

## Estudio Teórico Cuanto Mecánico de Cristales Formados por Nanoclusters de Nitruro de Boro [ $B_iN_i$ , $i = 12$ ]

V. Posligua<sup>1,2\*</sup>, C. Zambrano<sup>1,2</sup> y F. J. Torres<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Química Computacional y Teórica (QCT-USFQ), Universidad San Francisco de Quito, Diego de Robles y Vía Interoceánica, Quito, Ecuador, Casilla Postal: 17-1200-841

<sup>2</sup>Grupo Ecuatoriano para el Estudio Experimental y Teórico de Nanosistemas –GETNano– Universidad San Francisco de Quito, Edificio Newton, Oficina N102C

\*Autor principal/Corresponding author, e-mail: victorhph@gmail.com

Editado por/Edited by: Eric Dueno, Ph.D.

Recibido/Received: 08/04/2013. Aceptado/Accepted: 06/05/2013.

Publicado en línea/Published on Web: 28/06/2013. Impreso/Printed: 06/06/2013.

### Abstract

Although it has been predicted that boron nitride clusters (i.e.,  $B_iN_i$ ,  $i = 12-24$ ) are capable of forming stable periodic structures, little is known about the electronic and vibrational properties of these solids. In this work, a quantum mechanical study of the  $B_{12}N_{12}$  system using periodic models is presented to theoretically characterize this material and determine its potential applications such as the ability to absorb guest molecules such as molecular hydrogen. All the calculations were performed with the program CRYSTAL09 using the B3LYP (HF-DFT hybrid functional) and a localized Gaussian-type basis set of different flexibility. Electrostatic potential maps of different planes of the  $B_{12}N_{12}$  system showed that the crystalline structure has sites capable of hosting molecular species due to their low electron density. Moreover, the computed vibrational frequencies allowed the identification of well-defined zones of the IR-spectrum of this solid.

**Keywords.**  $B_{12}N_{12}$ ,  $H_2$  storage, boron nitride clusters, periodic structures

### Resumen

Aunque se ha sugerido que los clusters de nitruro de boro (i.e.,  $B_iN_i$ ,  $i = 12-24$ ) son capaces de agregarse y formar estructuras periódicas estables, se conoce poco sobre las propiedades electrónicas y vibracionales de estos sólidos. En este trabajo, un estudio cuanto mecánico del sistema  $B_{12}N_{12}$  es presentado utilizando modelos periódicos para caracterizar teóricamente este material y determinar sus posibles aplicaciones tales como la capacidad para adsorber moléculas huéspedes, en particular hidrógeno molecular. Todos los cálculos se realizaron mediante el programa CRYSTAL09 usando el funcional híbrido B3LYP (HF-DFT) y funciones base localizadas de tipo Gaussiano de diferente flexibilidad. Mapas de potencial electrostático de diferentes planos del sistema  $B_{12}N_{12}$  mostraron que la estructura cristalina tiene sitios capaces de alojar especies moleculares debido a su baja densidad electrónica. Las frecuencias vibracionales calculadas permitieron la identificación de zonas bien definidas del espectro IR de este sólido. Además se realizó un estudio de almacenamiento de moléculas huésped en las superficies del cristal en planos seleccionados.

**Palabras Clave.**  $B_{12}N_{12}$ , almacenamiento de  $H_2$ , clusters de nitruro de boro, estructuras periódicas

### Introducción

Aunque actualmente existe un debate mundial con respecto a los factores que causan el denominado *calentamiento global* [1], existen varios estudios [2–5] en los que se ha concluido que el uso de combustibles fósiles para la producción de energía es la razón principal para que se de este fenómeno climático al que nos enfrentamos en la actualidad. Desde el punto de vista ambiental este hecho es sumamente preocupante especialmente

porque la demanda energética mundial se encuentra suplida casi en su totalidad justamente por el uso de petróleo, carbón y gas natural [6]. Adicional al aspecto ambiental, se debe considerar que la dependencia extrema que la humanidad tiene en los combustibles fósiles es perjudicial también desde el punto de vista económico ya que se ha determinado recientemente [7] que las reservas de carbón, petróleo y gas natural, que son los principales combustibles fósiles, se encuentran actualmente en fase de agotamiento. Considerando esto, se advierte un fu-

turo catastrófico para la humanidad si no se encuentran prontamente fuentes de energía alternativas capaces de reemplazar eficientemente el uso de los combustibles fósiles.

Una de las soluciones más prometedoras que se han planteado en los últimos años es el uso de hidrógeno molecular ( $H_2$ ) [1] como vector energético. La generación de energía mediante la combustión de  $H_2$  no es solo un procedimiento eficiente y seguro, sino que es limpio si se considera que el sub-producto de la combustión de este compuesto es únicamente agua [8].

La economía del hidrógeno es un modelo energético que tiene por objetivo el sostener las actividades humanas mediante el empleo del  $H_2$  como vector energético [1, 9]. Este modelo contempla tres pasos fundamentales para su aplicación: (i) Producción, (ii) Almacenamiento y (iii) Uso. Actualmente se han encontrado los medios tecnológicos para producir y usar el hidrógeno molecular de forma eficiente [7], pero lamentablemente no se han encontrado métodos adecuados para su almacenamiento, razón por la cual no se ha podido iniciar con la transición desde la economía basada en el uso de combustibles fósiles hasta aquella que se basa en el empleo de  $H_2$ .

Para entender el reto tecnológico que representa el almacenamiento de  $H_2$  se debe considerar que este compuesto en estado natural es un gas poco compresible [10] y que posee una baja densidad energética, lo que significa que se necesitan grandes volúmenes de hidrógeno para producir una cantidad significativa de energía. A este respecto, el departamento de energía de Estados Unidos ha establecido que un sistema de almacenamiento de  $H_2$  para aplicaciones móviles debería alcanzar un valor de 5.5wt % hasta el año 2015 y un 7.5wt % hasta el año 2020 para reemplazar por completo el requerimiento de combustibles fósiles en aplicaciones móviles [11, 12]. Dichos valores han sido obtenidos considerando que un vehículo con una pila combustible en base a hidrógeno molecular necesitaría más de 3kg de combustible para alcanzar una autonomía de unos 500 km [11].

En la actualidad existen varias propuestas de métodos [1, 13, 14] que buscan solucionar el problema del almacenamiento del  $H_2$ . Los métodos más comunes que se usan actualmente son la compresión en tanques de alta presión y el uso de contenedores criogénicos. Ninguno de estos métodos se ha podido aplicar a gran escala ya que su implementación supone condiciones extremas de operación (i.e., temperaturas bajas y presiones altas); por lo que actualmente se están explorando otras formas de almacenamiento, en particular aquellas que se basan en la adsorción física y química del hidrógeno.

La ventaja que la fisisorción (i.e., adsorción) posee sobre las otras formas de almacenamiento es que las fuerzas que atan las moléculas del  $H_2$  al material adsorbente son producto de fluctuaciones resonantes de la distribución de cargas conocidas como fuerzas de dispersión (i.e.,

interacciones de Van der Waals), en las que las energías involucradas son del orden de 3 a 6 kJ/mol estimados a  $T=135$  K y  $P = 1$  atm. El proceso de adsorción se lleva a cabo cuando se tienen temperaturas criogénicas [15]. Sin embargo se debe considerar que el factor determinante para esto es el tipo de material que se considere para el almacenamiento y como éste interactúa con el  $H_2$ . A este respecto, se han propuesto varios materiales como medios para el almacenamiento de hidrógeno molecular, como por ejemplo nanotubos de carbono, zeolitas, MOF's (Metal – Organic Frameworks), PIM's (polímeros con microporosidad intrínseca), entre otros [15].

Una de las aplicaciones más importantes de la nanotecnología es el diseño a nivel atómico y molecular de nuevos materiales. Por lo tanto se puede aseverar que la nanotecnología tiene un rol fundamental en la búsqueda de materiales capaces de almacenar hidrógeno molecular en concentraciones apropiadas para lograr aplicaciones móviles eficientes [16]. La nanotecnología ha tenido un gran impacto en el campo de la química siendo un tópico de actual interés el estudio de nanoclusters de átomos [16–18], los cuales poseen importancia tanto en catálisis como en el desarrollo de nuevos materiales de varias aplicaciones. Dentro del campo de los nanoclusters, los compuestos  $B_iN_i$  ( $i=2-24$ ) han sido estudiados a profundidad de forma teórica usando modelos moleculares. El motivo por el cual se emplean estos modelos es que en la literatura existe poca cantidad de estudios con modelos periódicos, y es por esto que el presente estudio tiene como objetivo el de caracterizar este compuesto y de esta manera poder determinar sus potenciales aplicaciones como por ejemplo, la capacidad para adsorber moléculas huéspedes, en este caso particular hidrógeno molecular.

