecimiento del nanolistón.

Sustitución sobre el plano del nanolistón			Sustitución fuera del plano del nanolistón		
MxN	E(X)	Oxígenos	MxN	1O-Centro	1O-Lateral
6x2	-6.152 (-0.504)	3 oxígenos	6x2	-6.306 (-0.513)	-6.320 (-0.527)
8x2	-6.384 (-0.394)	4 oxígenos	12x2	-6.946 (-0.296)	-6.947 (-0.297)

12x2	-6.595 (-0.030)	6 oxígenos	20x2	-7.264 (-0.189)	-7.264 (-0.190)
16x2	-6.738 (-0.031)	8 oxígenos	24x2	-7.349 (-0.160)	-7.350 (-0.161)
20x2	-6.830 (-0.057)	10 oxígenos			
24x2	-6.892 (-0.032)	12 oxígenos			
16x2	-6.844 (0.063)	1O-Centro	16x2	-7.139 (-0.230)	
16x2	-6.864 (0.043)	1O-Lateral	16x2		-7.140 (-0.231)

En la Tabla 2.2, se presenta el caso cuando el átomo de oxígeno convergen a geometrías fuera del plano principal de la superficies, de la cual podemos observar que no existen diferencias energéticas significativas respecto a la posición relativa del átomo dopante, pero podemos observar que estos sistemas son más estables que cuando se funcionaliza por el borde del nanolístón o solo se coloca un átomo de oxígeno dentro del nanolístón en la misma posición cuando el átomo dopante sale del plano, lo cual indica que los átomos de oxígeno ayudan a la estabilidad energética del nanolístón cuando el átomo de oxígeno se encuentre como grupo de empalme fuera del eje de crecimiento de los nanolístones. En general, de estos resultados se puede concluir que energéticamente es muy improbable la formación y estabilidad de nanoestructuras con átomos de oxígeno sustituidos sobre el plano de crecimiento. Adicionalmente podemos ver en la Tabla 2.2 que algunas superficies extendidas, por ejemplo, de tamaño 16x2 son superficies metaestables probablemente por la ocupación de un par de electrones más respecto al C.

Cabe mencionar que, debido a la naturaleza donadora del oxígeno en estas nanoestructuras, la naturaleza química de la superficie puede favorecer la interacción principalmente con electrófilos, es decir, átomos o especies químicas que buscan zonas ricas en electrones. Retomando el hecho que uno de los objetivos de este proyecto es diseñar superficies capaces de aceptar moléculas organosulfuradas, el uso de estas nanoestructuras no sería adecuado para tal efecto, debido a que tenderían a donar electrones a su contraparte que para el caso de moléculas organosulfuradas buscando su principal interacción con sitios deficientes de e^- . De tal forma que es necesario buscar superficies nanoestructuras que tengan las regiones deficientes de electrones o capaces de interactuar con especies nucleofílicas. De tal forma que se presentarán en el siguiente capítulo la funcionalización de superficies de nitruro de boro sustitucionalmente dopadas con átomos de carbono, con el fin de obtener

superficies con sitios nucleofílicos que pudieran interactuar selectivamente con las moléculas organosulfuradas.

CAPÍTULO 3

En años recientes la comunidad científica se ha enfocado parte de su investigación en la comprensión de estructuras dentro de la escala nanométrica, debido a que gran parte de los materiales estudiados a esta escala presentan propiedades novedosas e interesantes. Entender estos materiales será el primer paso para desarrollar nuevas aplicaciones tecnológicas promisorias dentro de distintos ámbitos. Al estudiar los materiales en la escala nanométrica, estos pueden presentar propiedades fisicoquímicas y estructurales distintas a las que presenta el mismo material en el bulto [78, 79]. Gracias al desarrollo de nuevas técnicas experimentales y teóricas se ha podido demostrar que las propiedades de los materiales a nivel nanométrico dependen fuertemente de su geometría y composición, simplemente modificando estos parámetros, es posible obtener materiales con diferentes propiedades electrónicas, estructurales, fisicoquímicas, de transporte, etc. Entre las estructuras que poseen este tipo de propiedades es mandatorio hablar de materiales basados en carbono, por ejemplo, considerando sus propiedades electrónicas modificables respecto a su quiralidad [80, 81], los nanotubos de carbono de quiralidad armchair (n,n) son metálicos mientras que los zigzag ($n,0$) son metálicos o semiconductores [82]. Por otro lado, las nanoestructuras basadas en carbono bidimensionales como el grafeno y los nanoliones prístinos son semiconductores [83, 84].

En un estudio realizado por Denis e Iribarne [85] estudian la modificación en la reactividad del grafeno encontrando que la reactividad de una superficie puede ser modificada por grupos funcionales añadidos a la superficie, la cantidad de grupos funcionales en la superficie y el número de defectos que pueda tener la superficie en su interior o bordes, para el caso del grafeno ellos encuentran que la reactividad va decreciendo conforme estos grupos se presentan: vacancia simple > hidrógenos en borde tipo zigzag > doble vacancia > defecto Stone-Wales > hidrógenos en borde tipo armchair > grafeno.

En este trabajo doctoral se estudiará la reactividad al considerar un dopaje selectivo de la superficie, buscando beneficiar la interacción de moléculas con la superficie.

La reactividad en moléculas se puede inducir a partir del cálculo de la carga neta por átomo, esta carga nos puede describir la reactividad de sitio de una molécula, el momento

dipolar, la energía de interacción en un complejo molecular, la energía de empaquetamiento en un cristal, entre otros.

Con el desarrollo de orbitales moleculares más exactos en programas de primeros principios un descriptor molecular no covalente ha tomado fuerza ya que mediante un mapeo a un isovalor de la densidad electrónica [86], nos predice los sitios reactivos de una molécula o superficie, como este mapeo se realiza con la interacción para un protón los sitios mas reactivos son los aptos para un ataque electrofilico, los colores con tonos rojos nos indican una mayor reactividad en el mapeo, mientras que los colores azules una menor reactividad [87-89].

3.1 Nitruro de Boro

Estructuras análogas al grafeno han tomado gran interés hacia la comunidad científica ya que muestra propiedades electrónicas que pueden ser modificadas convenientemente, dentro de estas estructuras encontramos al nitruro de boro (BN). A pesar que los primeros reportes sobre las propiedades del nitruro de boro datan de hace más de 40 años [90], recientemente ha ganado terreno principalmente considerando su dimensionalidad a nivel nanométrico.

El nitruro de boro es comúnmente encontrado en su forma hexagonal (*h*-BN) [91] la cual es muy similar al arreglo hexagonal del grafeno, pero también puede ser encontrado en su forma esfalerita la cual es similar al arreglo cubico como el diamante [92], en su forma wurtzita, forma hexagonal similar al diamante [93]. Análogamente al grafito el *h*-BN tiene fuerzas de atracción grandes al interior de cada lámina, pero débiles entre láminas debido a las interacciones π - π dominantes.

Si comparamos la estructura apilada del *h*-BN con el grafito, encontramos que los átomos de los anillos del *h*-BN se encuentran alineados exactamente unos sobres los otros, donde átomos de N son vecinos a átomos de B de las siguientes capas como se muestra en la Figura 3.1, mientras que en el grafito se sabe que existe un desplazamiento aproximadamente de 1.17% entre capas. Al igual que el grafito, el BN es un material bidimensional con hibridación tipo sp^2 , el cual puede extenderse estructuralmente en forma hexagonal [94].

Por otra parte, si comparamos las propiedades electrónicas de una hoja de BN con el grafeno, se sabe que el nitruro de boro es un buen aislante debido a que su ancho de banda

es de 5.5 eV [95] mientras que el grafeno es un semiconductor de ancho de banda prohibida cero [33].

El nitruro de boro puede llegar a formar alótopos similares a los del grafeno tales como nanotubos. [96] Además, se han predicho computacionalmente las propiedades excepcionales del nitruro de boro con amplio potencial en el área de espintrónica [97-99] particularmente en estructuras similares a una hoja de nitruro de boro, llamadas nanolistones de nitruro de boro (BNNRs por sus siglas en inglés) [99], los cuales pueden encontrarse en conformaciones tipo zigzag o armchair dependiendo el tipo de líneas a través de la dirección periódica.

Recientemente, Zeng *et al.*, sintetizaron nanolistones de nitruro de boro (BNNRs) desarrollando nanotubos de nitruro de boro BNNTs mediante un grabado de plasma [100], los cuales al contrario de los nanotubos que tienden a ser aislantes, los nanolistones pueden modificar sus propiedades electrónicas a semiconductores con dopaje, vacancias o defectos, los cuales también se propone que tienden a ser mas estables que los nanolistones de carbono, por lo que los nanolistones de nitruro de boro dopados selectivamente con carbono pueden ser superficies adecuadas en términos de su reactividad, para ser probados en un proceso de interacción de moléculas (que se presentarán en los siguientes capítulos).

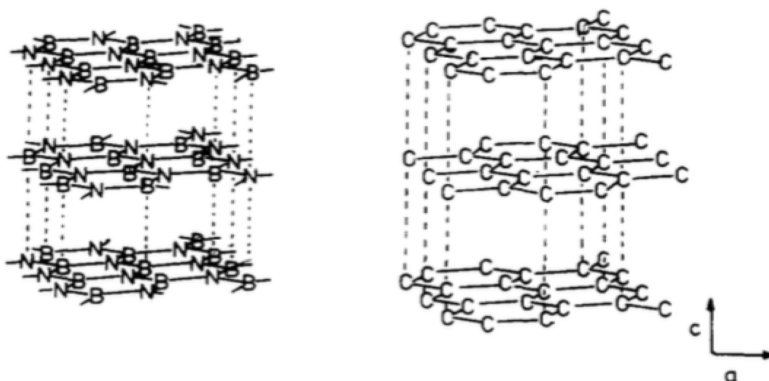


Figura 3.1: Comparación estructural entre el *h*-BN y el grafito [91].

Debido a las características y propiedades del nitruro de boro, en este capítulo se presentarán las propiedades electrónicas, la reactividad y un análisis sistematico sobre la

estabilidad estructural de nanolistones de nitruro de boro funcionalizados sustitucionalmente con átomos de carbono.

3.2 Detalles computacionales

Los cálculos presentados en este capítulo se realizaron usando el paquete computacional VASP [101, 102]. Particularmente, las optimizaciones de geometrías de todos los sistemas se relajaron a nivel de la DFT sin imponer ninguna restricción en la simetría de las celdas unitarias, utilizando la aproximación del gradiente generalizado en la forma propuesta por Perdew, Burke and Ernzerhof [103]. Puesto que VASP utiliza aproximaciones periódicas para la simulación de estructura electrónica repitiendo imágenes de los sistemas en el espacio real, los nanolistones fueron colocados en una supercelda con vectores recíprocos x , y y z cuyas magnitudes son escogidas de tal forma que las interacciones entre los vecinos de las direcciones no periódicas a x y z son despreciables. En la práctica, esto sucede cuando hay por lo menos 10 Å de separación de vacío entre las imágenes y 5 Å entre los átomos de hidrógeno a través de los vectores x y z respectivamente. La relajación electrónica y estructural se realizará consistentemente empleando el algoritmo del gradiente conjugado para encontrar el mínimo en energía y fuerzas interatómicas con un factor de convergencia de 1×10^{-4} eV para la energía y 1×10^{-2} eV/Å para las fuerzas. La obtención de propiedades electrónicas se tomará de las funciones de onda obtenidas de las simulaciones hechas en VASP empleando algoritmos escritos por nuestro grupo de trabajo.

El cálculo de la energía conformacional o *binding* nos brinda la energía que se requiere para desensamblar un sistema en partes individuales, y se calculó con la siguiente expresión:

$$E(X) = \frac{E_{TOT_{ribb}} - (N_H E_{TOT_H} + N_B E_{TOT_B} + N_C E_{TOT_C})}{N_{TotCel}} \quad (3-1)$$

donde:

N_x = Número total de átomos de la especie X dentro del nanolistón.

$E_{TOT_{ribb}}$ = Energía total del nanolistón.

N_{TotCel} = Número total de átomos dentro del nanolistón.

El cálculo de la energía conformacional de complejos se realiza debido a que es la energía que el sistema tendría que ganar por átomo existente dentro del nanolistán asegurando con ello que dentro del sistema no sea mayor la atracción o repulsión que siente cierto átomo por sus átomos vecinos, con ello comprobar que la geometría optimizada que nos arrojan los cálculos sea químicamente viable, cuando se reportan energías conformacionales positivas representa cuando un sistema es termoquímicamente no viable, una superficie meta estable.

La estabilidad termodinámica se calculó en base a la energía libre de Gibbs, la cual considera el potencial químico de las especies participantes así como su fracción molar, esta expresión ha sido empleada para analizar la estabilidad termodinámica de sistemas ternarios [27, 75, 104, 105]

$$\Delta G = E(X) - \left(\frac{N_H}{N_{TotCel}} E_{H bin} + \frac{N_B}{N_{TotCel}} E_{B bin} + \frac{N_C}{N_{TotCel}} E_{C bin} \right) \quad (3-2)$$

donde:

N_x = Número total de átomos de la especie dentro del nanolistán.

N_{TotCel} = Número total de átomos en el nanolistán.

$E_{X bin}$ = Energía conformacional de átomos.

$E(X)$ = Energía conformacional de complejos

La reactividad relativa entre los sitios de una molécula o superficie puede ser estudiada es mediante la teoría de la orbital molecular frontera. Las funciones de Fukui han sido empleadas en estudios de sistemas con cargas deslocalizadas para ello se estudian tres posibles casos de ataques hacia la molécula o superficie.

$$\text{Ataque nucleofílico: } f_i^+(r) = \rho_{LUMO}(r) \quad (3-3)$$

$$\text{Ataque electrofílico: } f_i^-(r) = \rho_{HOMO}(r) \quad (3-4)$$

$$\text{Ataque por radicales libres: } f_i^0(r) = \frac{1}{2} [\rho_{HOMO}(r) + \rho_{LUMO}(r)] \quad (3-5)$$

Si bien se estudiaron ambos casos donde aceptaría electrones el sistema proveniente de un nucleófilo (f_i^+), y donde el sistema sea el que brinda la carga hacia un electrófilo (f_i^-), también se realizó el cálculo del descriptor dual para estos sistemas el cual es la diferencia que existe entre la función de Fukui electrofílica y nucleofílica:

$$f^{(2)}(r) \approx f^+(r) - f^-(r) \quad (3-6)$$

la cual mediante un esquema de dos colores nos indica la zona propensa para ataques nucleófilos y para ataques electrófilos.

3.3 Propiedades estructurales de los C-BNNRs.

Primeramente, los BNNRs considerados en este trabajo fueron pasivados por átomos de hidrógeno en ambas orillas. En la Figura 3.2 se muestra la estructura optimizada del BNNR prístino de tamaño 12x2 (para la nomenclatura de los BNNRs se siguió una convención usual tipo MxN donde M representa la cantidad de dímeros a través del ancho del listón y N el número de anillos de 6 átomos a través la dirección periódica).

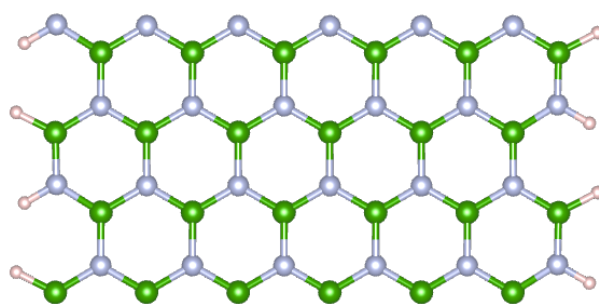


Figura 3.2: Geometría optimizada de un BNNR de tamaño 1.5 nm (12x2).

En este trabajo se analizaron nanolistas de un ancho de aproximadamente 0.5 nm (4x2) hasta 3.5 nm (30x2), una vez teniendo su geometría optimizada, la configuración más estable nos arrojó el parámetro de red fue de 8.70 Å, mientras que para sistemas dopados el parámetro de red se reduce aproximadamente 0.2 Å respecto a los nanolistas prístinos. Para todos los casos, se muestra una distancia de enlace de 1.45, 1.57 y 1.43 Å para los enlaces compartidos entre B – C, C - B y C – N respectivamente. Se decidió trabajar con el sistema de tamaño 1.5 nm (12x2), dado que es el sistema de todos los estudiados, en el cual se optimizaría el costo computacional al converger con una rapidez moderada, aunado a esto se cuenta con el beneficio de que para un sistema de tamaño menor o mayor conservando el ancho del nanolista, se pueden reproducir las tendencias del análisis energético, las propiedades electrónicas, la reactividad, etc., de manera certera. Se empleó una nomenclatura convencional adecuada de nanolistas dopados con C (C-BNNRs), considerando las tres variables principales en este estudio: la concentración de átomos dopantes en nuestro sistema, la posición dentro del nanolista de átomos dopantes y por último la subred en la cual se estará sustituyendo el átomo dopante. Teniendo en cuenta estos factores se designó la

nomenclatura C-BNNR_XY donde la Y nos indica la posición relativa de este átomo, si se encuentra en a la orilla (E) o en el centro (C), la X nos indica en cual subred se dopo el sistema, entonces la denominación BE (átomo de C sustituyendo a un átomo de B en la orilla del nanolistón), NC (átomo de C sustituyendo un átomo de N en el centro del nanolistón), etc.

Para el caso de los nanolistones dopados con Carbono, buscamos soluciones para espín polarizado y no polarizado de la ecuación de Kohn-Sham, encontrando diferencias significativas entre ellas [106], para el caso de una sola sustitución estas diferencias eran esperadas debido al número impar de electrones debido al dopaje cuando sustituimos un átomo de B por uno de C, pasamos de tener 3 electrones de valencia a 4, mientras que cuando sustituimos uno de N por uno de C de 5 electrones de valencia pasamos a 4. Estos dos cambios resultan en un número impar de electrones, previamente Du *et al.*, calcularon el magnetismo espontáneo cuando se cuenta con una sustitución simple de C [107]. Sin embargo, cuando el número de átomos dopantes es par, las propiedades magnéticas aún se observan.