## Métodos

### Descripción del sistema $B_{12}N_{12}$

El modelo periódico del  $B_{12}N_{12}$  empleado en el presente estudio teórico fue generado a partir de los datos reportados por Matxian et al. [19] para este sistema. Los vectores base de la celda unitaria empleados fueron:  $a = 8.4319\text{Å}$ ,  $b = 8.4319\text{Å}$  y  $c = 8.4319\text{Å}$ .

El sistema cristalino  $B_{12}N_{12}$  se encuentra compuesto por pares de boro y nitrógeno (i.e., un par B – N es isoeléctrico a los pares C – C) los mismos que forman esferas compuestas por 6 cuadrados y 8 hexágonos. La celda unitaria de este cristal está formada por un total de 48 átomos: 24 átomos de boro y 24 átomos de nitrógeno. Una característica importante de este sistema es que siempre se encontrarán átomos de boro y nitrógeno alternados, por lo que nunca se podrán encontrar enlaces B – B o N – N. Espacialmente los 48 átomos de la celda unitaria forman dos esferas, cada una con 24 átomos de boro y nitrógeno, que se encuentran unidas a través de un cubo como se observa en la Figura 1. Al

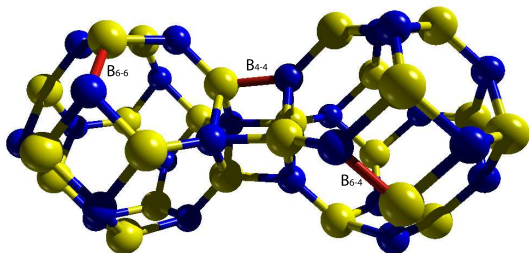


Figura 1: Estructura del dímero  $B_{12}N_{12}$  obtenida por Matxain, et al. [19]

expandirse la celda unitaria en las tres dimensiones, las dos esferas de 24 átomos dan lugar a la formación de estructuras de mayor dimensión en las que se pueden encontrar cuadrados, hexágonos y octágonos que limitan una cavidad microporosa como se observa en la Figura 2. Las longitudes de enlace B – N fueron determinadas teóricamente por Matxain, et. al. [19] y Oku, et. al. [20]. En la Tabla 1 se encuentran resumidos datos teóricos acerca de este sistema, los mismos que ayudarán a validar el modelo empleado en el presente estudio como se explicará en las siguientes secciones. En el  $B_{12}N_{12}$  existen tres tipos de enlace: el primero se encuentra en la unión de dos hexágonos ( $BN_{6-6}$ ), el segundo se encuentra en la unión de un hexágono y un cuadrado ( $BN_{6-4}$ ) y por último el tercero une dos cuadrados ( $BN_{4-4}$ ).

**Construcción del sistema  $B_{12}N_{12}$**

Como se expuso anteriormente, el modelo periódico de  $B_{12}N_{12}$  se construyó en base del modelo molecular reportado en Matxain et. al. [19]. En este modelo se presentaba únicamente las coordenadas cartesianas de la celda unitaria optimizada y los vectores de red del dímero, los mismos que se muestran en la Ecuación 1.

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5,934 & 5,934 & 0 \\ 5,934 & 0 & 5,934 \\ 0 & 5,934 & 5,934 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (1)$$

Para poder transformar a coordenadas fraccionarias, las cuales son necesarias para la construcción de sistemas cristalinos, se utilizó la matriz inversa de los vectores de la red del dímero, como se muestra en la Ecuación 2.

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,08413 & 0,08413 & -0,08413 \\ 0,08413 & -0,08413 & 0,08413 \\ -0,08413 & 0,08413 & 0,08413 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} \quad (2)$$

Una vez obtenido el modelo periódico, se empleó el programa CRYSTAL09 para realizar los cálculos de simulación cuanto mecánica. En una primera fase de los cálculos, el modelo periódico del  $B_{12}N_{12}$  fue optimizado

	Matxain et. al. [19] (B3LYP)	Oku, et. al. [20] (PM5)
Anillos tetragonales	6	6
Anillos hexagonales	8	8
$BN_{6-4}$ (Å)	1.486	1.527
$BN_{6-6}$ (Å)	1.441	1.462
$BN_{4-4}$ dímero (Å)	1.577	-
Band gap (eV)	5.2	5.1

Tabla 1: Datos teóricos del sistema  $B_{12}N_{12}$

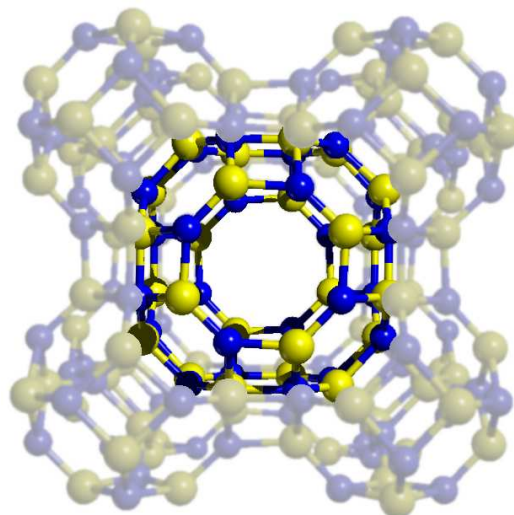


Figura 2: Estructura del  $B_{24}N_{24}$  rodeado por 8 monómeros  $B_{12}N_{12}$

sin emplear restricciones de simetría, es decir asumiendo que el cristal resultante pertenece al grupo espacial P1 [19]. El objetivo de asumir este grupo espacial fue porque se consideró importante que, si bien los cristales  $B_{12}N_{12}$  tienen alta simetría, el sistema requiere de más grados de libertad para poder determinar su estabilidad desde el punto de vista teórico considerando que no existen reportes experimentales que indiquen la síntesis de este sistema.

CRYSTAL09 determina las posiciones de equilibrio atómico usando un algoritmo modificado del gradiente conjugado similar al de Schlegel [21] para casos moleculares. La convergencia para la optimización de la geometría del modelo es probada mediante la raíz cuadrática media (RMS) y el valor absoluto del componente mayor de los gradientes y desplazamientos nucleares. El desplazamiento y el gradiente son calculados mediante los elementos de la matriz de densidad entre las iteraciones del  $i$ -ésimo y del  $i-1$ -ésimo átomo. Se establecen umbrales para los valores máximos y RMS de los gradientes y desplazamientos: 0.000450, 0.000300, 0.001800, 0.001200, respectivamente (valores en a.u.). Una vez alcanzados estos valores simultáneamente, el proceso de optimización se considera completo [22]. Para todos los cálculos se utilizó el Hamiltoniano B3LYP, el cual es un híbrido Hartree – Fock/DFT y varios conjuntos de funciones base, como se resume en la Tabla 2. Este Hamiltoniano es comúnmente usado en química cuántica molecular y cálculos de estado sólido y proporciona excelentes resultados en cuanto a propiedades estructurales y electrónicas [23–26].

Átomo	Conjunto de funciones base A (BSA)	Conjunto de funciones base B (BSB)
Boro	B_6-21G* [27]	B_6-21G* [27]
Nitrógeno	N_6-21G* [28]	N_6-21G* [28]
Hidrógeno	H_3-1p1G* [29]	H_5-11G* [30]

Tabla 2: Resumen de conjunto de funciones base utilizados en el análisis del sistema  $B_{12}N_{12}$

## Simulación de fuerzas débiles

La energía de amarre es un ejemplo de fuerzas débiles y, como se indica adelante, representan un reto para los métodos de simulación cuanto mecánica que se emplean en el presente estudio. La energía de amarre se define mediante un enfoque supramolecular el mismo que consiste en comparar la energía de un complejo con las energías de los fragmentos que lo constituyen, como se observa en la Ecuación 3:

$$BE = E_A + E_B - E_{AB} \quad (3)$$

Donde  $E_{AB}$  es la energía del complejo,  $E_A$  y  $E_B$  son las energías de los fragmentos independientes. La precisión en la estimación de la energía de amarre depende de la eficiencia de los métodos cuanto mecánicos en la descripción de las fuerzas intermoleculares, las mismas que tienen relevancia en la estabilización del complejo. Es importante mencionar que las aproximaciones basadas en métodos DFT brindan resultados sobresalientes desde un punto de vista estructural, sin embargo estos métodos fallan en simulaciones de fuerzas débiles como por ejemplo las fuerzas de Van der Waals, las mismas que son indispensables en estudios teóricos enfocados en la adsorción [23, 31]. Estas fuerzas en especial se las conoce como fuerzas de dispersión, las mismas que son generadas a partir de la interacción de la distribución de carga y puede ser descrita a través de métodos de correlación basados en la expansión de la función de onda y que incluyan la dinámica electrónica [32, 33].