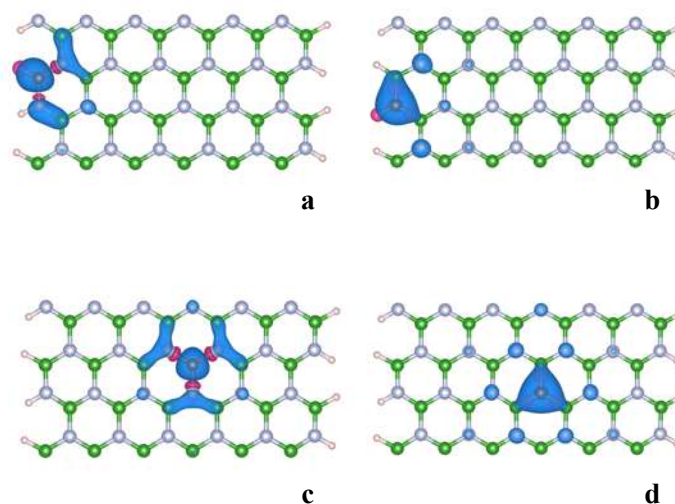


Figura 3.3: Densidad de espín de C-BNNRs a) C-BNNR_BE b) C-BNNR_NE c) C-BNNR_BC d) C-BNNR_NC

En la Tabla 3.1 se muestra el análisis energético de distintos tamaños de nanolistones de nitruro de boro tanto prístinos como C-BNNRs dopados en posiciones de interés, en la cual

podemos observar algunos de los sistemas estudiados, para el caso de los sistemas prístinos podemos observar como la energía conformacional aumenta, conforme el ancho del nanolistón va aumentando esta energía se va acercando a la reportada para una hoja de h-BN el cual sería nuestro límite de energía conformacional correspondiente a 7.126 eV [108], mientras que para sistemas dopados por átomos de carbono se logra reportar una mayor estabilidad cuando el borde del nanolistón es la posición donde se localiza el átomo dopante, reportando una menor energía cuando el átomo dopante se localiza en el centro del nanolistón, con lo cual podemos notar la siguiente tendencia $C\text{-BNNR_NE} > C\text{-BNNR_BE} > C\text{-BNNR_NC} > C\text{-BNNR_BC}$.

Tabla 3.1: Energía conformacional del sistema y (energía libre de Gibbs) de BNNRs prístinos y dopados en posiciones de interés (kcal/mol)

MxN	Prístino	BNNR_BE	BNNR_NE	BNNR_BC	BNNR_NC
12x2	-6.316 (-5.546)	-6.288 (-5.410)	-6.295 (-5.385)	-6.267 (-5.389)	-6.287 (-5.377)
16x2	-6.475 (-5.676)	-6.453 (-5.571)	-6.459 (-5.551)	-6.437 (-5.551)	-6.452 (5.545)
24x2	-6.646 (-5.817)	-6.629 (-5.741)	-6.632 (-5.728)	-6.619 (-5.731)	-6.629 (-5.724)
16x4	-6.534 (-5.735)	-6.461 (-5.621)	-6.465 (-5.612)	-6.453 (-5.613)	-6.462 (-5.609)

En los C-BNNRs se consideró el efecto de la concentración de dopantes para encontrar el efecto al aumentar el número de átomos dopantes. En la Tabla 3.2 se presenta el análisis energético correspondiente, cuando tenemos sustituciones múltiples la nomenclatura es la siguiente: BEBC lo cual significa un átomo de C sustituyendo un átomo de B en la orilla del nanolistón y un átomo de C, sustituyendo uno de B en el centro, etc. La mayor estabilidad se reporta cuando se cuenta con dos átomos dopantes en sistemas donde ambos átomos se encuentran en las orillas del nanolistón lo cual es reproducible en ambas subredes sin embargo la mayor estabilidad energética para este caso es cuando un átomo se encuentra en la subred boro en la orilla y el otro átomo dopante se encuentra en el centro del nanolistón pero en la subred nitrógeno, y cuando la concentración de átomos dopantes llega a aproximadamente 7.1 % correspondiente a 4 átomos de C, la configuración más estable es cuando se dopa en la subred N.

Tabla 3.2: Energía conformacional del sistema y (energía libre de Gibbs) de C-BNNRs con sustitución múltiple (kcal/mol).

C-BNNR	Cantidad de carbonos	Energía
12x2_BEBC	2	-6.239 (-5.254)
12x2_NENC	2	-6.266 (-5.216)
12x2_BEBC	2	-6.242 (-5.257)
12x2_NENE	2	-6.268 (-5.218)
12x2_BENC	2	-6.270 (-5.258)
12x2_4B	4	-6.142 (-4.941)
12x2_4N	4	-6.212 (-4.883)

3.3.1 Propiedades electrónicas de C-BNNRS.

La estructura electrónica de los C-BNNRs fue inferida mediante la estructura de bandas y la densidad total de estados. Estas gráficas se calcularon mediante la integración de la zona de Brillouin usando una infraestructura tipo Monkhorst-Pack con una certeza dos veces mayor que la utilizada para los cálculos energéticos, aumentando el nivel de convergencia en 0.01 eV.

Primeramente se calcularon las propiedades electrónicas tanto de BNNRs prístinos, encontrando que, su ancho de banda prohibida es aparentemente independiente del ancho del nanolístón y es característico de un aislante con un valor aproximado de 4.5 eV lo cual es congruente con resultados previos encontrados en la literatura [95, 109, 110] para todos los tamaños reportados en la Tabla 3.1, la Figura 3.4 muestra las propiedades electrónicas de sistemas prístinos con diferentes tamaños: a) tamaño 12x2 b) tamaño 16x2 c) tamaño 24x2 y d) tamaño 16x4.

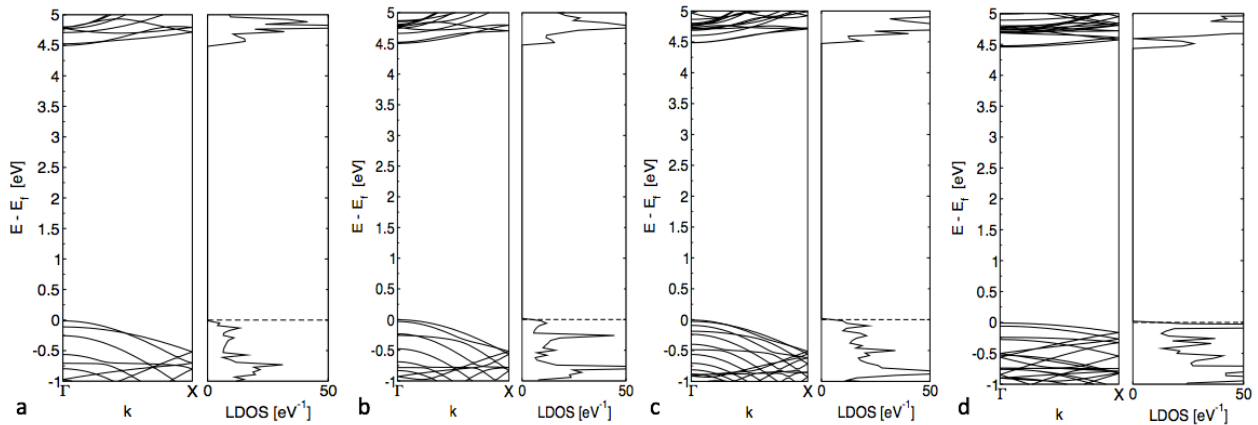


Figura 3.4: Propiedades electrónicas del BNNR de tamaño (a) 12x2, (b) 16x2, (c) 24x2 (d) 16x4, para cada caso se presenta (a) Estructura de Bandas y (b) Densidad de estados.

En la Figura 3.5 se observan las geometrías optimizadas para C-BNNRs de un ancho de aproximadamente 1.5 nm cuando se sustituye solamente un átomo de carbono por uno de B o de N. Se puede observar que las propiedades electrónicas de los C-BNNRs corresponden a estructuras magnéticas, estos se pueden comprobar en la estructura de bandas de cualquier sistema la línea roja corresponde a la aportación que tienen los electrones tipo up/down de esta estructura, como se puede notar existen dos colores de líneas, negras y rojas. En general podemos notar que cuando un átomo de C es sustituido en la subred B, una banda desocupada se ocupa y se puede localizar por debajo del nivel de Fermi, una banda de espín contrario también se desplaza a energías más bajas pero no logra localizarse cerca del nivel prohibido de Fermi, dándonos así un material con propiedades de un semiconductor con un ancho de banda de aproximadamente de 1.0 eV, mientras que para la sustitución de un átomo de C en la subred N, una banda ocupada se desocupa localizándose por encima del nivel de Fermi, y otra banda se desplaza a niveles energéticos más altos, sin poderse localizar al mismo nivel, la estructura de bandas en color rojo corresponden a un espín hacia abajo, mientras que las color negro tienen un espín hacia arriba, para ambos casos ya sea que se ocupe o se desocupe una banda este comportamiento es atribuido a la aportación electrónica generada por el átomo de C, lo cual lo podemos constatar en su gráfica de densidad de estados electrónicos.

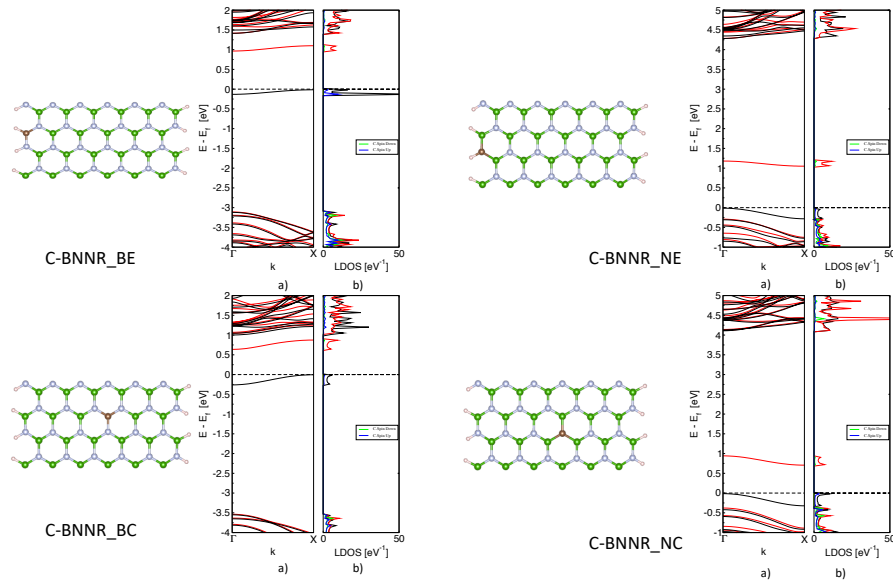


Figura 3.5: Geometrías optimizadas para C-BNNRs de un tamaño 12x2, con sus propiedades electrónicas, para cada caso se presenta (a) Estructura de Bandas y (b) Densidad de estados. En rojo se muestra la orientación del espín down y en negro up.

En la Figura 3.6 se observan las geometrías optimizadas para C-BNNRs de un ancho de aproximadamente 3.5 nm cuando se tiene una sustitución simple de un átomo de carbono, para el sistema más ancho estudiado las propiedades electrónicas corresponden a propiedades magnéticas, esto se debe a la aportación de cada electrón a estas propiedades puede tener un espín hacia arriba o un espín hacia abajo, por lo cual se diferencian en dos colores, podemos notar que cuando un electrón es sustituido en la subred B, una banda desocupada se ocupa y se puede localizar por bajo del nivel de Fermi, una banda de espín contrario también se desplaza a energías más bajas pero no logra localizarse cerca del nivel prohibido de Fermi, dándonos así un material con propiedades de un semiconductor con un ancho de banda de aproximadamente de 1.0 eV, mientras que para la sustitución de un átomo de C en la subred N, una banda ocupada se desocupa localizándose por encima del nivel de Fermi, y otra banda se desplaza a niveles energéticos más altos, encontrando nuevamente un material semiconductor con un ancho de banda aproximado a 1.0 eV, la estructura de bandas en color rojo corresponden a un espín hacia abajo, mientras que las color negro tienen un espín hacia arriba, para ambos casos ya sea que se ocupe o se desocupe una banda este comportamiento es atribuido a la aportación electrónica generada por el átomo de C, lo cual lo podemos constatar en su gráfica de densidad de estados electrónicos.

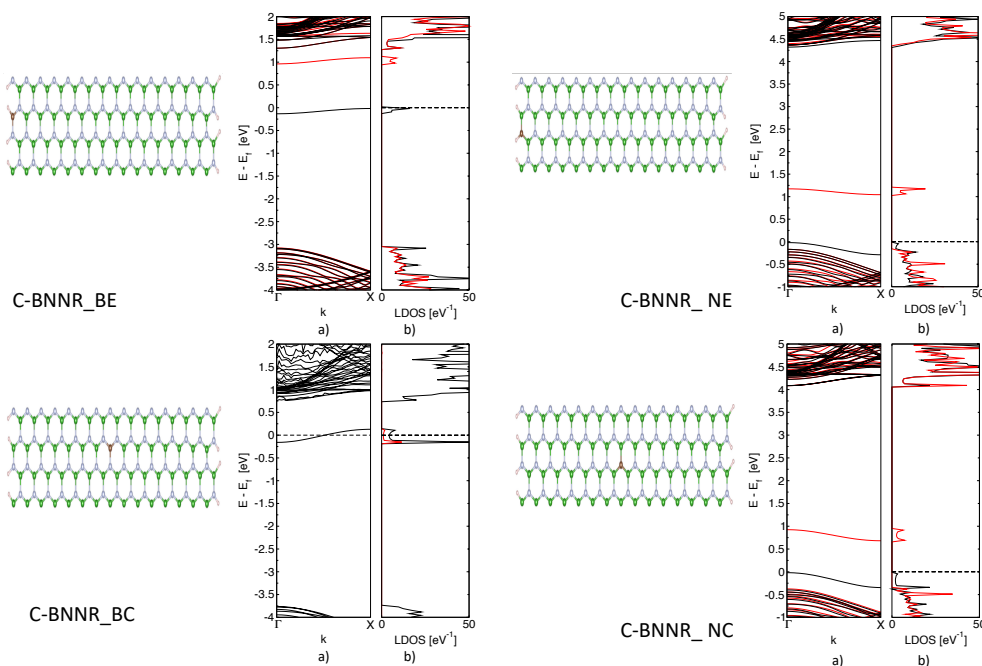


Figura 3.6: Geometrías optimizadas para C-BNNRs de un tamaño 30×2 , con sus propiedades electrónicas, para cada caso se presenta (a) Estructura de Bandas y (b) Densidad de estados. En rojo se muestra la orientación del espín down y en negro up.

Inicialmente pensamos que una razón por la cual se encontraba el magnetismo en los C-BNNRs era el número impar de electrones en la capa de valencia, pero al extender nuestro estudio dopando con un número mayor de átomos de carbono, aumentamos la concentración de átomos de carbono en nuestro sistema, encontramos que en la mayoría de los sistemas estudiados prevalecía el magnetismo, aún cuando el número de electrones se vuelve par, con esto podemos concluir que no solo es cuestión de la cantidad de átomos dopantes y por ende electrones de valencia en el sistema, lo que hace que el magnetismo se presente en estos nanolistones.

En la Figura 3.7 se presentan las propiedades electrónicas de los nanolistones sustituidos en posiciones de mayor interés para nuestro grupo de estudio, en las cuales podemos observar el comportamiento cuando se tiene una sustitución doble en la misma subred, en el caso de la subred B, las primeras bandas desocupadas, se ocupan, desplazándose a energías más bajas, abriendo un nuevo ancho de banda de menor magnitud, estas bandas se pueden localizar distintivamente cerca del nivel de Fermi. Cuando la sustitución doble se realiza en la subred N, las últimas bandas ocupadas, se desocupan y se desplazan a energías

más altas, abriendo un nuevo ancho de banda de menor magnitud, estas bandas se pueden localizar cerca del nivel de Fermi, analizando lo que ha sucedido en las propiedades electrónicas de nuestro C-BNNR podemos decir que logramos modificar el comportamiento original que presentaba de un aislante, ahora podemos hablar de un material con propiedades similares a las de un semiconductor.

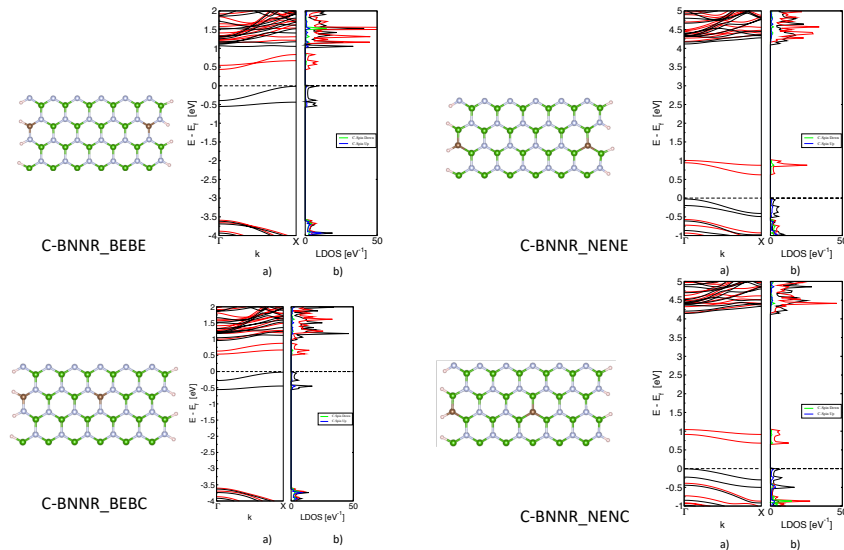


Figura 3.7: Geometrías optimizadas para C-BNNRs de un tamaño 12x2 con doble sustitución, con sus propiedades electrónicas, para cada caso se presenta (a) Estructura de Bandas y (b) Densidad de estados. En rojo se muestra la orientación del espín down y en negro el up.