## Error por la superposición del Basis Set (BSSE)

Se conoce que los estudios teóricos de interacciones entre adsorbente y adsorbato con conjuntos base finitos centrados en posiciones atómicas (como en el presente estudio) dan lugar a errores de superposición del conjunto base. Este error aparece cuando el conjunto base de cada fragmento del sistema interactúa, provocando el solapamiento de las funciones base del adsorbente y del adsorbato. Como resultado de este error se obtienen siempre energías de amarre sobre - estimadas, las cuales deber ser corregidas. Para poder tratar el BSSE, se usa la corrección de contraposición (counterpoise) de Boys y Bernardi [34]. Esta corrección permite obtener energías de amarre exentas de los errores BSSE. Esta energía de amarre  $BE^{CP}$  del complejo AB compuesta por los fragmentos interactuantes A y B se expresa como se muestra en las Ecuaciones 5 y 6.

$$BE^{CP}(AB) = [E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B)] + [E_{AB}^A(A) + E_{AB}^B(B) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B)] \quad (4)$$

$$BE^{CP}(AB) = \Delta E(AB) + \delta_{AB}^{BSSE} \quad (5)$$

Donde  $E_Y^Z(X)$  es la energía de X con una geometría Y con un basis set Z y  $\delta_{AB}^{BSSE}$  es el término de corrección de contraposición, el cual depende de los parámetros estructurales del complejo.

## Frecuencias anarmónicas

El estiramiento anarmónico del enlace H-H fue calculado considerando al enlace entre los hidrógenos como un oscilador independiente. La energía potencial total fue calculada a siete puntos diferentes ( $\Delta_{H-H} = -0.2, -0.16, -0.06, 0.00, 0.16, 0.24$  y  $0.30$ ), y una curva polinomial de sexto grado usada para ajustar los puntos de energía. Las primeras transiciones vibracionales  $\omega_{01}$  y  $\omega_{02}$  fueron obtenidas resolviendo numéricamente la ecuación de Schrödinger en una sola dimensión, después la constante anarmónica ( $\omega_e x_e$ ) y el estiramiento armónico de H - H ( $\omega_e$ ) fueron calculados usando las ecuaciones 7 y 8.

$$\omega_e x_e = \frac{2\omega_{01} - \omega_{02}}{2} \quad (6)$$

$$\omega_e = \omega_{01} + \omega_e x_e \quad (7)$$

## Corrección de energías de amarre P-ONIOM

Las aproximaciones P-ONIOM han sido propuestas como un esquema general que permite la corrección de las energías de amarre debidas a fuerzas débiles que han sido obtenidas en modelos periódicos mediante métodos DFT. Estas aproximaciones consisten en la división de un sistema periódico en dos partes (descritas a diferentes niveles de teoría): (i) el sistema real y (ii) el sistema modelo. El sistema real es la estructura periódica completa, en cambio el sistema modelo contiene un conjunto de átomos en el cual se encuentra la porción de interés para el análisis de las fuerzas de dispersión. Al momento de crear un sistema modelo se deben añadir átomos de hidrógeno que saturan el modelo en el caso en el que se deban cortar enlaces covalentes. Una consideración adicional es que el sistema modelo es un conjunto de átomos extraído de una estructura periódica en la que los efectos de los dipolos eléctricos no existen, se debe tener cuidado al momento de crear o diseñar dichos conjuntos sin tener irregularidades que den lugar a momentos dipolares artificiales, los cuales afectarán en el cálculo de las energías de amarre causando sobrestimaciones en los resultados [35]. De acuerdo a lo anteriormente explicado se puede decir que la energía de amarre P-ONIOM se obtiene como se muestra en la Ecuación 4:

$$BE_{ONIOM} = BE_{\text{Nivel bajo, Sist real}} + BE_{\text{Nivel alto, Sist modelo}} - BE_{\text{Nivel bajo, Sist modelo}} \quad (8)$$

Donde  $BE_{\text{Nivel bajo, Sist real}}$ ,  $BE_{\text{Nivel alto, Sist modelo}}$  y  $BE_{\text{Nivel bajo, Sist modelo}}$  son energías de amarre para el sistema real analizado con un nivel de teoría bajo y las dos siguientes para el sistema modelo con un nivel de teoría alto y un nivel de teoría bajo, respectivamente. Cabe recalcar que al momento de hablar de niveles de teoría altos esto no necesariamente significa que se use un método más preciso para los cálculos (i.e., CI o MP2),



sino que el nivel de teoría usado puede ser mejorado aumentando la flexibilidad de sus funciones base. Sin embargo se debe aclarar que un nivel de teoría alto puede considerarse como un mejoramiento del basis set combinado con el uso de un método de cálculo más preciso.

### P-ONIOM en el sistema $B_{12}N_{12}$

Se recortó un modelo del sistema, el cual contiene al  $H_2$  y una pequeña porción esférica de radio  $r$  del sistema cristalino, lo cual es la fracción relevante para describir la adsorción. Los cálculos a niveles de teoría mayor sobre el sistema modelo fueron realizados con el programa *Gaussian09*.

El radio máximo  $r$  considerado para recortar el sistema modelo (modelo molecular) a partir del sistema real (modelo cristalino) no sobrepasa los 5.5 Å ya que a esta distancia se considera que el hidrógeno molecular puede interactuar tanto con los átomos de boro y nitrógeno del sistema. Esta distancia se estableció considerando los radios de van der Waals tanto del hidrógeno como del boro y nitrógeno, teniendo para el hidrógeno molecular 2.9 Å, para el boro 1.92 Å y para el nitrógeno 1.55 Å. Con estas distancias se determinó que el radio en que el hidrógeno molecular puede interactuar con el  $B_{12}N_{12}$  es máximo 5.5 Å.

En el presente estudio, se usó el funcional B3LYP y los conjuntos base BSA y BSB como nivel de teoría bajo, mientras que se usaron los niveles de teoría B3LYP/aug-cc-pVDZ, B3LYP/aug-cc-pVTZ, MP2/BSA, MP2/BSB, MP2/aug-cc-pVDZ y MP2/aug-cc-pVTZ como niveles de teoría altos. El motivo por el cual se utilizaron estas diferentes combinaciones de métodos y conjuntos base fue para poder realizar un análisis comparativo de las energías de amarre resultantes y así poder observar el efecto que se obtiene al aumentar el tamaño de la base o al incluir las fuerzas de dispersión con el método MP2 sobre la energía de amarre para el complejo  $B_{12}N_{12} + H_2$ .

## Modelos

### Modelo para superficie [100]

El modelo del plano [100] consta de 18 átomos en total (4 átomos de nitrógeno, 3 átomos de boro, 2 átomos de hidrógeno pertenecientes al  $H_2$  y 9 átomos de hidrógeno como átomos ficticios). Para la elaboración de este modelo se extrajo una porción esférica del cristal con un radio  $r = 4.7$  Å. El modelo obtenido se muestra en la Figura 3.

### Modelo para superficie [110]

En el modelo del plano [110] se tiene 18 átomos, los cuales son 4 átomos de nitrógeno, 4 átomos de boro, 2 átomos de hidrógeno pertenecientes al  $H_2$  y 8 átomos de hidrógeno como átomos ficticios. Para obtener esta cantidad de átomos se extrajo una porción esférica del cristal con un radio  $r = 5.2$  Å. El modelo obtenido se muestra en la Figura 4.

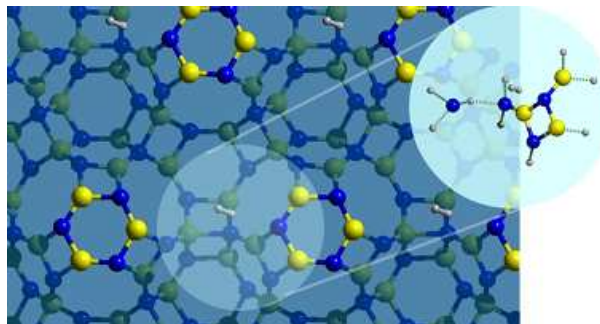


Figura 3: Modelo extraído de la superficie [100]

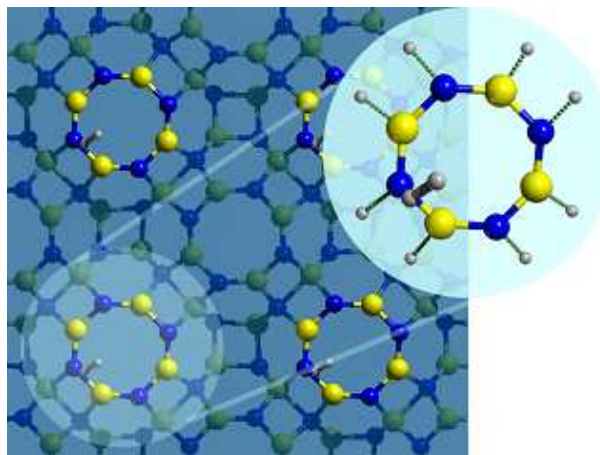


Figura 4: Modelo extraído de la superficie [110]

### Modelo para superficie [112]

Como en los anteriores modelos, para la elaboración de este modelo del plano [112] se extrajo una porción esférica del cristal con un radio  $r = 4$  Å obteniendo un modelo que consta de 12 átomos en total (1 átomo de nitrógeno, 3 átomos de boro, 2 átomos de hidrógeno pertenecientes al  $H_2$  y 6 átomos de hidrógeno como átomos ficticios). El modelo obtenido se muestra en la Figura 5.

## Resultados y discusiones

### Propiedades estructurales

Una vez obtenida la estructura optimizada, a través del programa de visualización Moldraw, se procedió a medir

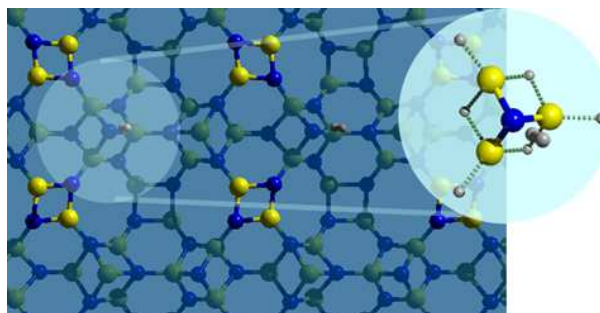


Figura 5: Modelo extraído de la superficie [112]

Tipos de enlace	Distancia medida (Å)	Error relativo comparado con [19]	Error relativo comparado con [20]
B <sub>6-4</sub>	1.6289 ± 0.000699	9.616 %	6.671 %
B <sub>6-6</sub>	1.4800 ± 0.000209	2.707 %	1.231 %
B <sub>4-4</sub>	1.5809 ± 0.000353	0.250 %	-

**Tabla 3:** Distancias promedio para tipos de enlaces de la estructura cristalina optimizada

las distancias B – N de los distintos tipos de enlace presentes en el sistema, señaladas en la Figura 1.

Las distancias promedio medidas para B<sub>6-6</sub>, B<sub>4-4</sub> y B<sub>6-4</sub> en la estructura optimizada se muestran en la Tabla 3. Como muestra la Tabla 3, al comparar las distancias medidas de la optimización realizada con CRYSTAL09 con los datos reportados en [19] y [20], se puede apreciar que existe un error relativo considerable. La causa de esta diferencia se debe a que en los modelos moleculares reportados se considera la optimización únicamente al dímero, mientras que los cálculos de optimización realizados en este estudio se considera al sistema cristalino completo. Se espera también que exista cierto efecto debido a la reducción de la simetría considerando que en el caso de los modelos moleculares con los que se está realizando la comparación existen restricciones en los movimientos atómicos debidos a la alta simetría impuesta.

### Propiedades vibracionales

Se conoce que la red cristalina de un sistema nunca es rígida puesto que los átomos pueden moverse alrededor de sus posiciones de equilibrio dentro de la estructura del material, incluso a una temperatura de 0 K (i.e., fenómeno asociado a lo que se denomina zero-point-energy). Al analizar la dinámica de la red cristalina se puede obtener una idea clara de los principales fenómenos físicos que están relacionados a los efectos termodinámicos, transiciones de fase, propiedades de transporte e interacción de la materia con radiación IR (i.e., espectro vibracional) [36].

El cálculo vibracional de frecuencias se realizó con el programa CRYSTAL09. El método empleado consiste en calcular numéricamente las derivadas de segundo orden de la energía con respecto al desplazamiento atómico, usando gradientes analíticos. Posteriormente, los autovalores son obtenidos mediante la diagonalización de la matrix Hessiana ponderada por la masa en coordenadas cartesianas, los mismos que después son convertidos en frecuencias (cm<sup>-1</sup>) y en vectores propios, es decir, los modos normales [36].

Después de realizar este cálculo, se analizó la matrix Hessiana, la cual indicó que las estructuras optimizadas corresponden en realidad a un mínimo global [37, 38]. Además con los resultados del cálculo de frecuencias, se pudo obtener el espectro vibracional de dicho compuesto el cual se encuentra detallado en la Figura 6, en donde se muestra cómo se comporta el sistema a distintas frecuencias. De acuerdo a la Figura 6, se pudo encontrar que en el sistema B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> existen seis zonas bien definidas en el espectro vibracional que describen el

comportamiento a diferentes frecuencias. En la zona A, en el rango de [1424cm<sup>-1</sup> – 1075cm<sup>-1</sup>], se observa que existe un estiramiento de los enlaces BN<sub>6-6</sub>, en la zona B, [1075cm<sup>-1</sup> – 920cm<sup>-1</sup>], hay un estiramiento de los enlaces BN<sub>4-4</sub>, en cambio para la zona C, [920cm<sup>-1</sup> – 760cm<sup>-1</sup>], existe torsión en los enlaces BN<sub>6-6</sub> y para la zona D, [760cm<sup>-1</sup> – 630cm<sup>-1</sup>], hay un estiramiento de los enlaces BN<sub>6-4</sub>. Además se encontró que en la zona E, [630cm<sup>-1</sup> – 428cm<sup>-1</sup>], existe torsión en los enlaces BN<sub>6-4</sub> y en la zona F, [428cm<sup>-1</sup> – 257cm<sup>-1</sup>], se presentan torsiones en los enlaces BN<sub>4-4</sub>. Las zonas E y F son de particular interés para este estudio ya que contienen modos de baja energía que al ser excitados permiten la distorsión del cristal y el consecuente incremento de tamaño tanto en los túneles como las cavidades del sistema. Este incremento de tamaño en la estructura del B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> resulta interesante ya que esto permitiría que el hidrógeno molecular pueda difundirse de forma adecuada en el material.

### Propiedades electrónicas – Análisis poblacional

De acuerdo a los resultados de población electrónica del sistema B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, se observó que existe una transferencia de carga en los átomos de boro y nitrógeno. Este hecho indica que pese a que las interacciones dominantes en el material son primordialmente covalentes los átomos de boro ceden un electrón al átomo más electronegativo adyacente, es decir al nitrógeno, teniendo como resultado que el número de electrones en la capa de valencia del boro será de 4 mientras que en la capa de valencia del nitrógeno hay 8 electrones.

Según estas observaciones en el análisis poblacional, se decidió realizar un cambio en los conjuntos base de ambos tipos de átomos (i.e., boro y nitrógeno). Este cambio consiste en que se ubicó uno de los electrones de la capa de valencia del boro en la capa de valencia del nitrógeno, lo que resultó en un ahorro en el tiempo de cálculo ya que al realizar este cambio manualmente, CRYSTAL09 invierte menos tiempo en llegar a convergencia en el proceso de cálculos de campo autoconsistente. Una vez realizado dicho cálculo, las cargas del B y N son muy cercanas a -1 y +1, respectivamente.