Como se mostró en el análisis energético el sistema más estable cuando se tiene una doble sustitución es el C-BNNR_BENC, al analizar las propiedades electrónicas de este sistema, Figura 3.8, podemos observar tres gaps en la gráfica de densidad de estados, aparentemente ninguna banda está cruzando el nivel de Fermi, en nuestro estudio existe el análisis de varias conformaciones entre ellas se encuentra la sustitución de átomos de C en ambas redes, en algunas de estas conformaciones el magnetismo deja de presentarse, pero el análisis de sus propiedades electrónicas resulta más complejo, ya que aún no se logra identificar claramente donde se encuentran las aportaciones de estos átomos de C, el estudio para esclarecer y mejorar la explicación de estos sistemas continúa.

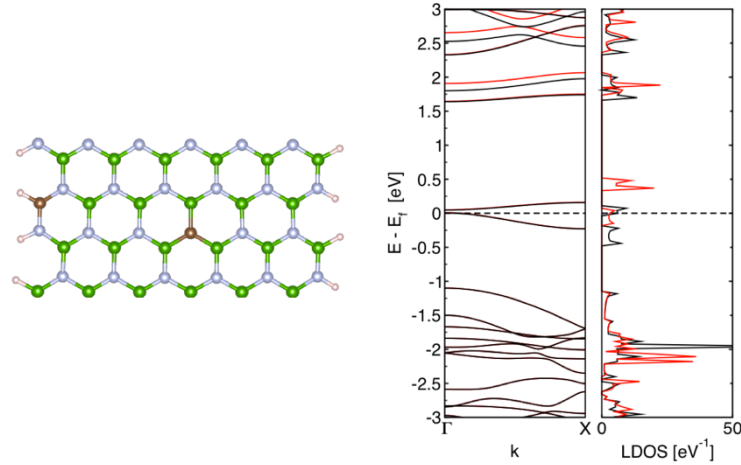


Figura 3.8: Geometría optimizada para el nanolístico 12×2 BENC, con sus propiedades electrónicas, se presenta (a) Estructura de Bandas y (b) Densidad de estados.

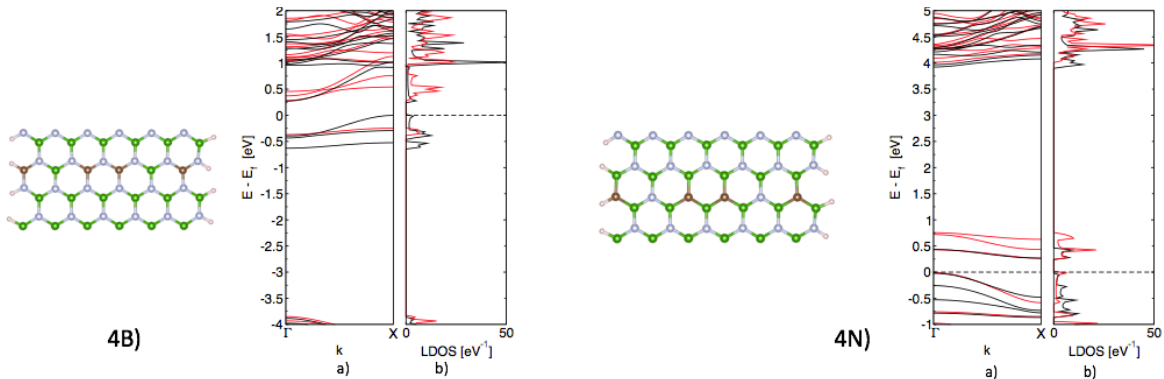


Figura 3.9: Geometrías optimizadas para C-BNNRs con cuádruple sustitución, con sus propiedades electrónicas, se presenta (a) Estructura de Bandas y (b) Densidad de estados.

En el caso que se sustituyen 4 átomos de B por átomos de carbono logramos observar en las propiedades electrónica que se logra obtener un material semiconductor, ya que cerca del nivel de Fermi son varias las bandas que se acercan sin atravesarlo dejando un gap de energía muy pequeña, caso similar se reporta cuando se realiza la sustitución de 4 átomos C por átomos N, en el cual se obtiene de nuevo un material semiconductor con bandas que no atraviesan el nivel de Fermi en energías bajas pero dejan un pequeño gap entre ellas, Figura 3.9, se puede observar el mismo espín electrónico en este comportamiento debido a la ocupación o desocupación electrónica de bandas solo cuando el número de átomos dopantes es par y todos se encuentran en la misma subred. Se podría asumir que la ocupación o desocupación de bandas corresponde directamente a cada átomo sustituido de B o N, lo cual puede ser explicado por el número de electrones añadidos o sustraídos del sistema prístino.

3.4 Reactividad de los C-BNNRS.

Una vez analizada la modificación de las propiedades electrónicas de nuestros sistemas, se continuó el estudio para probar que la modificación en las propiedades electrónicas podría ayudar aumentando la interacción de las moléculas de interés, se plantea que al lograr esta modificación en las propiedades electrónicas se aumente la reactividad de nuestros sistemas estudiados, para poder probar el aumento en nuestra reactividad se hace uso de un descriptor no covalente, el cual nos indicara mediante un mapeo por colores si existen zonas de mayor reactividad localizables en algún punto de nuestro sistema estudiado, lo cual se llevó a cabo con el potencial electrostático molecular (MEP) y mediante un descriptor covalente se indicara si esta zona es apta para el ataque de una molécula electrófila o nucleófila, lo cual se realiza con las funciones de Fukui.

En el análisis de reactividad para las superficies podemos observar del MEP, el cual nos ayuda a describir la interacción de alguna molécula o superficie frente a un protón, esta interacción puede ser mapeada a un isovalor de la densidad electrónica de una molécula, los colores rojos nos indican una mayor reactividad, mientras que los colores azules una menor reactividad, en la Figura 3.10, los átomos dopantes generan zonas de atracción independientemente del sitio donde se lleva a cabo la sustitución.

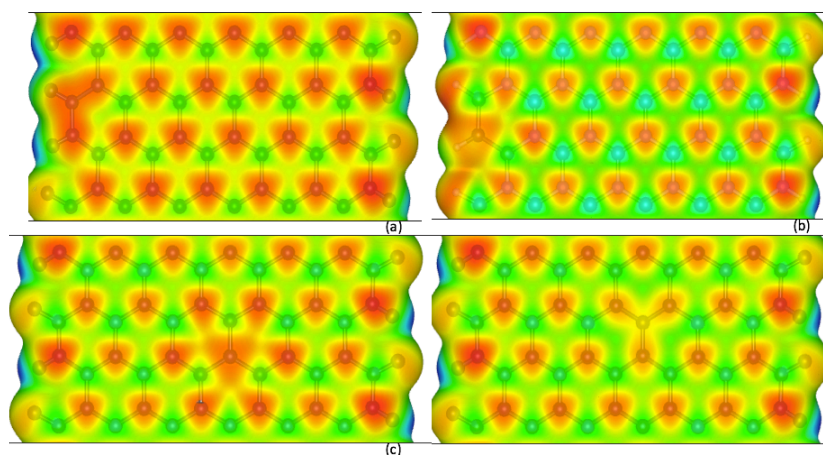


Figura 3.10: Potencial electrostático molecular de C-BNNRs con un átomo sustituyente (a) C-BNNR_BE (b) C-BNNR_NE, (c) C-BNNR_BC (d) C-BNNR_NC.

Podemos observar que debido al dopaje tenemos dos posibles comportamientos, uno que promueve la reactividad a interacciones con protón las cuales pueden observarse cuando

el C se localiza en la subred B, ya que las zonas reactivas localizables cercanas a este átomo toman un tono rojizo, mientras que cuando el átomo de C se localiza en la subred N, las zonas de mayor reactividad localizables debido a este dopaje, las podemos localizar en tonos rojos, una mayor afinidad a un protón.

Si bien se estudiaron ambos casos donde aceptaría electrones el sistema proveniente de un nucleófilo (f_i^+), y donde el sistema sea el que brinda la carga hacia un electrófilo (f_i^-), para este proyecto doctoral es de mayor importancia entender lo que pasa cuando un nucleófilo interactúa con la superficie. Por tal motivo, se empleó un descriptor que nos brinda mayor información el cual es el descriptor dual, con el cual encontramos las zonas en las superficies donde sea más probable la interacción con moléculas nucleofílicas y electrófilas en la misma figura. En la Figura 3.11, podemos observar que las superficies que pueden ser utilizadas con una mejor selectividad a ataques electrófilos en las zonas que el átomo de C fue sustituido en la subred B, ya que como se puede observar el dopaje forma regiones localizadas donde podrían interactuar con moléculas deficientes de carga, para el interés de este proyecto doctoral se busca maximizar la interacción con moléculas electrófilas con lo cual la ruta a seguir es utilizar las superficies donde un átomo de C sustituyo a uno de B.

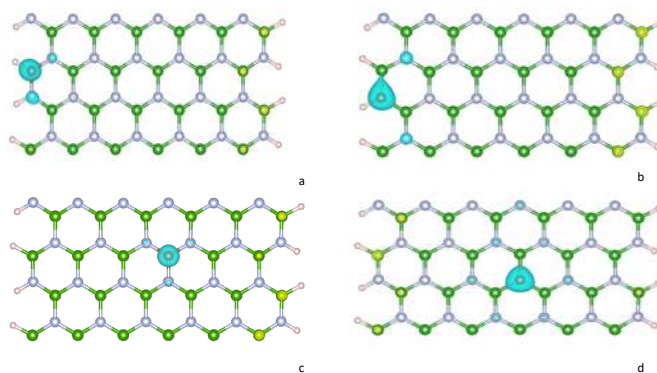


Figura 3.11: Descriptor dual de C-BNNRs: (a) C-BNNR_BE (b) C-BNNR_NE, (c) C-BNNR_BC (d) C-BNNR_NC.

Del estudio de reactividad de los C-BNNRs, es importante mencionar que el descriptor dual nos ayudará a predecir las regiones donde se prefiere la transferencia de carga ya será proveniente de una molécula, o saliente a una molécula. En el siguiente capítulo la reactividad de estas superficies se probará con moléculas organosulfuradas de interés.

3.5 Conclusiones

- Del análisis estructural y de estabilidad a los sistemas prístinos y de sistemas conocidos como los nanolistones de carbono dopados con B nos cercioramos que el nivel de teoría empleado es adecuado para predecir las propiedades de estos nuevos sistemas moleculares, ya que se logran reproducir las tendencias reportadas en la literatura.
- De resultados sobre el cambio en el comportamiento del ancho de banda conforme se va aumentando el ancho del nanolistón de carbono, se puede comprobar que la tendencia que siguen los sistemas estudiados de ir aumentando y disminuyendo su ancho de banda conforme aumenta su tamaño va en concordancia con lo reportado previamente en la literatura lo cual nos cerciora la capacidad para estudiar propiedades electrónicas de nanolistones.
- En general, de estos resultados se puede observar que el nivel teórico utilizado para realizar este proyecto doctoral, es suficiente para reproducir lo reportado en la literatura y por ende la nueva investigación tendrá una buena base.
- De los resultados de la funcionalización con átomos de oxígeno en ACNRs se puede observar que energéticamente es muy improbable la formación y estabilidad de nanoestructuras con átomos de oxígeno sustituidos sobre el plano de crecimiento, ya que podemos observar la generación de superficies meta estables probablemente por la ocupación de un par de electrones más respecto al C y la poca capacidad del O para hibridarse en una geometría tipo sp^2 .
- La naturaleza donadora del oxígeno favorecería principalmente interacciones con electrófilos. Sin embargo, en este proyecto se están buscando superficies con naturaleza aceptora o que tengan interacciones con nucleófilos, principalmente que las interacciones con moléculas organosulfuradas involucren al átomo de azufre, con lo cual se decidió buscar una superficie que favoreciera las interacciones con nucleófilos.
- De las propiedades electrónicas de los C-BNNRs cuando se sustituyen dos átomos de carbono por dos de boro en todos los casos, dos bandas desocupadas se ocupan desplazándose a energías bajas estas dos bandas que se localizan cerca del nivel de

Fermi cuentan con un mismo espín, de manera complementaria otras dos bandas de espín contrario se desplazan de igual manera a energías bajas pero se pueden localizar más cerca de las bandas de donde originalmente se encontraban, abriendo un nuevo ancho de banda de aproximadamente 0.5 eV, comportamiento reportado para un material con propiedades de un semiconductor, mientras que, al sustituir átomos de carbono por átomos de nitrógeno de nuestro C-BNNR, podemos observar que dos bandas ocupadas se desocupan desplazándose a energías altas estas dos bandas que se localizan por arriba del nivel de Fermi cuentan con un mismo espín, de manera complementaria otras dos bandas de espín contrario se desplazan de igual manera a energías altas pero se pueden localizar más cerca del nivel de Fermi, abriendo un nuevo ancho de banda de aproximadamente 0.5 eV, comportamiento reportado para un material con propiedades de un semiconductor.

- En el caso que se sustituyen 4 átomos por átomos de carbono logramos observar en las propiedades electrónicas la modificación de su comportamiento como material aislante y la obtención de un material semiconductor con un ancho de banda de aproximadamente 0.25 eV, ya que cerca del nivel de Fermi se observa un pequeño hueco generado por la ocupación o desocupación de ciertas bandas y se observa el mismo comportamiento con su respectiva contribución en la densidad de estados, este comportamiento en energías altas corresponde a la sustitución en átomos de B en el cual podemos observar 3 bandas de un mismo espín por debajo del nivel de Fermi más una banda de otro espín y para una sustitución en átomos de nitrógeno el comportamiento se puede observar en energías bajas con la misma cantidad de bandas de un espín más una de espín contrario.
- Al analizar la reactividad con el descriptor no covalente el MEP, podemos atribuir las zonas de mayor reactividad a la sustitución selectiva de átomos de C por átomos de B y/o N, ya que en estos mapeos se localizan directamente sobre el átomo de C la mayor reactividad en el nanolistán.
- Al analizar las funciones Fukui descriptor de reactividad covalente, observamos superficies que pueden ser utilizadas con una mejor selectividad a ataques nucleofílicos son aquellas superficies en las que el átomo de B fue sustituido por uno

de C, ya que el dopaje forma regiones localizadas donde podrían interactuar nucleófilos.

CAPÍTULO 4

4.1 Moléculas organosulfuradas consideradas en este proyecto.

Debido a que el DBT y sus derivados alquilados presentan una baja reactividad en los procesos HDS comparados con moléculas de menor densidad electrónica, se han propuesto técnicas complementarias para tratar compuestos organosulfurados de peso molecular grande, entre las cuales se considera la adsorción como una técnica promisorio para este proceso de remoción. En la actualidad el carbón activado es el adsorbente mayormente utilizado en la industria debido a su gran área superficial y a su bajo costo de producción, sin embargo, no es un adsorbente que pueda ser utilizado en todos los procesos, con lo cual se han utilizado diversos materiales para el proceso de adsorción entre los que podemos encontrar: zeolitas, sílica gel y nanosuperficies funcionalizadas por mencionar algunos, los cuales han presentado resultados prometedores para el proceso de adsorción selectiva.

Para pensar en un proceso de adsorción eficiente, es necesario contar o diseñar una superficie adsorbente con características específicas, en otras palabras, que sean selectivos y afines hacia las moléculas que se desean eliminar. La adsorción de los derivados alquilados del DBT sobre materiales adsorbentes es un proceso promisorio, ya que este tipo de procesos son generalmente eficientes a temperatura ambiente, lo cual reduce la huella de carbono que se genera al operar. Para poder proponer un proceso de adsorción eficiente, un material apropiado tiene que ser desarrollado, el cual tiene que tener como principal característica una gran capacidad de adsorción de compuestos organosulfurados, pero además tiene que presentar un mecanismo de reacción muy selectivo a estos, con la característica adicional de que la reacción de adsorción tiene que ser completamente reversible para poder ser reutilizado.

El uso de superficies de carbono tales como el grafeno o la pared externa de los nanotubos de carbono, parecen ser la superficie ideal para adsorber compuestos aromáticos, siempre y cuando contengan grupos orgánicos funcionalizados aceptor/receptor de electrones, y así faciliten la interacción con moléculas problema. En nuestro grupo de trabajo se publicó en un estudio inicial la adsorción de DBT sobre nanolistones de carbono

funcionalizadas con átomos de boro donde debido al dopaje de átomos de boro en las nano superficies se logró modificar su reactividad, con ello encontrando un mejor proceso de fisisorción sobre estas superficies funcionalizadas de la molécula de DBT, encontrando distancias de acoplamiento entre la superficie y la molécula mayores a 2.90 Å de separación con energías menores a 1 eV características de un proceso de fisisorción moderado, también se propone que el dopaje puede ser pieza clave para modificar las propiedades electrónicas y químicas de las nano superficies funcionalizadas, con lo cual se pueden proponer este tipo de superficies para su posible aplicación a tecnologías específicas.

Las superficies de nitruro de boro dopadas por carbono que fueron presentadas en el Capítulo 3 de este trabajo de tesis nos ayudará a escoger los tipos de dopaje y funcionalización en las superficies de interés, buscando la interacción del tipo Coulombiana entre el átomo de azufre y dichos grupos funcionales. Cabe mencionar que el estudio de la adsorción de los derivados del DBT superficies funcionalizadas por carbono es una contribución a la generación de conocimiento científico, ya que no se han reportado hasta el momento ningún trabajo experimental y pocos trabajos teórico que involucren los fenómenos superficiales que presentan estos compuestos contaminantes sobre superficies funcionalizadas por carbono.

4.2 Metodología Computacional

Las geometrías y energías de las superceldas de las superficies propuestas en este capítulo se calcularon aplicando cálculos de primeros principios en el marco de la Teoría del Funcional de la densidad empleando el paquete VASP. La interacción entre los electrones de valencia y los núcleos iónicos fueron tomadas en cuenta con el método del proyector de onda aumentado, mientras que la correlación e intercambio electrónico es considerada mediante la aproximación del gradiente generalizado (GGA) en la forma propuesta por Perdew-Becke-Ernzerhof (PBE). Puesto que VASP utiliza aproximaciones periódicas para la simulación de estructura electrónica repitiendo imágenes de los sistemas en el espacio real, los nanoliones fueron colocados en una supercelda con vectores recíprocos x , y y z cuyas magnitudes son escogidas de tal forma que las interacciones entre los vecinos de las direcciones no periódicas a x y z son despreciables. En la práctica, esto sucede cuando hay por lo menos 10 Å de

separación de vacío entre las imágenes y 5 Å entre los átomos de hidrógeno a través de los vectores x y z respectivamente. La relajación electrónica y estructural se realizará consistentemente empleando el algoritmo del gradiente conjugado para encontrar el mínimo en energía y fuerzas interatómicas con un factor de convergencia de 1×10^{-4} eV para la energía y 1×10^{-2} eV/Å para las fuerzas. La obtención de propiedades electrónicas se tomará de las funciones de onda obtenidas de las simulaciones hechas en VASP empleando algoritmos escritos por nuestro grupo de trabajo.

4.3 Resultados

El cálculo de la energía de interacción y las geometrías de complejos de interacción formados entre el tiofeno (Tio), benzotiofeno (B-Tio), dibenzotiofeno (DBT), 4-metil-DBT, 4,6-dimetil-DBT y 4,7-dimetil-DBT con los C-BNNRs fueron analizados para darnos información sobre la habilidad de estos nanolistones para su posible aplicación en un proceso de adsorción selectiva, particularmente los que prefieran interactuar con el átomo de azufre de la molécula organosulfurada. Estas moléculas organosulfuradas son de las más complejas para remover mediante procesos catalíticos convencionales [11]. Zhang *et al.*, reporto la eficiencia en la remoción de varias moléculas organosulfuradas sobre óxido de grafeno encontrando la siguiente relación: Tio > DBT > 4,6-dimetil-DBT > B-Tio [111]

De reportes previos, se sabe que los sitios más reactivos del DBT son el átomo de azufre (el cual puede actuar como nucleófilo) y el anillo aromático, el cual puede donar carga y eventualmente sus átomos de H podrían aceptar carga [26, 27]. En esta sección se formaron complejos de interacción considerando varios factores, la orientación de la molécula organosulfurada, pudiendo estar más cercana por el lado de los H de los anillos aromáticos, o por el lado del azufre, paralela o perpendicular al nanolistón, y la cercanía que tendría al átomo dopante de C, cabe mencionar que ninguna de las orientaciones paralelas al nanolistón resulto favorable desde el punto de vista energético, la energía de interacción entre las moléculas organosulfuradas y las nanosuperficies de nitruro de boro se calcularon de la siguiente forma:

$$E(A) = E(X/C - BNNR) - E(X) - E(C - BNNR) \quad (4.1)$$

donde:

$E(A)$ = Energía de interacción.

$E(X/C - BNNR)$ = Energía conformacional del complejo molécula/nanolistón.

$E(X)$ = Energía conformacional de una molécula modelo.

$E(C-BNNR)$ = Energía conformacional del nanolistón dopado.

Para la construcción iniciales de los complejos analizados en esta parte del proyecto se consideraron varias posiciones iniciales para analizar las regiones de mayor afinidad de las moléculas organosulfuradas, ya que se ha reportado que los anillos aromáticos compiten selectivamente con el átomo de azufre por los sitios catalíticos en los procesos de adsorción [26]. Las moléculas organosulfuradas estudiadas se muestran en la Figura 4.1 las cuales fueron tiofeno (Tio), benzotiofeno (B-Tio), dibenzotiofeno (DBT), 4-metil-DBT, 4,6-dimetil-DBT y 4,7-dimetil-DBT. Las energías de interacción entre las moléculas y C-BNNRs se muestran en las Tablas 5.1-5.6 respectivamente.

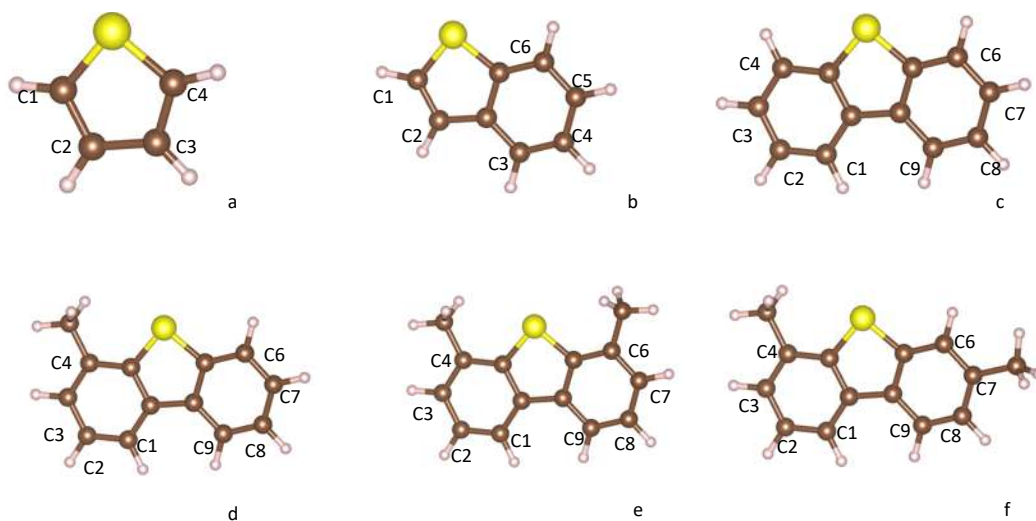


Figura 4.1: Identificación de los C's en las moléculas organosulfuradas, a) Tio b) B-Tio c) DBT d) 4-metil-DBT e) 4,6-dimetil-DBT f) 4,7-dimetil-DBT.

En las Tablas 4.1 – 4.3 se presentan los resultados de la energía de interacción de los complejos formados por las moléculas que la literatura nos indicó que debido a su incremento

en tamaño iban disminuyendo su reactividad con los C-BNNRs en las posiciones de interés para nuestro grupo de trabajo, los cuales son Tio, B-Tio y DBT respectivamente. Mientas que en las Tablas 4.4 – 4.6 se muestra un análisis similar, pero con los derivados alquilados del DBT, los cuales son 4-metil-DBT, 4,6-dimetil-DBT y 4,7-dimetil-DBT, los cuales fueron indicados como moléculas ideales para realizar un estudio donde se lleve a cabo la remoción de moléculas organosulfuradas en la literatura.

En la Tabla 4.1 se observa que la energía de interacción más fuerte de Tio se encontró al interactuar con los nanolistones con átomos de C sustituidos en la subred B, siendo el C-BNNR_BE la superficie con mayor interacción de 17.11 kcal/mol. Además, se observa en la Tabla 5.1 que la energía del estado adsorbido Tio tiene una ligera preferencia de interactuar por el lado de los hidrógenos aromáticos más que involucrando el átomo de azufre. En la Figura 4.2, se muestran las geometrías optimizadas para Tio sobre los C-BNNRs, de los cuales se puede observar la comparación entre la distancia de acoplamiento entre el átomo de azufre y el anillo aromático del Tio, en esta figura se puede observar además, que la distancia del hidrógeno aromático $H_{C2} \cdots C$ es de 2.79 Å mientras que la distancia $S \cdots C$ es de 3.37 Å, lo cual es congruente con la energía calculada ya que se cuenta con una mayor energía de interacción por el H aromático que por el átomo de azufre de esta molécula organosulfurada.

Tabla 4.1. Energías de interacción entre C-BNNRs y Tiofeno (kcal/mol).

Complejo	S Con vdW	Anillo vdW
C-BNNR_BE	-16.59	-17.11
C-BNNR_BC	-15.14	-16.30
C-BNNR_NE	-12.64	-12.58
C-BNNR_NC	-12.09	-13.80

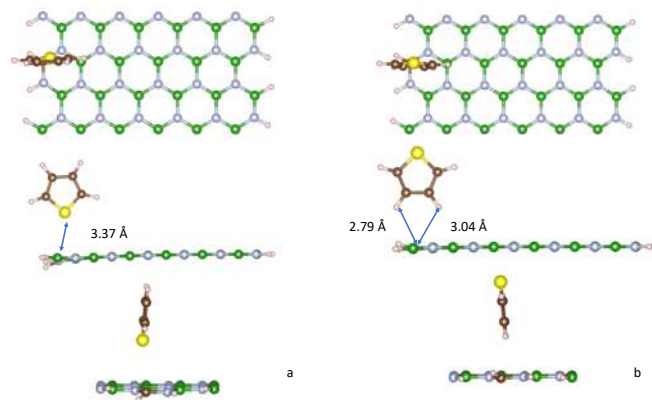


Figura 4.2: Geometrías de interacción entre C-BNNR_BE y Tio.

Mientras que para el B-Tio (Tabla 4.2) y el DBT (Tabla 4.3), la mayor interacción se encontró en el C-BNNR_NC, podemos observar que conforme la molécula va aumentando su tamaño la preferencia de la subred en la cual prefiere interactuar cambia de la subred B a la subred N, se reporta una mayor interacción no solo en esta red, si no que se presenta una mayor interacción en el átomo de azufre, desplazando la selectividad que se tenía en el Tio por los hidrógenos del anillo aromático, prefiriendo en estas dos moléculas organosulfuradas la interacción con el átomo de azufre. Aunado a esto en las Tabla 4.2 y 4.3 se puede observar como la reactividad presentada en los anillos aromáticos va disminuyendo, por ende, aumentando la reactividad sobre el átomo de azufre de la molécula organosulfurada lo cual es consistente con mayores energías de interacción. En la Figura 4.3 se observa como la distancia de acoplamiento entre el C-BNNR_NC y el B-Tio por el lado del átomo de azufre es menor en aproximadamente 0.6 \AA que la distancia reportada para el hidrógeno aromático H_{C3} el cual es el más cercano al átomo de C del nanolistán, la cual corresponde a una distancia de aproximadamente 3.25 \AA . Un comportamiento similar se puede observar en la Figura 4.4 la cual corresponde a la interacción entre el C-BNNR_NC y el DBT, en la cual podemos observar que la molécula organosulfurada se acopla por lo menos con aproximadamente 0.3 \AA de separación menos por el átomo de azufre que por los hidrógenos aromáticos H_{C1} y H_{C9} cercanos al C del nanolistán.

Tabla 4.2: Energías de interacción entre C-BNNRs y benzotiofeno (kcal/mol).

Complejo	S Con vdW	Anillo vdW
C-BNNR_BE	-11.79	-9.95

C-BNNR_BC	-19.26	-10.17
C-BNNR_NE	-4.92	-5.53
C-BNNR_NC	-15.32	-6.19

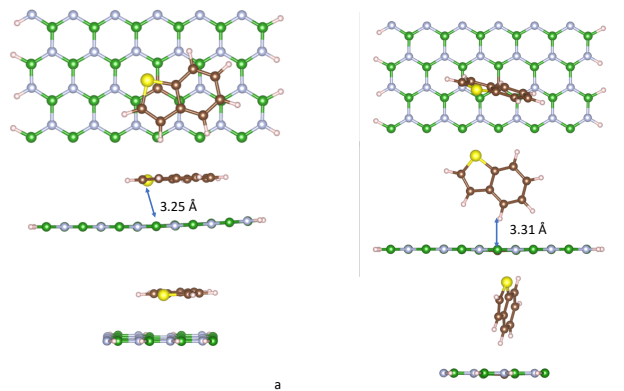


Figura 4.3: Geometrías de interacción entre C-BNNR_NC y B-Tio.

Tabla 4.3: Energías de interacción entre C-BNNRs y DBT (kcal/mol).

Complejo	S Con vdW	Anillo vdW
C-BNNR_BE	-13.08	-14.08
C-BNNR_BC	-13.26	-15.11
C-BNNR_NE	-18.01	-8.76
C-BNNR_NC	-23.16	-11.92

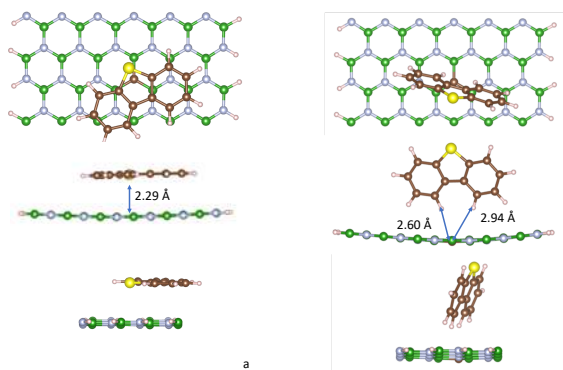


Figura 4.4: Geometrías de interacción entre C-BNNR_NC y DBT.

Para el 4-metil-DBT y el 4,6-dimetil-DBT se puede observar en las Tablas 4.4 y 4.5 que la mayor energía de interacción entre las nanosuperficies y estas moléculas organosulfuradas son las encontradas en el C-BNNR_BC con energías de -17.09 kcal/mol y -19.04 kcal/mol respectivamente, pero al igual que en el Tio se encuentra una preferencia por los hidrógenos aromáticos de estas moléculas siendo H_{C1} y H_{C9} los más cercanos al C del C-BNNR en ambos casos, llegando a tener una distancia de acoplamiento menor en más de 1.1 Å de separación entre estos hidrógenos y el C del C-BNNR comparando lo reportado para la interacción $S \cdots C$, lo cual se puede observar en la Figura 4.5 y 4.6 respectivamente, en las cuales podemos observar para 4-metil-DBT una separación entre $H_{C1} \cdots C$ de aproximadamente 2.46 Å y para el $S \cdots C$ una separación de aproximadamente 3.37 Å Figura 4.5, mientras que para el 4,6-dimetil-DBT tenemos una separación entre $H_{C1} \cdots C$ de aproximadamente 2.55 Å y para el $S \cdots C$ de aproximadamente 3.82 Å, Figura 4.6.

Tabla 4.4: Energías de interacción entre C-BNNRs y 4-metil-DBT (kcal/mol).

Complejo	S Con vdW	Anillo vdW
C-BNNR_BE	-15.65	-16.22
C-BNNR_BC	-16.47	-17.09
C-BNNR_NE	-11.06	-10.30
C-BNNR_NC	-15.23	-13.34

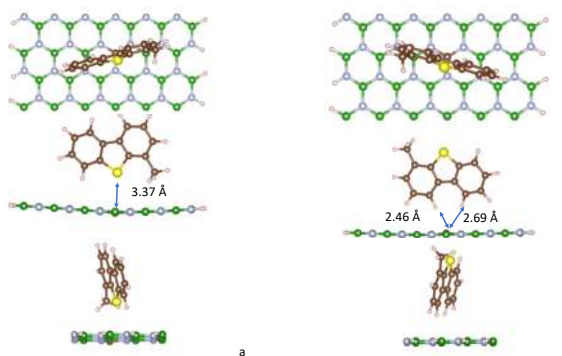


Figura 4.5: Geometrias de interacción entre C-BNNR_BC y 4-metil-DBT.

Tabla 4.5: Energías de interacción entre C-BNNRs y 4,6-dimetil-DBT (kcal/mol).

Complejo	S Con vdW	Anillo vdW
C-BNNR_BE	-18.50	-18.56
C-BNNR_BC	-18.22	-19.04
C-BNNR_NE	-13.64	-12.72
C-BNNR_NC	-14.93	-15.68

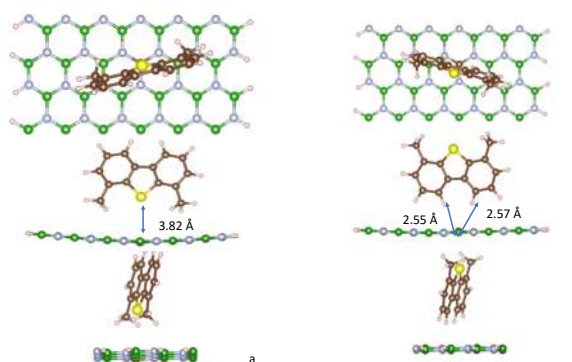


Figura 4.6: Geometrías de interacción entre C-BNNR_BC y 4,6-dimetil-DBT.

Sin embargo, al analizar la energía de interacción de C-BNNRs con el 4,7-dimetil-DBT se puede observar de nuevo la selectividad que presenta la nano superficie por el átomo de azufre de esta molécula obteniendo una mayor energía igual a -19.40 kcal/mol en el C-BNNR_BC, siendo esta la más estable de las calculadas, si bien la distancia de acoplamiento reportada en la Figura 4.7 no es menor entre el átomo de azufre y el átomo de C del C-BNNR aproximadamente 3.31 Å comparada con la distancia entre el anillo aromático y el mismo átomo de C, $H_{C1} \cdots C$ aproximadamente 2.56 Å Figura 4.7, la energía reportada si es mayor y se reporta en la Tabla 5.6.

Tabla 4.6: Energías de interacción entre C-BNNRs y 4,7-dimetil-DBT (kcal/mol).

Complejo	S Con vdW	Anillo vdW
C-BNNR_BE	-17.03	-17.66
C-BNNR_BC	-19.40	-18.40

C-BNNR_NE	-12.69	-11.98
C-BNNR_NC	-16.24	-14.63

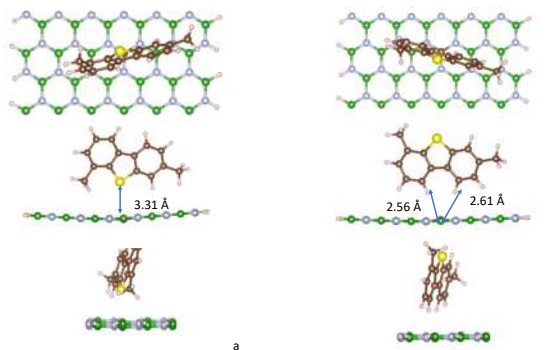


Figura 4.7: Interacción entre C-BNNR_BC y 4,7-dimetil-dibenzotiofeno

Al comparar energías reportadas y distancias de acoplamiento para un nanotubo de carbono que es utilizado para adsorber DBT, ellos encuentran una distancia de acoplamiento 3.5 Å y una energía de interacción de 0.603 kcal/mol y reportan una fisisorción débil en este proceso [30], al compararlos con las distancias y la energías de interacción encontradas en este proyecto (2.2 Å y -23.1 kcal/mol) estaríamos obteniendo un proceso de fisisorción moderada entre el nanolístón y el DBT, siendo esta la molécula más compleja a analizar de estas seis, debido a la falta de reportes en la literatura para derivados alquilados del DBT.