### Superficies

Como se mencionó anteriormente, en este estudio también se analiza el comportamiento del sistema B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> en un arreglo superficial. Un plano cristalográfico puede ser representado a través de los índices de Miller [hkl]. Cada uno de estos índices denota un plano ortogonal a la dirección del vector (h,k,l) en la base de los vectores de la red recíproca [39].

En este sistema se puede observar (Figura 2) que, de acuerdo a su geometría, únicamente se observan caras cuadradas, hexagonales y octagonales. Al momento que se realizaron varios cortes en el sistema cristalino se obtiene que para exponer las caras cuadradas en la superficie se requiere realizar un corte en el plano [112], para exponer las caras hexagonales el corte es [100] y

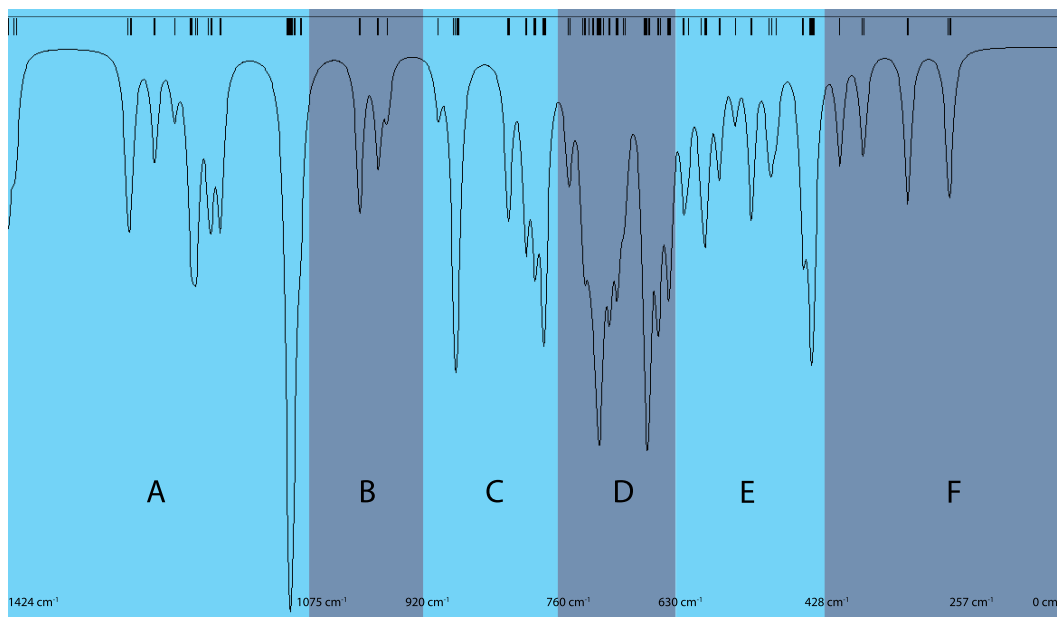


Figura 6: Espectro vibracional del compuesto  $B_{12}N_{12}$  dividido en seis zonas: Zona A – Estiramiento  $BN_{6-6}$ ; Zona B – Estiramiento  $BN_{4-4}$ ; Zona C – Torsión  $BN_{6-6}$ ; Zona D – Estiramiento  $BN_{6-4}$ ; Zona E – Torsión  $BN_{6-4}$ ; Zona F – Torsión  $BN_{4-4}$

finalmente para exponer las caras octagonales el corte es [110].

Después que se identificaron dichos cortes, se procedió a la construcción de las superficies de tal manera que cada una contenga 96 átomos (48 átomos de nitrógeno y 48 átomos de boro) con el objetivo de poder comparar sus energías y determinar la estabilidad relativa. Las energías obtenidas después del proceso de optimización en cada una de las superficies se encuentran detalladas en la Tabla 4. De acuerdo a los datos obtenidos se puede observar que el corte con menor energía es el [100], es decir el que posee caras hexagonales en su superficie.

**Densidad electrónica**

La densidad de carga electrónica del estado base es una observable de mucha importancia. Se conoce que el Hamiltoniano DFT reproduce características esenciales de la densidad como por ejemplo la concentración de carga a lo largo de los enlaces covalentes, la distribución uniforme de los electrones conductores en los metales, la expansión o contracción del núcleo [40].

La densidad representa la probabilidad de encontrar un electrón en varias regiones del espacio [40]. Para sistemas cristalinos, comúnmente se la representa mediante mapas de contorno de varios planos dibujado a través del sistema. Los mapas de densidad electrónica total proveen una representación gráfica de la distribución

Planos	Energías de optimización (u.a.)	$\Delta E$ (kJ/mol)
Hexagonal [100]	-3820.686	0
Octagonal [110]	-3820.559	334.3
Cuadrado [112]	-3820.023	1739.2

Tabla 4: Energías de optimización correspondientes a los diferentes cortes y estabilidad relativa ( $\Delta E$ )

electrónica total. Se realizaron este tipo de mapas para cada uno de los planos seleccionados, los cuales se encuentran detallados en las Figuras 7, 8 y 9. Como se puede observar en la Figura 7, en el mapa de densidad electrónica propio del plano [100] se visualizan los hexágonos superficiales, los cuales presentan una alta población electrónica en su interior, sin embargo en secciones aledañas se observan ciertas cavidades, las cuales son la mitad de una esfera de  $B_{24}N_{24}$ . De igual manera, en la Figura 7 se pueden diferenciar dos tipos de arreglos formados entre tres hexágonos vecinos. En el primer arreglo se tiene la presencia de una esfera completa de  $B_{24}N_{24}$ , mientras que en el segundo arreglo se tiene la mitad de una esfera  $B_{24}N_{24}$ . En cuanto al mapa de densidad electrónica del plano [110] (Figura 8), se pueden observar las caras octagonales en su superficie las cuales presentan una población electrónica menor que en los hexágonos de la Figura 4. Además también existen cavidades con mayor densidad electrónica, las mismas que, en contraste con el anterior caso, son la mitad de una esfera de  $B_{12}N_{12}$ . El plano [112] (Figura 9) se escogió para analizar el caso en el cual los cuadrados se encuentran en la superficie, sin embargo además de los átomos propios de los cuadrados, en este mismo nivel se encontraron otros átomos que corresponden a un plano que corta a las esferas de  $B_{12}N_{12}$ . Como se puede ver en la Figura 9, a los lados de este arreglo se pueden observar cavidades que son esferas incompletas del sistema  $B_{24}N_{24}$ .

**Interacción con  $H_2$  molecular**

Este tipo de nanoestructuras compuestas por boro y nitrógeno son análogas a las que se encuentran compuestas por carbono, pero además ofrecen ventajas adicionales. En particular se esperaría que la naturaleza heteropolar en las láminas de B – N ofrezcan una alta en-



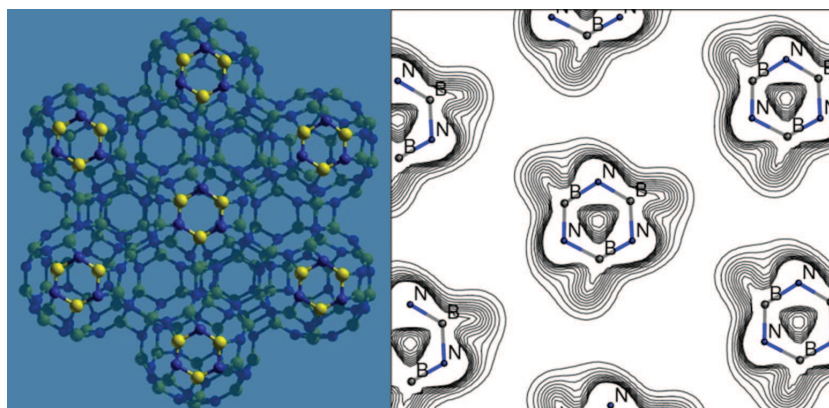


Figura 7: Plano [100] con caras hexagonales en la superficie con su correspondiente mapa de densidad electrónica