En las Figuras 4.2 - 4.7 podemos observar las distancias de acoplamiento para estos sistemas, los cuales fueron comparados con nanoestructuras de carbono encontrando en la mayoría distancias de acoplamiento menores y se puede observar la preferencia de la adsorción por el lado del S, lo cual nos indica la selectividad de estas moléculas para interactuar con la superficie, cosa que hasta el momento en la literatura no se encuentra reportado.

Para los derivados alquilados del DBT se encontró que la superficie con la cual interactúa energéticamente de mejor manera y por lo cual tenemos distancias de interacción más cortas es cuando un átomo de C sustituye uno de B en el centro del listón,

mientras que para el DBT había preferido interactuar con el C-BNNR_NC, al no contar con reportes en la literatura para comparar lo encontrado se pueden tomar estos resultados como una fisisorción moderada por ambos lados de la molécula organosulfurada y la nanoestructura diseñada por nuestro grupo de trabajo.

Por otra parte, se realizó un análisis de diferencia de cargas (DDC) en los complejos formados para identificar las regiones de intercambio de los complejos en el estado adsorbido, dicho análisis se realizó calculando previamente las densidades de carga del complejo y sus respectivas geometrías en el estado adsorbido. En las Figura 4.9 se muestra los resultados de la DDC de los complejos estudiados en este capítulo del proyecto. En esta figura, los lóbulos de atracción y repulsión, se presentan en color amarillos y azul respectivamente. En la Figura 4.8a podemos observar para el caso de la adsorción de Tio se comparte la carga principalmente en la región cerca de la sustitución de B por C lóbulo amarillo entre en C y el anillo aromático del Tio, al mismo tiempo se observa un lóbulo azul cercano a los átomos de H más cercanos a la nanosuperficie los cuales representan una zona de repulsión, con lo cual no se puede acercar más la molécula organosulfurada a la nanoestructura, en la Figura 4.8b se pueden observar los lóbulos de atracción en color amarillo correspondientes a la atracción que tiene el B-Tio hacia la nanosuperficie, mientras que la carga remanente de repulsión se encuentra localizada en los lóbulos azules sobre el C-BNNR_NC impidiendo una menor distancia de acoplamiento el complejo formado, para el DBT Figura 4.8c se cuenta con un análisis similar al B-Tio, solo que se puede diferenciar por regiones intercaladas de atracción repulsión siendo aparentemente las de repulsión de un tamaño mayor, las cuales impiden un acoplamiento a menor distancia para este complejo.

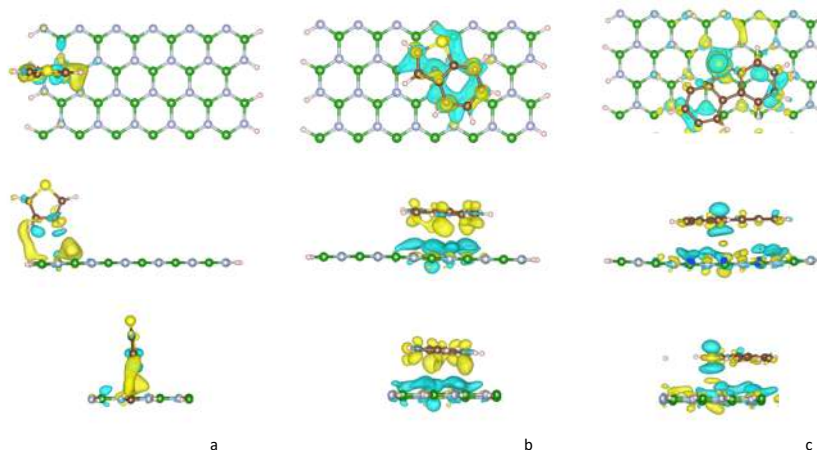


Figura 4.8: Análisis DDC para moléculas organosulfuradas: a) Tio y C-BNNR_BE b) B-Tio y C-BNNR_NC c) DBT y C-BNNR_NC.

De los resultados de la energía de adsorción y el análisis de DDC de los complejos podemos pensar que el proceso de interacción general de las moléculas organosulfuradas corresponde a una fisorción moderada.

Nuestros resultados indican que los C-BNNRs pueden ser empleados como una nano superficie funcionalizada capaz de ser selectiva a la adsorción de moléculas organosulfuradas, teniendo como resultado favorable una mayor remoción de moléculas por el átomo de azufre que por los anillos aromáticos, particularmente los C-BNNRs dopados en la subred B nos generan complejos de adsorción más estables que los reportados para la subred N, cuando se interactúa directamente sobre el átomo de C de la nanosuperficie funcionalizada. El orden en el cual se puede reportar una mayor energía de interacción para estas moléculas organosulfuradas es el siguiente DBT > 4,7-dimetil-DBT > 4,6-dimetil-DBT > 4-metil-DBT > Tio > B-Tio.

4.4 Conclusiones

- Nuestros resultados indican que los C-BNNRs pueden ser empleados como una nano superficie funcionalizada capaz de ser selectiva a la adsorción de moléculas organosulfuradas, teniendo como resultado favorable una mayor remoción de moléculas por el átomo de azufre que por los anillos aromáticos, la selectividad por el átomo de azufre es un resultado que hasta el momento no había sido reportado en la literatura.

- Los C-BNNRs dopados en la subred B nos generan complejos de adsorción más estables que los reportados para la subred N, cuando se interactúa directamente sobre el átomo de C de la nanosuperficie funcionalizada.
- El orden en el cual se puede reportar una mayor energía de interacción para estas moléculas organosulfuradas es el siguiente DBT > 4,7-dimetil-DBT > 4,6-dimetil-DBT > 4-metil-DBT > Tio > B-Tio.
- Para el caso de la molécula organosulfurada más compleja reportada en la literatura, la cual es el DBT, cuando se comparan los resultados obtenidos por nuestro grupo de trabajo contra lo reportado, obtenemos energías de interacción mayores en dos órdenes de magnitud, y aproximadamente 1.5 Å menores en distancias de acoplamiento.

CAPÍTULO 5

5.1 Moléculas modelo.

Uno de los grandes retos que presentan los procesos que involucran el fenómeno de la adsorción es lograr adsorber los compuestos o moléculas (adsorbatos) de una forma selectiva, en la cual, la funcionalización por alguna técnica físico o química juega un papel primordial para lograr esta característica. El adsorbato no siempre presenta un grado de afinidad o reactividad intrínseco, es decir, de manera espontánea, sino que, la mayoría de las veces es necesario acudir a técnicas experimentales para incrementar la reactividad de las superficies por ejemplo la modificación con Ni dentro de un nanolistón de grafeno realizada por Jaiswal y Srivastava, en el cual identifican que el dopaje por Ni es el causante del comportamiento metálico sin importar el lugar donde se localice el átomo dopante, con lo cual logran encontrar un material tipo filtro o un material apto para la espintrónica [112] o la realizada por un grupo de trabajo encabezado por Lui en la cual modifican la resistencia de un nanolistón de nitruro de boro mediante átomos de C, en este trabajo mediante el dopaje se logran mejorar las propiedades de transporte electrónico con las cuales cuenta originalmente el BN, logrando identificar cual es el grado óptimo de dopaje para favorecer este comportamiento pudiendo identificarlo en una zona en particular [113].

Por otra parte, al seleccionar adecuadamente la superficie adsorbente sobre la cual se pretende llevar a cabo dicho proceso selectivo de adsorción, es posible llevar a cabo un proceso de adsorción eficiente. Es necesario que las superficies dentro de su constitución atómica sean afines y puedan formar enlaces o algún tipo de interacción con otros átomos. Aunado a esto, es recomendable que el material adsorbente presente una gran área superficial para poder eliminar en un periodo corto de tiempo, la mayor cantidad de moléculas de interés y por ende bajar los costos de operación. Teniendo en cuenta estas características generales, las superficies nanoestructuradas basadas en átomos de carbono cumplen de manera adecuada con las características buscadas recordando que el carbono es el elemento más abundante en el planeta, de bajo costo, es una superficie de interés para este proyecto. Existe un gran número de reportes en la literatura donde las nanosuperficies de carbono han sido

propuestas como materiales adsorbentes [114, 115]. Por ejemplo, Yoon *et al.*, estudiaron de un sensado en una nanosuperficie a base carbono en el cual reportan el sensado de CO₂ en un dispositivo fabricado mediante la técnica de anclado mecánico, la ventaja de este sensor radica en que puede trabajar a temperatura y presión ambiente, la manera en la cual sensa el CO₂ es la variación en la conductividad del grafeno conforme la concentración del gas aumenta, va aumentando linealmente la respuesta a la concentración del gas medida en ppm. [116]. Otro dispositivo para sensado de gases se basa en un óxido de grafeno el cual es reducido mediante tratamiento térmicos, en este trabajo se mide la conductividad de esta hoja de óxido de grafeno luego de los diversos tratamientos térmicos, el cual reacciona a pequeñas concentraciones de NO₂ y NH₃ en el ambiente a temperatura ambiente. La respuesta al sensado se basa en el cambio en la conductividad cuando la transferencia de electrones entre la superficie y las especies químicas se lleva a cabo, lo cual es explicado como una variación en la barrera de Schottky [117].

Una propuesta de un nanodispositivo para el sensado fue realizada por Chowdhury y Adhikari en el cual proponen teóricamente utilizar un nanotubo de nitruro de boro para la detección en cambios de masa en un proceso biológico, luego de su investigación proponen que un nanotubo de nitruro de boro puede alcanzar a apreciar cambios en un orden de 0.1 zg/GHz en sensibilidad lo cual lo hace un buen nanodispositivo de sensado teórico [118]. Otro estudio realizado por Mohammadi *et al.*, calculan la capacidad de sensado de un dispositivo de grafeno funcionalizado por Cu₂O del gas H₂S, en el cual proponen el nanosensor para funcionar a temperatura ambiente, la detección del gas se verá reflejada como un incremento en la conducción eléctrica después de la adsorción de H₂S [119].

En este capítulo se presentan los resultados de la interacción de un conjunto de moléculas modelo sobre las nanosuperficies de nitruro de boro selectivamente funcionalizado con átomos de carbono, con la finalidad de probar nuevas estructuras multipropósito en la búsqueda de superficies que pudieran ser aplicadas en el área del sensado de moléculas problema.

5.2 Metodología Computacional

Las geometrías y energías de las superceldas de las superficies propuestas en este trabajo se obtuvieron mediante cálculos de primeros principios en el marco de la Teoría del

Funcional de la densidad empleando el paquete VASP. La interacción entre los electrones de valencia y los núcleos iónicos fueron tomadas en cuenta con el método del proyector de onda aumentado, mientras que la correlación e intercambio electrónico es considerada mediante la aproximación del gradiente generalizado (GGA) en la forma propuesta por Perdew-Becke-Ernzerhof (PBE). Puesto que VASP utiliza aproximaciones periódicas para la simulación de estructura electrónica repitiendo imágenes de los sistemas en el espacio real, los nanolistones fueron colocados en una supercelda con vectores recíprocos x , y y z cuyas magnitudes son escogidas de tal forma que las interacciones entre los vecinos de las direcciones no periódicas a x y z son despreciables. En la práctica, esto sucede cuando hay por lo menos 10 Å de separación de vacío entre las imágenes y 5 Å entre los átomos de hidrógeno a través de los vectores x y z respectivamente. La relajación electrónica y estructural se realizará consistentemente empleando el algoritmo del gradiente conjugado para encontrar el mínimo en energía y fuerzas interatómicas con un factor de convergencia de 1×10^{-4} eV para la energía y 1×10^{-2} eV/Å para las fuerzas. La obtención de propiedades electrónicas se tomará de las funciones de onda obtenidas de las simulaciones hechas en VASP empleando algoritmos escritos por nuestro grupo de trabajo.

Una vez completado el análisis estructural de los sistemas estudiados, se procede a calcular la energía de interacción de esos sistemas con lo cual la energía de adsorción es calculada de la siguiente forma:

$$E(A) = E(X/C - BNNR) - E(X) - E(C - BNNR) \quad (5-1)$$

donde:

$E(A)$ = Energía de interacción.

$E(X/C - BNNR)$ = Energía conformacional del complejo molécula/nanolistón.

$E(X)$ = Energía conformacional de una molécula modelo.

$E(C-BNNR)$ = Energía conformacional del nanolistón dopado.

Para el cálculo de la modificación de las propiedades electrónicas, fueron realizadas mediante la estructura de bandas y la densidad total de estados. Estas graficas se calcularon mediante la integración de la zona de Brillouin usando una infraestructura tipo Monkhorst-Pack con una certeza dos veces mayor que la utilizada para los cálculos energéticos, aumentando el nivel de convergencia en 0.01 eV.

5.3 Resultados

Probamos la capacidad de los C-BNNRs como materiales sensores de moléculas nucleofílicas simples, con lo cual utilizamos estos materiales y diversas moléculas de interés, la mayoría fue seleccionada debido a que cuenta con reportes en la literatura de interacciones entre materiales similares al propuesto, lo cual nos permite comparar directamente nuestros resultados con lo reportado en la literatura. Para el análisis de una superficie de nitruro de boro, la interacción de la molécula de interés con la superficie se puede dar tanto en la subred boro como en la subred nitrógeno, con lo cual se probó en los 4 sitios de interés de esta nanosuperficie cuando se encuentra dopada únicamente por un átomo de C.

Parte del trabajo fue utilizar las superficies funcionalizadas como un material sensor de moléculas simples, debido a que el sensado de moléculas es de suma importancia en distintos ámbitos, puede ser para controlar las emisiones de contaminantes al ambiente, el control de procesos químicos, emisiones a la atmósfera, aplicaciones en la agricultura o en la medicina. Una de las primeras moléculas estudiadas fue el O_2 , se cuentan con reportes en la literatura de la alteración a la respuesta en la conductividad cuando nanotubos de carbono son expuestos a pequeñas concentraciones de O_2 , pudiendo con ellos proponer un sensor para campo que detecte alteraciones en la concentración de esta molécula. Análogamente intentamos probar que la superficie modificada selectivamente puede interactuar con el O_2 , si esta interacción se logra la superficie podría ser utilizada como un sensor de gases, podría tener aplicaciones catalíticas y también se sabe que una pequeña cantidad de oxígeno puede modificar las propiedades electrónicas de algunos materiales, algo que se investigara una vez teniendo resultados de la adsorción [120], para abordar esta meta se realizó una búsqueda bibliográfica en la cual se encontró que para realizar esta prueba teórica se debe considerar dos estados fundamentales: el singlete y el triplete. El primer paso es realizar el cálculo de la energía conformacional que tendría una molécula de oxígeno en ambos estados fundamentales, se procedió a realizar el mismo cálculo, pero añadiendo las correcciones de interacción por largo alcance, analizando resultados podemos observar que el estado triplete es el más estable y el que nos estaría dando mejores resultados en este estudio de adsorción de gases, Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Energía cohesiva de la molécula de oxígeno en sus estados fundamentales (kcal/mol).

Singlete		Triplete	
Sin-vdW	vdW	Sin-vdW	vdW
-8.942	-8.942	-9.864	-9.865

Para realizar las simulaciones correspondientes para el estudio de la adsorción de la molécula de O₂ sobre el C-BNNR, se consideraron dos posibles orientaciones iniciales de la molécula de O₂, paralela a la superficie y perpendicular a la misma, la molécula de O₂ se colocó inicialmente con una separación de 3Å del C-BNNR cerca de la posición de interés, cuando se encontraron los primeros resultados se recalcularon agregando ahora las interacciones de largo alcance, las fuerzas de van der Waals, para comparar resultados y comprobar si lo que se había encontrado hasta ese momento era reproducible con una corrección de interacción de largo alcance, una vez analizado los resultados se optó por reproducir lo obtenido hasta el momento pero con el estado fundamental menos estable, para comprobar que las aportaciones de este estado no serían las más importantes en el estudio, en la Tabla 5.2 se pueden observar los cálculos de las energías de adsorción de las moléculas de oxígeno, en posiciones de interés del C-BNNR.

Tabla 5.2: Energías de interacción entre C-BNNRs y O₂ (kcal/mol).

Orientación inicial del O₂	Complejo	Singlete		Triplete	
		Sin vdW	vdW	Sin vdW	vdW
<i>Paralela</i>		-45.22	-47.49	-14.99	-16.44
<i>Perpendicular</i>	C-BNNR-BE	-48.52	-50.52	-15.57	-16.01
<i>Paralela</i>		18.01	15.72	52.96	50.24
<i>Perpendicular</i>	C-BNNR-NE	18.02	15.75	53.05	51.29
<i>Paralela</i>		-17.19	-20.40	8.80	6.29
<i>Perpendicular</i>	C-BNNR-BC	-17.17	-20.42	8.96	6.12
<i>Perpendicular</i>		34.11	30.61	61.01	58.73
<i>Paralela</i>	C-BNNR-NC	34.01	30.56	61.44	60.35

De la Tabla 5.2 se comprueba las posiciones óptimas para la adsorción son cuando se sustituye en la subred B, se puede observar que las energías de adsorción son tanto negativas como positivas para la adsorción, recordando que energías negativas nos indica un proceso termodinámicamente favorable, fuera de la subred B nos generan sistemas meta estables, de manera complementaria se observa que la posición más favorable para llevar a cabo una adsorción es sobre la orilla del nanolístón, recordando que en el análisis energético del C-BNNR la posición BE era más estable respecto a BC, cuando se agregan las correcciones de

largo alcance se puede encontrar una mayor estabilidad en el complejo, el aumento en energía puede ser correspondiente al enlace entre el nanolistán y la molécula de oxígeno.

En la Figura 5.1 se logra observar geometrías optimizadas para la interacción entre el O₂ en su estado fundamental singlete, en las cuales se puede observar que el C-BNNR logró fisisorber la molécula de oxígeno debido a la distancia en la cual se encuentran la molécula de oxígeno respecto al C del nanolistán, podemos observar que debido a la distancia a la cual se encuentra se podría caracterizar como una fisisorción, en la Figura 5.1a la separación existente entre C ... O es aproximadamente 1.65 Å y Figura 5.1b con una distancia aproximadamente de 1.80 Å de separación entre el C ... O, las cuales corresponden a las energías reportadas en la tabla 3.3 de -16.44 kcal/mol y 6.29 kcal/mol respectivamente, las cuales corresponden al estado fundamental triplete. En la Figura 5.2 podemos observar resultados que corresponden a una quimisorción, la diferencia radica en cómo se acopla la molécula de oxígeno cerca del nanolistán, el estado fundamental de la molécula del oxígeno con el cual se realizó el cálculo y si se agregaron o no las fuerzas de Van de Waals, con lo cual la Figura 5.2a representa una energía de interacción de -50.52 kcal/mol y la Figura 5.2b representa una energía de interacción de -20.42 kcal/mol, las cuales corresponden al estado fundamental triplete del O₂, haciendo el análisis de las distancias de acoplamiento, para el caso del C-BNNR_BE podemos encontrar una distancia entre el O ... C de aproximadamente 1.52 Å de separación, la cual es la misma para el caso del C-BNNR_BC.

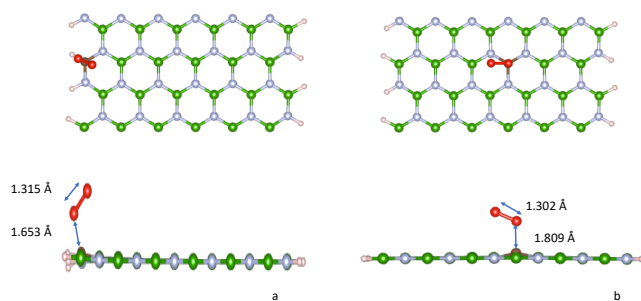


Figura 5.1: Complejos de interacción entre O₂ singlete y a) C-BNNR_BE y b) C-BNNR_BC.

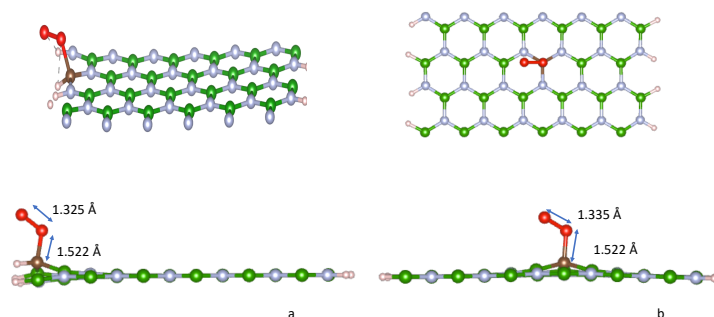


Figura 5.2: Complejos de interacción entre O₂ triplete y a) C-BNNR_BE y b) C-BNNR_BC

Con este estudio se comprobó las posiciones más atractivas para un ataque mediante moléculas nucleófilas, se puede proponer esta superficie modificada para algún otro trabajo siendo este estudio base para algún experimento complementario, o tal vez más complejo.

Dentro de los trabajos teóricos existentes en la literatura una de las moléculas simples mas estudiada debido a una mayor afinidad de acoplamiento es el NO₂, un reporte comparativo que mide la capacidad adsortiva de sensores a base de grafeno prístino, pone en primer lugar al NO₂ con lo cual se opto por comparar resultados reportados con los obtenidos en este trabajo. En la Figura 5.3 y Figura 5.4 podemos observar la distancia de interacción a la cual converge la molécula de NO₂, la interacción entre el NO₂ y el C-BNNR en la subred boro y nitrógeno respectivamente, al analizar los resultados para estas interacciones se puede llegar a obtener una quimisorción debido a la distancia tan corta que se reporta, menor a 1.9 Å de separación entre la molécula y el nano listón, de manera similar una vez que se acopla la molécula al nano listón las distancias entre el enlace N-O se acortan en aproximadamente 0.2 Å pasando de 1.4 a 1.2 Å, del acoplamiento algo que es evidente para distancias de convergencia son distancias menores para la interacción sobre la subred nitrógeno, mientras que para la subred boro aumenta en por lo menos en 0.1 Å a la distancia mayor reportada para la subred nitrógeno. En la Tabla 5.3, el análisis energético de interacción entre el NO₂ y C-BNNRs, podemos observar que las energías de interacción son más fuertes en la subred boro, lo cual podría ser explicado como una mayor estabilidad energética proveniente del C-BNNR ya que en un análisis energético previo las posiciones dopadas en la subred boro resultaron ser un poco más estables que las mismas posiciones relativas dopadas en la subred nitrógeno. Al analizar las propiedades electrónicas, Figuras 5.5 y 5.6, no se aprecia el magnetismo, la solución no magnética es la más estable en el complejo óptimo, con lo cual

cada banda y su correspondiente aportación en la gráfica de densidad de estados se encuentra ocupada por un par de electrones, razón por la cual anteriormente era por un solo electrón con una orientación de espín distinta, si bien el ancho de banda no se reduce con esta adsorción, el magnetismo se pierde, dándonos la oportunidad para utilizar este material como un sensor de moléculas en campo. Al analizar los resultados del NO_2 pudimos constatar la quimisorción de dicha molécula, en términos de su energía de interacción y distancia de acoplamiento entre el adsorbato y la nanosuperficie, ya que las distancias de enlace entre la molécula y el C-BNNR oscilan entre 1.4 y 1.8 Å de separación, con energías de interacción aproximadamente igual a -50 kcal/mol, este comportamiento se presentó en ambas subredes del nano listón, siempre interactuando directamente sobre el átomo de carbono sustituyente. Comparando la distancia de acoplamiento con lo reportado para un nano listón de grafeno dopado por boro [115], encontramos una menor distancia de acoplamiento ya que la distancia que ellos reportan es de 1.67 Å y nuestro equipo de trabajo encontró una menor distancia de acoplamiento en aproximadamente 1.49 Å de separación, y al comparar su energía de interacción reportada para un nano listón de grafeno dopado por boro resulta ser menor, -1.13 eV, comparada con la energía de interacción mayor calculada por nuestro grupo de trabajo la cual corresponde a -2.46 eV.

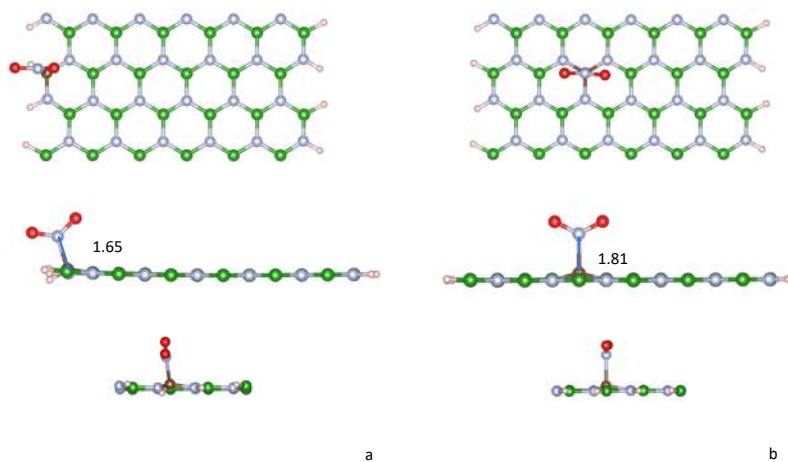


Figura 5.3: Complejos de interacción entre NO_2 y a) C-BNNR_BE b) C-BNNR_BC.

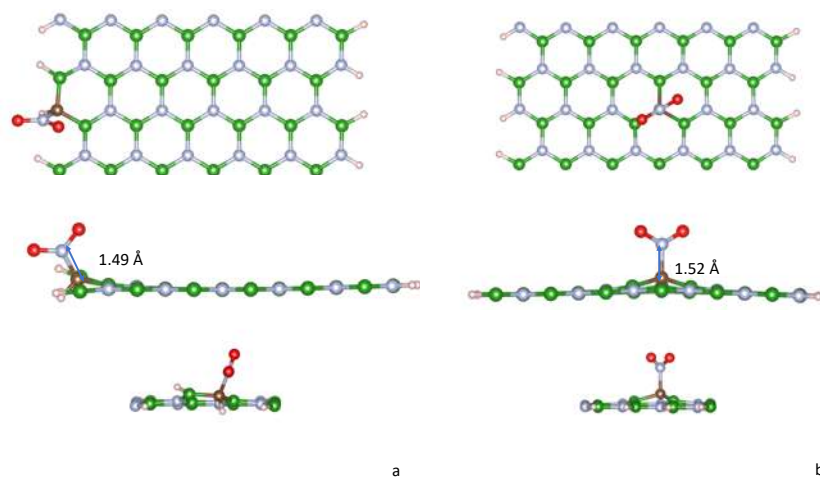


Figura 5.4: Complejos de interacción entre NO_2 y a) C-BNNR_NE y b) C-BNNR_NC.

Tabla 5.3: Energías de interacción entre el NO_2 y C-BNNR.

Complejo	E(A) eV	E(A) kcal/mol
C-BNNR_BE	-2.46	-56.87
C-BNNR_BC	-2.22	-51.46
C-BNNR_NE	-2.16	-50.04
C-BNNR_NC	-1.91	-44.23

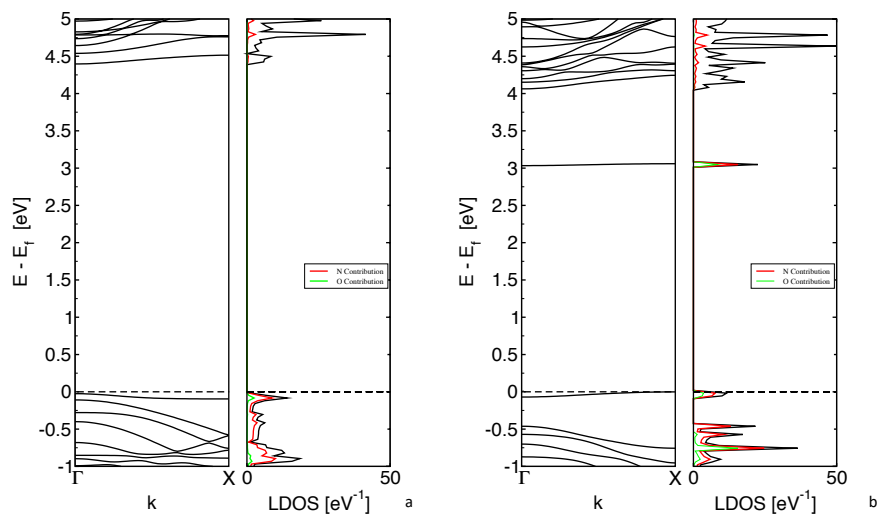


Figura 5.5: Modificación de las propiedades electrónicas de a) C-BNNR_BE b) C-BNNR_BC debido a la adsorción de NO_2 .

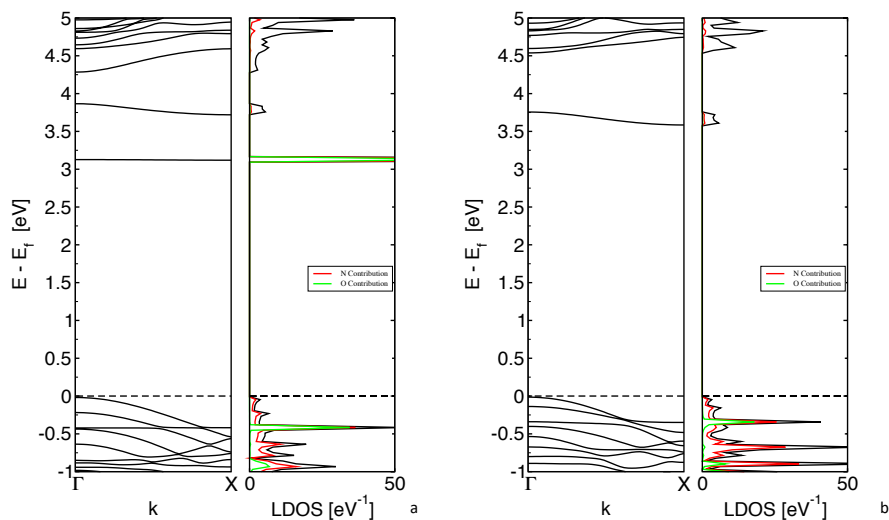


Figura 5.6: Modificación de las propiedades electrónicas de a) C-BNNR_NE b) C-BNNR_NC debido a la adsorción de NO_2 .

Un reporte en la literatura ilustra como un proceso de interacción puede no solo llevar a cabo un acoplamiento de la molécula de interés a la superficie, sino que logra retener parte de la molécula en la superficie disociando la contraparte de la misma, logrando retener hasta dos átomos de la molécula en cuestión, Tsetseris y Pantelides [121] logran describir este comportamiento para el NH_4 , con lo cual surgió el interés por probar este comportamiento para nuestra nanosuperficie funcionalizada. La interacción del NH_4 con C-BNNRs se observa a diferencia del NO_2 , energéticamente existe la preferencia del ion amonio por interactuar con nuestra superficie cuando el átomo dopante de carbono se encuentra en la subred nitrógeno de nuestro nano listón, caso contrario, se sitúa el átomo dopante en la subred boro, el ion prefiere interactuar fuertemente solamente en la orilla del nano listón, en la Tabla 5.4 podemos observar la diferencia energética que existe entre ambas subredes, más del triple de kcal/mol comparando la interacción más fuerte de la subred B contra la interacción más débil de la subred N, con esta tendencia se puede ver la preferencia por la subred N, para el caso de C-BNNR_BC el análisis energético nos indica que existe una fisisorción media, con lo cual en esta posición no se logra acoplar a una distancia corta el adsorbente y al adsorbato, siendo la distancia más corta entre un H y el C sustituyente mayor a 2.65 \AA , manteniendo una distancia de enlace dentro en la molécula de NH_4 para el enlace N-H aproximadamente igual a 1.05 \AA . Al analizar las geometrías de salida donde si podemos encontrar una quimisorción, la distancia del enlace N-H cuando se adsorbe un H en el C-BNNR y se aleja

NH_3 la distancia se acorta a aproximadamente 1.02 Å, dejando una distancia entre el H adsorbido en el C aproximadamente igual a 1.12 Å. Para la posición C-BNNR_BE se observa una quimisorción en la subred boro por el borde del nano listón la molécula de amonio, la diferencia principal radica en la preferencia por interactuar con el átomo vecino de nitrógeno, dándonos una distancia de aproximadamente igual 1.06 Å y no directamente sobre el átomo sustituyente de carbono, mientras que cuando el átomo dopante de carbono sustituye un átomo de nitrógeno, sin importar la posición relativa donde se encuentra, la interacción se lleva sobre este átomo directamente.

Tabla 5.4: Energías de interacción entre el NH_4 y C-BNNR.

Complejo	E(A) eV	E(A) kcal/mol
C-BNNR_BE	-1.16	-26.93
C-BNNR_BC	-0.74	-17.28
C-BNNR_NE	-3.77	-87.09
C-BNNR_NC	-3.68	-85.02

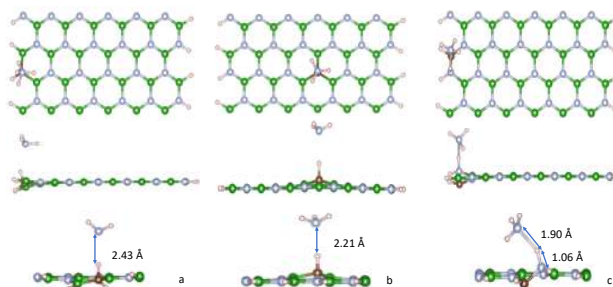


Figura 5.7: Complejos de interacción entre el ion Amonio con a) C-BNNR_NE, b) C-BNNR_NC, c) C_BNNR_BE, se representa la adsorción química para este ion en los tres casos, con su respectiva desprotonación de NH_3 , la separación se mida en Å.

Este comportamiento descrito para la subred N, es similar al reportado previamente por Tsetseris y Pantelides [121], en el cual se describe el mismo comportamiento para una molécula de NH_4 en un nanotubo de carbono, donde ellos reportan una energía de adsorción química de un H de la molécula, sobre la pared externa de un nanotubo de C y la desprotonación del NH_3 correspondiente, igual a 0.90 eV, mientras que nuestro grupo de

trabajo encontró energías de hasta -3.77 eV para el proceso de quimisorción y desprotonación.

Se realizó el análisis de la modificación de las propiedades electrónicas en la cual podemos encontrar para sistemas con una quimisorción se pierde el magnetismo de nuestro sistema, Figura 5.8, para este análisis se rescata como cuando se adsorbe en el nitrógeno vecino no sobre el átomo dopante de carbono, el comportamiento se parece más al del sistema dopado, pero es evidente como el magnetismo ya no existe.