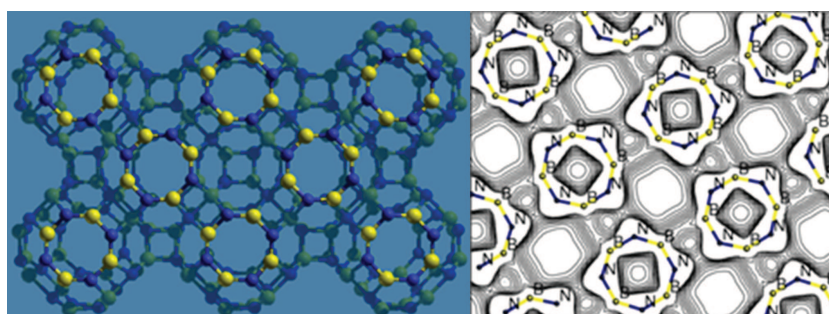


Figura 8: Plano [110] con caras octagonales en la superficie con su correspondiente mapa de densidad electrónica

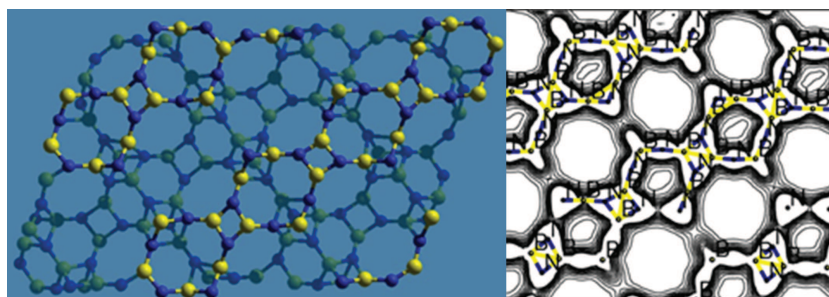


Figura 9: Plano [112] con caras cuadradas en la superficie con su correspondiente mapa de densidad electrónica

ergía de amarre para el hidrógeno comparada con los materiales basados en carbono [41, 42]. Se ha encontrado que experimentalmente los nanotubos de boro y nitrógeno, a presiones de 10MPa y temperatura ambiente, son capaces de almacenar alrededor de 1.8 - 2.6 wt % de hidrógeno y que estos nanotubos colapsados presentan una capacidad de almacenamiento hasta 4.2wt %.

Los cálculos recientes [43, 44] se han enfocado básicamente en moléculas de  $B_{24}N_{24}$  y  $B_{36}N_{36}$  y su capacidad de almacenamiento de hidrógeno, sin embargo no se han reportado estudios en cristales como en el presente estudio en el cual se considera el sistema cristalino  $B_{12}N_{12}$ , cuyas propiedades son diferentes al momento de compararlas con las moléculas antes mencionadas.

Para el estudio de la interacción del hidrógeno molecular con el  $B_{12}N_{12}$  se agrega en el interior del material y sobre sus superficies una molécula de  $H_2$  y se determina su posición de equilibrio mediante un proceso de optimización. En la geometría resultante se obtiene la

energía de amarre asociada a la molécula de hidrógeno para determinar la situación en la que se favorece la adsorción. El hidrógeno molecular incluido en el sistema  $B_{12}N_{12}$  fue descrito con dos conjuntos de funciones base, los cuales se diferencian por el número de Gaussianas utilizadas para encontrar la función de onda. Es importante mencionar que se utilizaron dos conjuntos de funciones base diferentes únicamente para describir el hidrógeno molecular, mientras que a los conjuntos base tanto del nitrógeno como para boro se mantuvieron fijos (Tabla 2). La diferencia entre las bases radica en que el conjunto base A (BSA) se tiene una concentración electrónica alta cercana al núcleo ya que posee un coeficiente en la Gaussiana muy alto (187) con respecto al conjunto base B. Por ello el conjunto base B (BSB) se puede considerar difusa lo cual permite una mejor descripción de las fuerzas de dispersión.



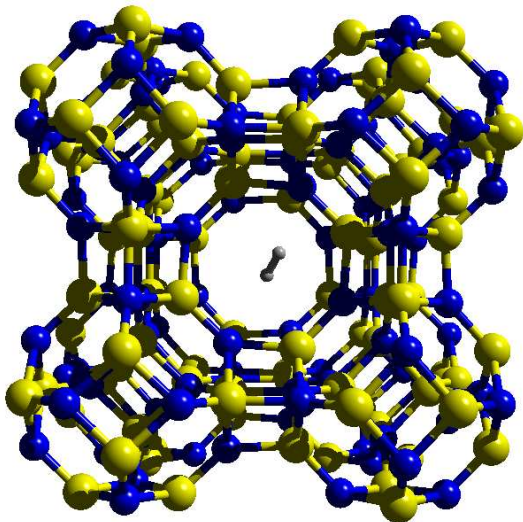


Figura 10: Sistema  $B_{12}N_{12}$  cristalino incluyendo hidrógeno molecular

### Adsorción de $H_2$ en el Sistema Cristalino $B_{12}N_{12}$

Como se mencionó anteriormente en la estructura del  $B_{12}N_{12}$  optimizado, se añadió una molécula de hidrógeno para investigar su interacción con el material. En este nuevo sistema se optimizó únicamente la posición de la molécula huésped, manteniendo fijos átomos del adsorbente. Para este proceso de optimización se emplearon los dos tipos de funciones base (BSA y BSB) y se inició el proceso de optimización ubicando a la molécula de  $H_2$  en una misma posición inicial cerca de una de las caras hexagonales del material. Como resultado, en ambos procesos de optimización se pudo observar que la posición de equilibrio del hidrógeno molecular se encuentra en la parte central de la cavidad del sistema  $B_{24}N_{24}$ , como se puede observar en la Figura 10.

La energía de amarre al realizar los cálculos con el conjunto base BSA es de  $-11.41$  kJ/mol y cuando se realiza el mismo cálculo con el conjunto base BSB se encontró una energía de amarre de  $-0.03$  kJ/mol. Es decir en ambos casos se obtuvo una interacción repulsiva entre el material y la molécula huésped.

### Adsorción de $H_2$ en superficies del $B_{12}N_{12}$

#### Plano [100]

Para este caso se tomó la estructura de [19] optimizada, a la cual se añadió el hidrógeno molecular sobre las caras hexagonales que se encuentran expuestas en la superficie del plano [100]. La posición de equilibrio del  $H_2$  que resultó después del proceso de optimización se muestra en la Figura 11 donde se observa que el  $H_2$  se ubica en una cavidad del  $B_{24}N_{24}$  aledaña a las caras hexagonales superficiales.

De igual forma que en el sistema cristalino  $B_{12}N_{12} + H_2$ , se optimizó el modelo con los dos tipos de conjuntos base. La energía de amarre al realizar los cálculos con el conjunto base BSA es de  $3.4$  kJ/mol y cuando se realiza el mismo cálculo pero con el conjunto base BSB

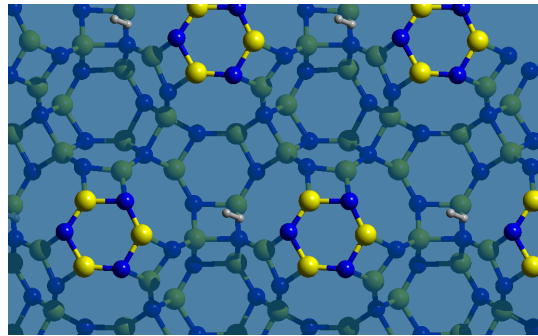


Figura 11: Vista superior del plano [100] con  $H_2$  en su posición final (conjunto BSA)

se encontró una energía de amarre de  $4.9$  kJ/mol las cuales se encuentran en el rango de energías obtenidas para el  $H_2$  adsorbido en sitios Bronsted de zeolitas con bajo contenido de aluminio [45].

Después de haber realizado la corrección BSSE se obtuvo para el conjunto base A una energía de amarre de  $-0.59$  kJ/mol y para el conjunto base B se obtuvo  $-0.3$  kJ/mol resultando interacciones repulsivas nuevamente.

#### Plano [110]

En este plano, la posición inicial del hidrógeno molecular fue sobre el centro de las caras octagonales expuestas en la superficie del plano [110] del sistema. La posición final del  $H_2$  después de la optimización parcial se encontró sobre las caras octagonales pero ya no en la parte central, sino hacia uno de los vértices de los octágonos, como se puede observar en la Figura 12.

De igual forma que en el caso de los planos, la optimización se llevó a cabo con los dos tipos de conjuntos base. La energía de amarre al realizar los cálculos con el conjunto base BSA es de  $0.1$  kJ/mol y cuando se realiza el mismo cálculo pero con el conjunto base BSB se encontró una energía de amarre de  $5.1$  kJ/mol.