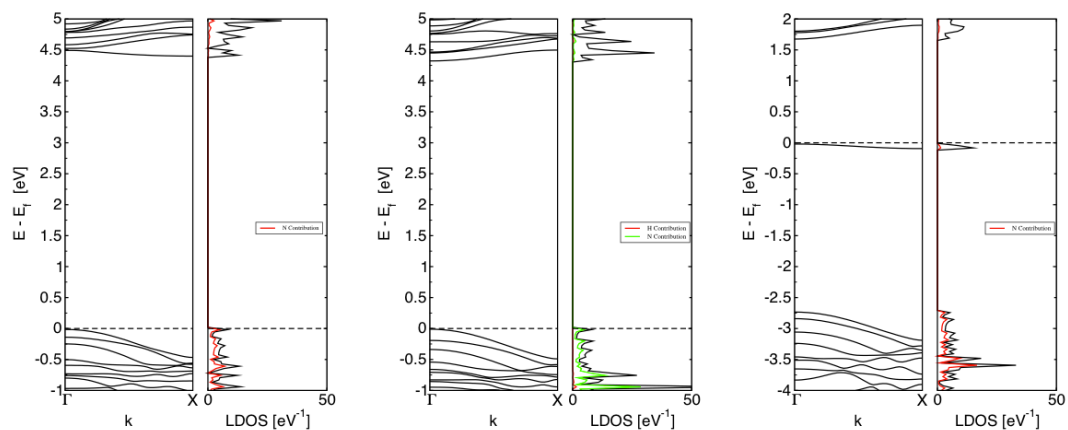


Figura 5.8: Modificación de las propiedades electrónicas de C-BNNR a) C-BNNR_NE, b) C-BNNR_NC, c) C-BNNR_BE, debido a la adsorción del NH_3 .

Comparando la distancia de acoplamiento con lo reportado para un nano listón de grafeno dopado por boro [115], para la interacción con una molécula de NH_3 cuando se dopa en la subred B encontramos una menor distancia de acoplamiento en lo reportado, ya que la distancia que ellos reportan es de 1.67 \AA y una energía de interacción de -1.45 eV, mientras nuestro equipo de trabajo encontró una menor energía de interacción -0.39 eV y una distancia aproximada a 2.68 \AA de separación para el caso del C-BNNR_BE entre el átomo dopante de carbono y un átomo de H de la molécula de NH_3 . En la Figura 5.9 se pueden observar las distancias de acoplamiento, las cuales representan una fisisorción débil.

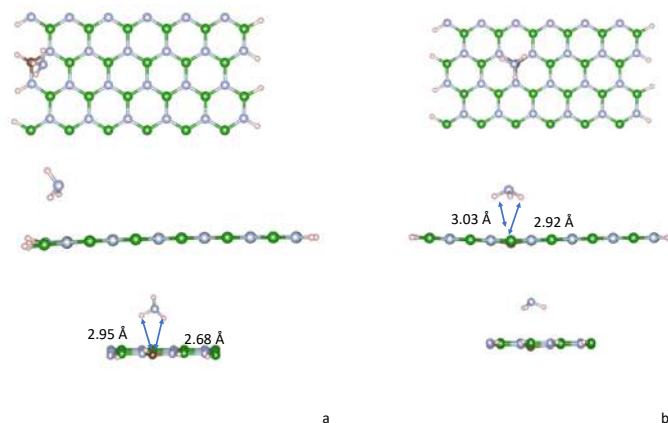


Figura 5.9: Complejos de interacción entre NH_3 y a) C-BNNR_BE b) C-BNNR_BC.

A diferencia de varios sensores que tienen un buen comportamiento en condiciones controladas, algunos sensores de CO_2 , pueden funcionar en campo y a temperatura ambiente, utilizados generalmente para medir las emisiones de gases de efecto invernadero en campo [116], dándonos pie a buscar mejorar la respuesta de estos sensores al utilizar nuestro nanolístón. Para el caso de la adsorción de una molécula de CO_2 cuando se comparan los resultados de nuestro grupo de estudio, con lo reportado para la adsorción de esta molécula en una nano listón de grafeno tipo armchair con defectos en los bordes [39], lo reportado es una distancia de 1.50 \AA de separación, mientras que para nuestro grupo de trabajo para un C-BNNR sustituido en la subred boro encontramos distancias de acoplamiento mayores a 2.70 \AA , Figura 5.10, pero al comparar las energías de interacción entre lo reportado y lo calculado, la energía de interacción reportada por el equipo de trabajo de Huang corresponde a -0.31 eV , mientras que la energía con la cual podríamos comparar directamente la adsorción de esta molécula por la orilla del nanolístón, corresponde a -0.38 eV , Tabla 5.5, si bien la distancia y la energía para esta adsorción corresponden a una adsorción física, para este sistema se cuenta con una mayor interacción que lo reportado por Huang y colaboradores.

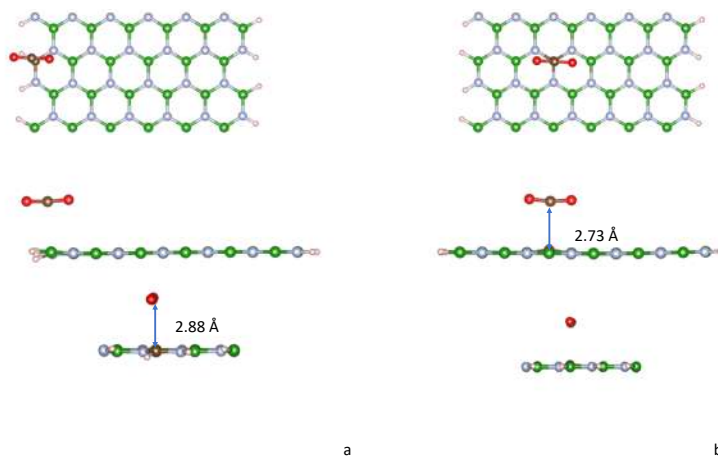


Figura 5.10: Complejos de interacción entre CO_2 y a) C-BNNR_BE b) C-BNNR_BC.

Tabla 5.5: Energías de interacción entre el CO_2 y C-BNNR.

Complejo	E(A) eV	E(A) kcal/mol
C-BNNR_BE	-0.38	-8.96
C-BNNR_BC	-0.32	-7.42

La interacción entre grafeno y moléculas de agua, presenta una respuesta en la modificación de las propiedades electrónicas, teniendo una gran respuesta y una alta precisión al sensado de esta molécula. La adsorción de una molécula de H_2O al comparar los resultados de nuestro grupo de estudio, con lo reportado para la adsorción de esta molécula en grafeno prístino [122] energéticamente reportan una interacción de 0.027 eV que al compararla con lo calculado por el grupo de trabajo es mayor a -0.3 eV, Tabla 5.6, mientras que la distancia de acoplamiento reportada por Lin y colaboradores es de 3.3 Å mientras que para nuestros cálculos se tiene 2.54 Å de separación para el sistema más reactivo el cual corresponde a C-BNNR_BE, Figura 5.11, con estos resultados de distancia de acoplamiento y la energía de interacción se puede identificar esta adsorción correspondiente a una adsorción física.

Tabla 5.6: Energías de interacción entre el H_2O y C-BNNR.

Complejo	E(A) eV	E(A) kcal/mol
C-BNNR_BE	-0.38	-8.83
C-BNNR_BC	-0.31	-7.26

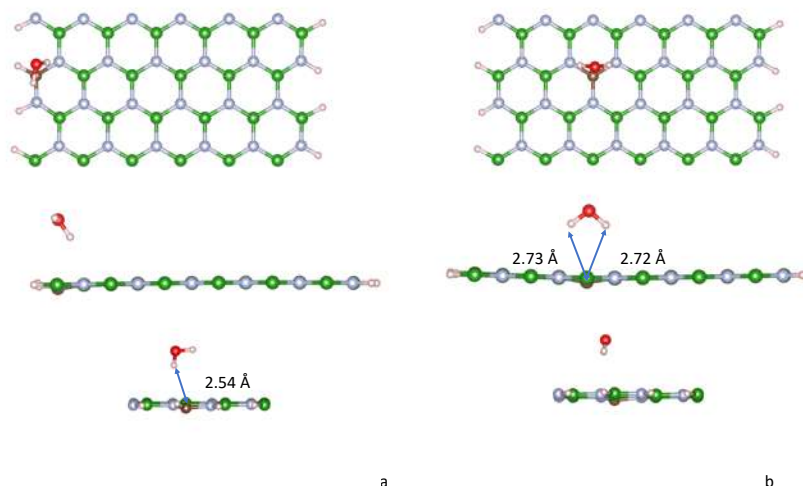


Figura 5.11: Complejos de interacción entre H_2O con a) C-BNNR_BE y b) C-BNNR_BC.

El H_2S es un gas incoloro y muy inflamable, que en concentraciones altas llega a ser muy tóxico, es considerado como un contaminante industrial como ambiental. La mayoría de los reportes sobre esa molécula se enfocan en medir su toxicidad. En el año 2013 un trabajo teórico en el cual se reporta la adsorción de una molécula de H_2S sobre grafeno prístino fue realizado por Sharma y Verma [123], ellos no basan su trabajo en la toxicidad del H_2S sino en los posibles cambios que puede llegar a presentar nanoestructuras al interactuar con esta molécula, encontrando una distancia de acoplamiento de 3.08 \AA de separación entre la molécula y el grafeno, que corresponde a una energía de interacción de -0.34 eV [123], mientras que en nuestro grupo de estudio, para la adsorción de esta molécula en un C-BNNR sustituido en la subred B, energéticamente se calculó -1.52 eV , con una distancia de acoplamiento entre el H más cercano y el átomo de carbono dopante de 2.67 \AA , Figura 5.12, encontrado un resultado viable solamente cuando el átomo de C se encuentra en el centro del nanolístón, mientras que cuando se localiza por la orilla del mismo, el resultado energético es un resultado metaestable, corresponde a una energía de interacción 16.05 kcal/mol , Tabla 5.7, y una distancia de acoplamiento de 3.09 \AA de separación, si bien se cuenta con resultados de una adsorción física, para el caso del H_2S , se cuenta con resultados correspondientes a una adsorción moderada.

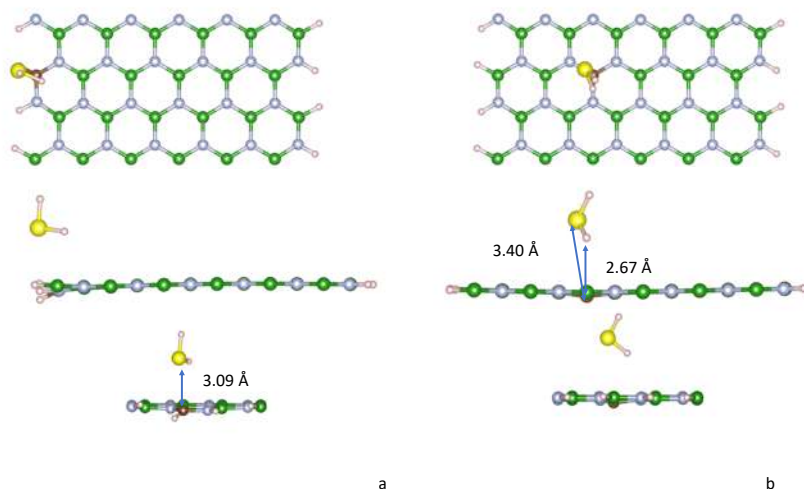


Figura 5.12: Complejos de interacción entre H₂S con a) C-BNNR_BE y b) C-BNNR_BC.

Tabla 5.7: Energías de interacción entre el H₂S y C-BNNR.

Complejo	E(A) eV	E(A) kcal/mol
C-BNNR_BE	0.69	16.05
C-BNNR_BC	-1.52	-35.13

5.4 Conclusiones

- Al analizar los resultados de las interacciones de los nanolistones con las moléculas modelo se comprueban las posiciones óptimas para la adsorción, las cuales son cuando se sustituye un átomo de C en la subred B, ya que no se están encontrando resultados metaestables de manera simultánea se observa que la posición más favorable para llevar a cabo una adsorción es sobre la orilla del nanolistón, recordando que en el análisis energético del C-BNNR la posición BE era más estable respecto a BC.
- Al analizar las energías de adsorción con moléculas modelo (O₂) se concluye que este fenómeno se presenta de manera adecuada cuando se realiza sobre la subred B, de manera complementaria se observa que la posición más favorable para llevar a cabo una adsorción es sobre la orilla del nanolistón en esta subred, C-BNNR_BE, el fenómeno de adsorción nos genera tanto la fisisorción como la quimisorción, dependiendo de la orientación inicial de la molécula de oxígeno, del estado fundamental de la molécula y el C-BNNR ya sea el BE o el BC, será la adsorción que se presente.

- Al analizar las energías de adsorción con moléculas modelo se concluye de manera similar para la molécula de O_2 , se reproducen de manera satisfactoria para otras moléculas con la misma naturaleza, al no reportar resultados metaestables en estos resultados.
- Si bien se encontraron en la mayoría de las moléculas modelo interacciones tipo fisisorción moderada, en algunos casos como el NH_4 y NO_2 se reportaron interacciones tipo quimisorción, esto se comprueba tanto en las geometrías de interacción como en sus energías respectivas.
- De manera complementaria a nuestro análisis se realizó la comparación con lo reportado en la literatura, encontrando que al comparar nuestros resultados con lo reportado se cuenta con energías mayores de interacción y distancias de acoplamiento menores a lo reportado, pudiendo así proponer esta superficie modificada selectivamente para trabajos futuros.

Conclusiones Generales

- De los resultados de la funcionalización con átomos de oxígeno en ACNRs se puede concluir que energéticamente es muy improbable la formación y estabilidad de nanoestructuras con átomos de oxígeno sustituidos sobre el plano de crecimiento, ya que podemos observar la generación de superficies meta estables probablemente por la ocupación de un par de electrones más respecto al C y la poca capacidad del O para hibridarse en una geometría tipo sp^2 .
- El ancho de banda prohibida de los BNNRs prístinos, pareciera independiente del ancho del nanolístón y es característico de un aislante con un valor aproximado de 4.5 eV.
- De las propiedades electrónicas de los C-BNNRs cuando se sustituyen átomos de carbono por boro en todos los casos, sustitución simple o múltiple, bandas desocupadas se ocupan, abriendo un nuevo ancho de banda en energías más altas, mientras que, al sustituir átomos de carbono por átomos de nitrógenos de nuestro C-BNNR, podemos observar que dos bandas ocupadas se desocupan acercándose al nivel prohibido de Fermi abriendo un nuevo gap en energías más bajas.
- Cuando se sustituyen átomos de distinta naturaleza sin importar su arreglo, es decir siendo B o N el átomo sustituido, podemos notar que se pueden localizar bandas cerca del nivel prohibido de Fermi, y se logra observar por primera vez que el aislante disminuye su ancho de banda general en aproximadamente 1.5 eV.
- Al analizar las funciones Fukui, observamos superficies que pueden ser utilizadas con una mejor selectividad a ataques nucleofílicos son aquellas superficies en las que el átomo de B fue sustituido por uno de C, ya que el dopaje forma regiones localizadas donde podrían interactuar nucleófilos.
- Se presentan resultados de fisorción y quimisorción, dependiendo de la distancia a la cual se encuentra la molécula modelo con respecto de nuestro nanolístón y de la energía de adsorción que este complejo nos arroja, al ampliar este estudio con el análisis de diferencia de carga, podemos comprobar como cuando se obtiene la quimisorción se está compartiendo la carga en un nuevo enlace, cuando se encuentra la fisorción se obtiene el impedimento y el por qué se encuentra a esa distancia acoplada la molécula de interés.

- De manera similar a la interacción con moléculas modelo para las moléculas organosulfuradas se obtienen resultados de fisisorción mediana y fuerte con lo cual se comprueba la posible implementación de esta superficie a tecnologías utilizadas actualmente.

Perspectivas del Proyecto

- Este proyecto doctoral podría ser explorado utilizando la herramienta computacional de la dinámica molecular, en el cual se puede estudiar las interacciones de una mezcla de moléculas organosulfuradas e hidrocarburos, al igual que los efectos térmicos, entrópicos y traslacionales dependientes de la temperatura a la cual se trabaja.
- En segunda instancia la interacción con moléculas de distinta naturaleza a las reportadas, aunado a esto puede ser estudiado el efecto que se presenta al estudiar la sustitución selectiva de átomos en la subred N, la cual fue estudiada en menor cantidad.
- El efecto del magnetismo debido al dopaje con átomos de C, es un estudio complementario que podría ser aplicado a otras tecnologías como la espintrónica.
- Se puede buscar un arreglo en el dopaje que permita cambiar de un material con naturaleza de un semiconductor a un conductor y probar su reactividad frente a moléculas modelo, tal vez este paso sea crucial para obtener mejores resultados en una adsorción selectiva.

Referencias

1. Evans, D., et al., *Burning, smoke production, and smoke dispersion from oil-spill combustion*. 1989: United States.
2. Carabias, J. and A. Herrera, *La ciudad y su ambiente*. Cuadernos Políticos, 1986. **45**: p. 56-60.
3. Morales, D.P., A.S. Taylor, and S.C. Farmer, *Desulfurization of Dibenzothiophene and Oxidized Dibenzothiophene Ring Systems*. *Molecules*, 2010. **15**(3): p. 1265-1269.
4. Santamara-Orozco, D., et al., *Influence of maturity on distributions of benzo-and dibenzothiophenes in Tithonian source rocks and crude oils, Sonda de Campeche, Mexico*. *Organic Geochemistry*, 1998. **28**(7-8): p. 423-439.
5. Colvile, R., et al., *The transport sector as a source of air pollution*. *Atmospheric environment*, 2001. **35**(9): p. 1537-1565.
6. Cosultchi, A., et al., *Petroleum solid adherence on tubing surface*. *Fuel*, 2001. **80**(13): p. 1963-1968.
7. Song, C. and X. Ma, *New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003. **41**(1-2): p. 207-238.
8. Rico, D.R., *La situación de Pemex ante el contexto de la apertura de la industria petrolera en México*. *Análisis Económico*, 2016. **31**(76): p. 75-94.
9. Alvarez, L., et al., *Comparative study of MoS₂ and Co/MoS₂ catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004. **210**(1-2): p. 105-117.
10. Espino, J., et al., *Comparative study of WS₂ and Co (Ni)/WS₂ HDS catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium thiotungstate*. *Catalysis letters*, 2003. **90**(1-2): p. 71-80.
11. Song, C., *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*. *Catalysis Today*, 2003. **86**(1): p. 211-263.
12. Phillipson, J. *Kinetics of hydrodesulfurization of light and middle distillates*. in *American Institute of Chemical Engineers Meeting, Houston, TX*. 1971.
13. Frye, C. and J. Mosby, *Kinetics of hydrodesulfurization*. *Chemical Engineering Progress*, 1967. **63**(9): p. 66-&.
14. Kilanowski, D., et al., *Hydrodesulfurization of thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene, and related compounds catalyzed by sulfided CoO□MoO₃γ-Al₂O₃: Low-pressure reactivity studies*. *Journal of Catalysis*, 1978. **55**(2): p. 129-137.
15. Vasudevan, P. and J.G. Fierro, *A review of deep hydrodesulfurization catalysis*. *Catalysis Reviews*, 1996. **38**(2): p. 161-188.
16. Gates, B. and H. Topsøe, *Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene*. *Polyhedron*, 1997. **16**(18): p. 3213-3217.

17. Yang, Y., et al., *Selective dibenzothiophene adsorption on modified activated carbons*. Carbon, 2007. **45**(15): p. 3042-3044.
18. Cristol, S., et al., *DBT derivatives adsorption over molybdenum sulfide catalysts: a theoretical study*. Journal of Catalysis, 2004. **224**(1): p. 138-147.
19. Jayne, D., et al., *Dynamics of removal of organosulfur compounds from diesel by adsorption on carbon aerogels for fuel cell applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(11): p. 1287-1293.
20. Zhao, D., et al., *Adsorption equilibrium and kinetics of dibenzothiophene from n-octane on bamboo charcoal*. Applied Surface Science, 2008. **254**(10): p. 3242-3247.
21. Ania, C., et al., *On the mechanism of reactive adsorption of dibenzothiophene on organic waste derived carbons*. Applied Surface Science, 2007. **253**(13): p. 5899-5903.
22. Zhang, Z., et al., *Adsorptive removal of aromatic organosulfur compounds over the modified Na-Y zeolites*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **82**(1-2): p. 1-10.
23. McKinley, S.G. and R.J. Angelici, *Deep desulfurization by selective adsorption of dibenzothiophenes on Ag⁺/SBA-15 and Ag⁺/SiO₂*. Chemical Communications, 2003(20): p. 2620-2621.
24. Cychosz, K.A., A.G. Wong-Foy, and A.J. Matzger, *Enabling cleaner fuels: desulfurization by adsorption to microporous coordination polymers*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(40): p. 14538-14543.
25. Cheng, J., et al., *Enhanced adsorption selectivity of dibenzothiophene on ordered mesoporous carbon-silica nanocomposites via copper modification*. Microporous and Mesoporous Materials, 2015. **212**: p. 137-145.
26. Rivera, J.L., et al., *Reactivity of alkyl dibenzothiophenes using theoretical descriptors*. Journal of Chemistry, 2014. **2014**.
27. López-Albarrán, P., et al., *Dibenzothiophene adsorption at boron doped carbon nanoribbons studied within density functional theory*. Journal of Applied Physics, 2015. **117**(23): p. 234301.
28. Denis, P.A. and F. Iribarne, *Thiophene adsorption on single wall carbon nanotubes and graphene*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2010. **957**(1-3): p. 114-119.
29. Yu, L., et al., *Adsorption of Aromatic Heterocyclic Compounds on Pristine and Defect Graphene: A First-Principles Study*. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2011. **8**(12): p. 2492-2497.
30. Gómez, B. and J. Martínez-Magadan, *A theoretical study of dibenzothiophene absorbed on open-ended carbon nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(31): p. 14868-14875.
31. Treacy, M.J., T. Ebbesen, and J. Gibson, *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*. nature, 1996. **381**(6584): p. 678.
32. Mintmire, J.W., B. Dunlap, and C. White, *Are fullerene tubules metallic?* Physical review letters, 1992. **68**(5): p. 631.
33. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
34. Fujita, M., et al., *Peculiar localized state at zigzag graphite edge*. Journal of the Physical Society of Japan, 1996. **65**(7): p. 1920-1923.
35. Miyamoto, Y., K. Nakada, and M. Fujita, *First-principles study of edge states of H-terminated graphitic ribbons*. Physical Review B, 1999. **59**(15): p. 9858.

36. Kroto, H.W., et al., *C60: Buckminsterfullerene*. Nature, 1985. **318**(6042): p. 162.
37. Yudasaka, M., S. Iijima, and V.H. Crespi, *Single-wall carbon nanohorns and nanocones*, in *Carbon nanotubes*. 2007, Springer. p. 605-629.
38. Li, Y., et al., *Graphdiyne and graphyne: from theoretical predictions to practical construction*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(8): p. 2572-2586.
39. Huang, B., et al., *Adsorption of gas molecules on graphene nanoribbons and its implication for nanoscale molecule sensor*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(35): p. 13442-13446.
40. Toda, K., R. Furue, and S. Hayami, *Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review*. Analytica chimica acta, 2015. **878**: p. 43-53.
41. Tang, L., et al., *Photocatalytic activity of reduced graphene oxide/SnO2 nanocomposites prepared in ionic liquid*. Synthetic Metals, 2015. **201**: p. 54-60.
42. Valentini, L., et al., *Role of defects on the gas sensing properties of carbon nanotubes thin films: experiment and theory*. Chemical Physics Letters, 2004. **387**: p. 356-361.
43. Jiang, D.-e., B.G. Sumpter, and S. Dai, *Unique chemical reactivity of a graphene nanoribbon's zigzag edge*. The Journal of chemical physics, 2007. **126**(13): p. 134701.
44. Nakada, K., et al., *Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence*. Physical Review B, 1996. **54**(24): p. 17954.
45. Ezawa, M., *Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons*. Physical Review B, 2006. **73**(4): p. 045432.
46. Cui, Y. and C.M. Lieber, *Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks*. science, 2001. **291**(5505): p. 851-853.
47. Duan, X., et al., *Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices*. Nature, 2001. **409**(6816): p. 66.
48. Hafner, J.H., et al., *Structural and functional imaging with carbon nanotube AFM probes*. Progress in biophysics and molecular biology, 2001. **77**(1): p. 73-110.
49. Tans, S.J., A.R. Verschueren, and C. Dekker, *Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube*. Nature, 1998. **393**(6680): p. 49.
50. Fomin, Y.D., *Molecular dynamics simulation of benzene in graphite and amorphous carbon slit pores*. Journal of computational chemistry, 2013. **34**(30): p. 2615-2624.
51. Rochefort, A. and J.D. Wuest, *Interaction of substituted aromatic compounds with graphene*. Langmuir, 2008. **25**(1): p. 210-215.
52. Qin, W., et al., *Preparation of polystyrene-based activated carbon spheres and their adsorption of dibenzothiophene*. New Carbon Materials, 2009. **24**(1): p. 55-60.
53. Hao, S., et al., *Multi-scale constitutive model and computational framework for the design of ultra-high strength, high toughness steels*. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2004. **193**(17-20): p. 1865-1908.
54. Ikehata, H., et al., *First-principles calculations for development of low elastic modulus Ti alloys*. Physical Review B, 2004. **70**(17): p. 174113.
55. Vočadlo, L., et al., *Possible thermal and chemical stabilization of body-centred-cubic iron in the Earth's core*. Nature, 2003. **424**(6948): p. 536.
56. Ceder, G., *Predicting properties from scratch*. Science, 1998. **280**(5366): p. 1099-1100.
57. Röhrig, U.F., L. Guidoni, and U. Rothlisberger, *Solvent and protein effects on the structure and dynamics of the rhodopsin chromophore*. ChemPhysChem, 2005. **6**(9): p. 1836-1847.

58. Skylaris, C.-K., et al., *Introducing ONETEP: Linear-scaling density functional simulations on parallel computers*. The Journal of chemical physics, 2005. **122**(8): p. 084119.
59. Hafner, J., C. Wolverton, and G. Ceder, *Toward computational materials design: the impact of density functional theory on materials research*. MRS bulletin, 2006. **31**(9): p. 659-668.
60. Böhringer, M., et al., *Two-dimensional self-assembly of supramolecular clusters and chains*. Physical Review Letters, 1999. **83**(2): p. 324.
61. Rad, A.S., et al., *Study on the adsorption properties of O₃, SO₂, and SO₃ on B-doped graphene using DFT calculations*. Journal of Solid State Chemistry, 2016. **237**: p. 204-210.
62. Stokbro, K., et al., *TransSIESTA: a spice for molecular electronics*. Annals of the New York Academy of Sciences, 2003. **1006**(1): p. 212-226.
63. Velu, S., X. Ma, and C. Song, *Selective adsorption for removing sulfur from jet fuel over zeolite-based adsorbents*. Industrial & engineering chemistry research, 2003. **42**(21): p. 5293-5304.
64. Parambath, V.B., R. Nagar, and S. Ramaprabhu, *Effect of nitrogen doping on hydrogen storage capacity of palladium decorated graphene*. Langmuir, 2012. **28**(20): p. 7826-7833.
65. James, B. and A. Frisch, *Exploring chemistry with electronic structure methods*. 1996: Gaussian, Incorporated.
66. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
67. Vanderbilt, D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical review B, 1990. **41**(11): p. 7892.
68. Blöchl, P.E., *Projector augmented-wave method*. Physical review B, 1994. **50**(24): p. 17953.
69. Kresse, G. and D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. Physical Review B, 1999. **59**(3): p. 1758.
70. Tao, J., et al., *Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids*. Physical Review Letters, 2003. **91**(14): p. 146401.
71. Heyd, J., G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential*. The Journal of chemical physics, 2003. **118**(18): p. 8207-8215.
72. Moroni, E., et al., *Ultrasoft pseudopotentials applied to magnetic Fe, Co, and Ni: From atoms to solids*. Physical Review B, 1997. **56**(24): p. 15629.
73. Staroverov, V.N., et al., *Tests of a ladder of density functionals for bulk solids and surfaces*. Physical Review B, 2004. **69**(7): p. 075102.
74. Mittendorfer, F. and J. Hafner, *Hydrogenation of benzene on Ni (111) a DFT study*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(51): p. 13299-13305.
75. Navarro-Santos, P., et al., *Tuning the electronic properties of armchair carbon nanoribbons by a selective boron doping*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2010. **22**(50): p. 505302.
76. Barone, V., O. Hod, and G.E. Scuseria, *Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons*. Nano letters, 2006. **6**(12): p. 2748-2754.

77. Nikolić, B.K., et al., *First-principles quantum transport modeling of thermoelectricity in single-molecule nanojunctions with graphene nanoribbon electrodes*. Journal of Computational Electronics, 2012. **11**(1): p. 78-92.
78. Thiaville, A. and J. Miltat, *Small is beautiful*. Science, 1999. **284**(5422): p. 1939-1940.
79. Ozin, G.A., *Nanochemistry: synthesis in diminishing dimensions*. Advanced Materials, 1992. **4**(10): p. 612-649.
80. Telg, H., et al., *Chirality distribution and transition energies of carbon nanotubes*. Physical review letters, 2004. **93**(17): p. 177401.
81. Sanchez-Valencia, J.R., et al., *Controlled synthesis of single-chirality carbon nanotubes*. Nature, 2014. **512**(7512): p. 61.
82. Wilder, J.W., et al., *Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes*. Nature, 1998. **391**(6662): p. 59.
83. Neto, A.C., F. Guinea, and N. Peres, *KS No voselov, and AK Geim*. Rev. Mod. Phys, 2009. **81**(1): p. 109.
84. Son, Y.-W., M.L. Cohen, and S.G. Louie, *Erratum: Energy Gaps in Graphene Nanoribbons [Phys. Rev. Lett. 97, 216803 (2006)]*. Physical Review Letters, 2007. **98**(8): p. 089901.
85. Denis, P.A. and F. Iribarne, *Comparative study of defect reactivity in graphene*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(37): p. 19048-19055.
86. Naray-Szabo, G. and G.G. Ferenczy, *Molecular electrostatics*. Chemical Reviews, 1995. **95**(4): p. 829-847.
87. Cox, S. and D. Williams, *Representation of the molecular electrostatic potential by a net atomic charge model*. Journal of Computational chemistry, 1981. **2**(3): p. 304-323.
88. Galabov, B., et al., *The electrostatic potential at atomic sites as a reactivity index in the hydrogen bond formation*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2003. **630**(1-3): p. 101-112.
89. Blockhuys, F., et al., *Investigation of the reactivity of thiophene compounds towards butyllithium using the molecular electrostatic potential*. Journal of molecular structure, 1998. **445**(1-3): p. 187-195.
90. Paine, R.T. and C.K. Narula, *Synthetic routes to boron nitride*. Chemical Reviews, 1990. **90**(1): p. 73-91.
91. Paine, R.T., et al., *Formation of boron nitride coatings on metal oxides*. Chemistry of Materials, 1989. **1**(5): p. 486-489.
92. Wentorf Jr, R., *Cubic form of boron nitride*. The Journal of Chemical Physics, 1957. **26**(4): p. 956-956.
93. Sōma, T., A. Sawaoka, and S. Saito, *Characterization of wurtzite type boron nitride synthesized by shock compression*. Materials Research Bulletin, 1974. **9**(6): p. 755-762.
94. Giovannetti, G., et al., *Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations*. Physical Review B, 2007. **76**(7): p. 073103.
95. Fuentes, G., et al., *Electronic structure of multiwall boron nitride nanotubes*. Physical Review B, 2003. **67**(3): p. 035429.
96. Nocua, J., et al., *Síntesis y caracterización de nanoestructuras estequiométricas de nitruro de boro*. Superficies y vacío, 2012. **25**(3): p. 194-198.

97. Hao, S., et al., *Tremendous spin-splitting effects in open boron nitride nanotubes: application to nanoscale spintronic devices*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(26): p. 8453-8458.
98. Dhungana, K. and R. Pati, *Boron nitride nanotubes for spintronics*. Sensors, 2014. **14**(9): p. 17655-17685.
99. Barone, V. and J.E. Peralta, *Magnetic boron nitride nanoribbons with tunable electronic properties*. Nano letters, 2008. **8**(8): p. 2210-2214.
100. Zeng, H., et al., "*White graphenes*": *boron nitride nanoribbons via boron nitride nanotube unwrapping*. Nano letters, 2010. **10**(12): p. 5049-5055.
101. Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical review B, 1996. **54**(16): p. 11169.
102. Kresse, G. and J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. Physical Review B, 1993. **47**(1): p. 558.
103. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
104. Hod, O., V. Barone, and G.E. Scuseria, *Half-metallic graphene nanodots: A comprehensive first-principles theoretical study*. Physical Review B, 2008. **77**(3): p. 035411.
105. Villanueva-Mejia, F., et al., *Reactivity of atomically functionalized C-doped boron nitride nanoribbons and their interaction with organosulfur compounds*. Nanomaterials, 2019. **9**(3): p. 452.
106. Son, Y.-W., M.L. Cohen, and S.G. Louie, *Energy gaps in graphene nanoribbons*. Physical review letters, 2006. **97**(21): p. 216803.
107. Du, A., S.C. Smith, and G. Lu, *First-principle studies of electronic structure and C-doping effect in boron nitride nanoribbon*. Chemical Physics Letters, 2007. **447**(4-6): p. 181-186.
108. Ooi, N., et al., *Structural properties of hexagonal boron nitride*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2006. **14**(3): p. 515.
109. Han, W.-Q., et al., *Transformation of $B_x C_y N_z$ nanotubes to pure BN nanotubes*. Applied physics letters, 2002. **81**(6): p. 1110-1112.
110. Ng, M.-F. and R. Zhang, *Optical spectra of single-walled boron nitride nanotubes*. Physical Review B, 2004. **69**(11): p. 115417.
111. Zhang, Y. and R. Wang, *Nanocarbon materials for oxidative-adsorptive desulfurization using air oxygen under mild conditions*. Diamond and Related Materials, 2017. **73**: p. 161-168.
112. Jaiswal, N.K. and P. Srivastava, *Structural stability and electronic properties of Ni-doped armchair graphene nanoribbons*. Solid State Communications, 2011. **151**(20): p. 1490-1495.
113. Liu, N., et al., *Carbon doping induced giant low bias negative differential resistance in boron nitride nanoribbon*. Physics Letters A, 2014. **378**(30-31): p. 2217-2221.
114. Srivastava, P., V. Sharma, and N.K. Jaiswal, *Adsorption of COCl₂ gas molecule on armchair boron nitride nanoribbons for nano sensor applications*. Microelectronic Engineering, 2015. **146**: p. 62-67.
115. Aghaei, S.M., et al., *DFT study of adsorption behavior of NO, CO, NO₂, and NH₃ molecules on graphene-like BC₃: a search for highly sensitive molecular sensor*. Applied Surface Science, 2018. **427**: p. 326-333.

116. Yoon, H.J., et al., *Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011. **157**(1): p. 310-313.
117. Lu, G., L.E. Ocola, and J. Chen, *Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors*. Nanotechnology, 2009. **20**(44): p. 445502.
118. Chowdhury, R. and S. Adhikari, *Boron-nitride nanotubes as zeptogram-scale bionanosensors: theoretical investigations*. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2010. **10**(4): p. 659-667.
119. Mohammadi-Manesh, E., M. Vaezzadeh, and M. Saeidi, *Theoretical study on electronic structure, and electrical conductance at room temperature of Cu₂O–GS nanosensors and detection of H₂S gas*. Computational Materials Science, 2015. **97**: p. 181-185.
120. Collins, P.G., et al., *Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes*. science, 2000. **287**(5459): p. 1801-1804.
121. Tsetseris, L. and S.T. Pantelides, *Molecular doping of graphene with ammonium groups*. Physical Review B, 2012. **85**(15): p. 155446.
122. Lin, X., J. Ni, and C. Fang, *Adsorption capacity of H₂O, NH₃, CO, and NO₂ on the pristine graphene*. Journal of Applied Physics, 2013. **113**(3): p. 034306.
123. Sharma, S. and A. Verma, *A theoretical study of H₂S adsorption on graphene doped with B, Al and Ga*. Physica B: Condensed Matter, 2013. **427**: p. 12-16.