Después de la corrección BSSE se obtuvieron las siguientes energías de amarre; para el conjunto base A se obtuvo una energía de amarre de  $-0.3$  kJ/mol y para el conjunto base B se obtuvo  $-0.5$  kJ/mol.

#### Plano [112]

Para el análisis de este plano se procedió como en los anteriores. El  $H_2$  fue colocado sobre las caras cuadradas expuestas en la superficie del plano [112] del sistema. La posición final del  $H_2$  después de la optimización en este caso fue sobre uno de los vértices de la cavidad del  $B_{24}N_{24}$ , como se puede observar en la Figura 13.

La optimización se llevó a cabo con los dos tipos de conjuntos base. La energía de amarre al realizar los cálculos con el conjunto base BSA es de  $14.5$  kJ/mol y cuando se realiza el mismo cálculo pero con el conjunto base BSB se encontró una energía de amarre de  $18.2$  kJ/mol.

Después de la corrección BSSE se obtuvieron las siguientes energías de amarre; para el conjunto base A se

obtuvo una energía de amarre de 2.2 kJ/mol y para el conjunto base B se obtuvo 3.4 kJ/mol cercanas a los valores obtenidos para absorción de  $H_2$  en zeolitas con alta baja relación Si/Al intercambiadas con litio [46]. Un resumen de las energías de amarre para las tres superficies analizadas se puede revisar en la Tabla 5 y además se puede observar las distancias entre el hidrógeno molecular y las superficies respectivas de los planos [100], [110] y [112], las cuales fueron calculadas entre el átomo de boro o nitrógeno de la superficie y el átomo de hidrógeno más cercano perteneciente a la molécula  $H_2$ . La menor distancia se la puede encontrar con la superficie [112], lo cual sugiere que se tendrá la mayor energía de amarre con el hidrógeno molecular y por lo tanto presentará una mejor interacción  $H_2$  – superficie.

### Cálculos P-ONIOM

Los resultados de cálculos P-ONIOM se ajustan mejor a la realidad en cuanto a las energías de amarre existentes entre el sistema y el hidrógeno molecular ya que permite incluir de una manera aproximada los efectos de la correlación electrónica en la descripción del proceso de adsorción. En la Tabla 6 se puede observar las energías de amarre con corrección BSSE para cada combinación de nivel de teoría y conjunto base analizados para los diferentes modelos elaborados. Con los datos obtenidos de la Tabla 6, se calculó las energías de amarre usando el método P-ONIOM las cuales están reportadas en la Tabla 7.

### Cálculos de frecuencias anarmónicas en el complejo $B_{12}N_{12} - H_2$

Los cambios anarmónicos de frecuencia del enlace H – H debido a sus interacciones con los sitios catiónicos se encuentran reportados en la Tabla 8, en donde se puede observar un corrimiento hacia el rojo, es decir que la adsorción de la sustancia se desplaza a longitudes de onda más grandes o de menor frecuencia, en cada uno de los casos, y en especial en el caso del corte [112]

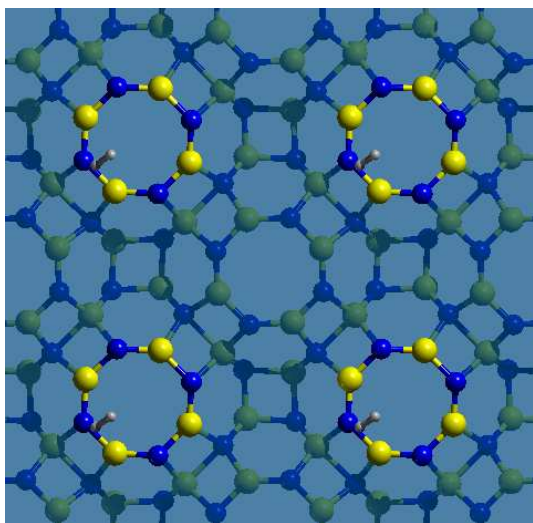


Figura 12: Vista superior del plano [110] con  $H_2$  en su posición final (conjunto BSA)

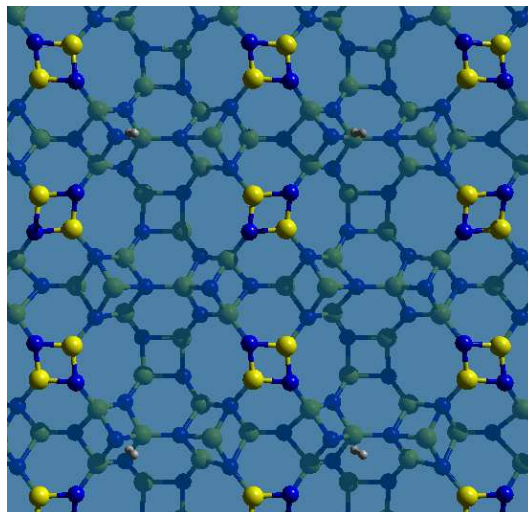


Figura 13: Vista superior del plano [112] con  $H_2$  en su posición final (conjunto BSA)

donde se tiene una diferencia de  $238.3 \text{ cm}^{-1}$  analizado con el conjunto de funciones base B. Esto tiene relación entre las energías de amarre calculadas en la Tabla 8 con los cambios de frecuencia, donde el ejemplo más sobresaliente es en el corte [112], en comparación a los demás cortes, éste es el que presenta mayor energía de amarre de 4.99 kJ/mol a nivel MP2/aug-cc-pVTZ, lo que coincide con el mayor cambio de frecuencia anarmónica.

### Conclusiones

Fueron estudiadas teóricamente las interacciones del hidrógeno molecular con el sistema cristalino  $B_{12}N_{12}$  con un enfoque periódico a través del programa CRYSTAL09. Estos cálculos fueron llevados a cabo usando funcional B3LYP junto a conjunto de funciones base de diferente flexibilidad. En cuanto al análisis de los aspectos estructurales y energéticos de las moléculas adsorbidas de hidrógeno molecular sobre las caras de las superficies seleccionadas ([100], [110], [112]). Los cálculos fueron refinados utilizando el nivel de teoría MP2 en modelos seleccionados para la aplicación del método de corrección P-ONIOM.

Como un paso preliminar al estudio de las aplicaciones potenciales del cristal  $B_{12}N_{12}$ , se ha logrado describir de forma teórica utilizando cálculos DFT las propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de este material. De acuerdo a los resultados estructurales se puede observar que tanto los enlaces B-N como los ángulos B-N-B se encuentran en el rango de los valores típicos para estos átomos. Además a través del análisis de la matriz Hessiana de la geometría optimizada se muestra que la estructura representa un mínimo global en la superficie de energía potencial.

Mediante la inspección de los modos normales calculados para el  $B_{12}N_{12}$ , se identificaron seis zonas bien definidas en el espectro vibracional de este material, los cuales afectan a los enlaces de los diferentes anillos.

Superficies	BE <sup>c</sup> -BSA	BE <sup>c</sup> -BSB	Dist. de interacción	
	(kJ/mol)	(kJ/mol)	H <sub>2</sub> - Superficie (BSA) (Å)	H <sub>2</sub> - Superficie (BSB) (Å)
[100]	-0.59	-0.02	2.76	2.82
[110]	-0.29	-0.52	3.99	2.99
[112]	2.17	3.44	2.41	2.48

Tabla 5: Energías de amarre libres de BSSE y distancias de interacción para la interacción del H<sub>2</sub> con los planos [100], [110], [112]

Modelos	BE <sup>c</sup> -BSA (kJ/mol)			BE <sup>c</sup> -BSB (kJ/mol)		
	[100]	[110]	[112]	[100]	[110]	[112]
<b>Conjuntos base</b>						
B3LYP/Crystal09	-1.07	-0.21	0.51	-0.68	-1.26	1.05
B3LYP/aug-cc-pVDZ	-1.66	-0.37	-0.76	-1.38	-1.85	-0.08
B3LYP/aug-cc-pVTZ	-1.63	-0.31	-0.49	-1.34	-1.86	0.16
MP2/Crystal09	-0.16	0.39	0.25	0.97	1.11	2.13
MP2/aug-cc-pVDZ	1.06	1.04	1.11	1.17	1.62	1.84
MP2/aug-cc-pVTZ	1.46	1.10	2.01	1.53	2.05	2.60

Tabla 6: Energías de amarre con corrección BSSE de los modelos elaborados analizados con las diferentes combinaciones de niveles de teoría y conjuntos base

Modelos	BE <sup>c</sup> P-ONIOM-BSA (kJ/mol)			BE <sup>c</sup> P-ONIOM-BSB (kJ/mol)		
	[100]	[110]	[112]	[100]	[110]	[112]
<b>Niveles altos</b>						
B3LYP/aug-cc-pVDZ	-1.18	-0.44	0.90	-0.71	-1.11	2.31
B3LYP/aug-cc-pVTZ	-1.15	-0.38	1.17	-0.68	-1.12	2.55
MP2/Crystal09	0.32	0.32	1.91	1.64	1.85	4.52
MP2/aug-cc-pVDZ	1.54	0.97	2.79	1.83	2.36	4.23
MP2/aug-cc-pVTZ	1.94	1.03	3.67	2.19	2.79	4.99

Tabla 7: Energías de amarre con corrección BSSE de los modelos elaborados analizados con las diferentes combinaciones de niveles de teoría y conjuntos base

	Frecuencia	Δω
	Anarmónica ω (cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )
H molecular	4235.3	-
Superficie [100] (BSA)	4208.8	-26.5
Superficie [110] (BSA)	4231.4	-3.9
Superficie [112] (BSA)	4063.2	-172.1
Superficie [100] (BSB)	4137.1	-98.2
Superficie [110] (BSB)	4147.5	-87.8
Superficie [112] (BSB)	3997.0	-238.3

Tabla 8: Frecuencias anarmónicas del hidrógeno molecular de los sistemas en estudio

Estos anillos pueden contraerse, estirarse y doblarse lo cual ayudan a que una molécula huésped pueda a través estos anillos y así logre llegar a su lugar de anclaje.

En cuanto a los cálculos de densidad electrónica, se pudo observar que en el sistema existen zonas o cavidades en las cuales se pueden almacenar moléculas huéspedes. Estas zonas son las esferas formadas por el B<sub>24</sub>N<sub>24</sub> las cuales poseen una densidad electrónica propicia para el alojamiento del hidrógeno molecular.

Se estudiaron tres superficies en los planos [100], [110] y [112] que corresponden a las caras hexagonales, octagonales y cuadradas, respectivamente. Se encontró que el plano con más probabilidad de formarse es el [100] debido a que presenta la menor energía de formación. Además se pudieron evidenciar sitios o cavidades capaces de anclar al hidrógeno molecular. Sin embargo, después de analizar los datos obtenidos de las energías

de amarre corregidas entre el sistema y el H<sub>2</sub>, reportados en las Tablas 6 y 7, se puede concluir que la superficie [112] es la que presenta el mejor ambiente de adsorción para H<sub>2</sub>. Además estos resultados concuerdan con el análisis anarmónico realizado puesto que este plano es el que presenta mayor corrimiento hacia el rojo. Cabe recalcar que si bien la superficie [112] presenta una gran afinidad con el hidrógeno molecular, está así mismo es el plano más inestable, lo cual es un factor adicional que beneficia a la adsorción del H<sub>2</sub>.

### Referencias

[1] Botas, J.; Calles, J.; Dufour, J. 2005. "La Economía Del Hidrógeno - Una Visión Global sobre la Revolución Energética del Siglo XXI". *Revista de la Asociación Española de Científicos*, 9.

[2] Cox, P.; Betts, R.; Jones, C.; Spall, S. 2000. "Acclera-

- tion of Global Warming Due to Carbon-Cycle Feedbacks in a Coupled Climate Model". *Nature*, 408:184 – 187.
- [3] Tans, P.; Fung, I.; Takahashi, T. 1990. "Observational Constraints on the Global Atmospheric CO<sub>2</sub> Budget". *Science*, 247:1431 – 1438.
- [4] Fyfe, D. 2011. "Oil Market Report". *IEA*, 1.
- [5] UNICS. 2007. "Global Warming Solutions". *Union of Concerned Scientists*, 1.
- [6] BP. 2011. "Statistical Review of World Energy Full Report". *B. Dudley*, 1.
- [7] Boden, T.; Marland, G.; Andres, R. 2009. "Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO<sub>2</sub> Emissions". *Carbon Dioxide Information Analysis Center*, 1.
- [8] Dunn, S. 2002. "Hydrogen futures: toward a sustainable energy system". *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(3):235 – 264.
- [9] Bossel, U.; Eliasson, B. 2006. "Energy and the Hydrogen Economy". *ABB Switzerland Ltd. Corporate Research: Switzerland*, 1.
- [10] Brown, T. 2004. "Química: la ciencia central". *Pearson Educación*, 1.
- [11] DOE. 2009. "Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles". *Office of Energy Efficiency and Renewable Energy and The FreedomCAR and Fuel Partnership*, 1.
- [12] DOE. 2011. "Hydrogen Program". *Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program*, 1.
- [13] Gaps, R. 2006. "Hydrogen - Production and Storage". *Hydrogen Implementing Agreement*, 1.
- [14] Essentials, I. 2007. "Hydrogen Production & Distribution". *IEA*.
- [15] van der Berg, A.; Otero, C. 2008. "Materials for Hydrogen Storage: Current Research Trends and Perspectives". *Chem. Commun.*, 1:668 – 681.
- [16] Jacobser, N. 2009. "Nanotechnology". *Chemistry Central Journal*, 12:245 – 248.
- [17] Maubert, M.; Soto, L.; León, A.; Flores, J. 2008. "Nanotubos de Carbono - La era de la nanotecnología". *Área de Química de Materiales - Universidad Autónoma Metropolitana*, 1.
- [18] Whitesides, G. 2005. "Nanoscience, Nanotechnology, and Chemistry". *Nanoscience and chemistry*, 2(1):172–179.
- [19] Matxain, J.; Eriksson, L.; Mercero, J.; Lopez, X.; Piris, M.; Ugalde, J. 2007. "New Solids Based on B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Fullerenes". *J. Phys. Chem.*, 111:13354 – 13360.
- [20] Oku, T.; Nishiwaki, A.; Narita, I. 2004. "Formation and Atomic Structure of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Nanocage Clusters Studied by Mass Spectrometry and Cluster Calculation". *Science and Technology of Advanced Materials*, 5(6):635 – 638.
- [21] Schlegel, H. 1982. "Optimization of equilibrium geometries and transition structures". *J. Comp. Chem.*, 3:214 – 218.
- [22] Civalleri, B. 2001. "Hartree - fock geometry optimization of periodic systems with the crystal code". *Chem. Phys. Lett.*, 348:131 – 138.
- [23] Torres, F. 2007. "Quantum Mechanical Study of Hydrogen Storage in Microporous Materials". *Dipartimento di Chimica IFM2007, Università degli Studi di Torino*, 1.
- [24] Becke, A. 1993. "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange". *J. Chem. Phys.*, 98:5648 – 5652.
- [25] Koch, W.; Holthausen, M. 2001. "A Chemist's Guide to Density Functional Theory". *Wiley - VCH*, 1.
- [26] Ugliengo, P.; Busco, C.; Civalleri, B. 2005. "Carbon monoxide adsorption on alkali and proton - exchanged chabazite: An ab initio periodic study using the CRYSTAL code". *Mol. Phys.*, 103:2559 – 2571.
- [27] Islam, M.; Bredow, T.; Minot, C. 2006. "Comparison of trigonal B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structures with high and low space-group symmetry". *Chem. Phys. Lett.*, 418:565 – 568.
- [28] Dovesi, R. 1990. "Ab initio approach to molecular crystals: a periodic Hartree-Fock study of crystalline urea". *J. Chem. Phys.*, 92:7402 – 7411.
- [29] Gatti, C.; Saunders, V.; Roetti, C. 1994. "Crystal-field effects on the topological properties of the electron-density in molecular-crystals - the case of urea". *J. Chem. Phys.*, 101:10686 – 10696.
- [30] Dovesi, R. 1983. "Hartree - Fock study of lithium hydride with the use of polarizable basis set". *Phys. Rev. B*, 29:3591 – 3600.
- [31] Tonigold, K.; Groß, A. 2010. "Adsorption of small aromatic molecules on the (111) surfaces of noble metals: A density functional theory study with semiempirical corrections for dispersion effects". *Journal of Chemical Physics*, 132:1 – 10.
- [32] Ortman, F.; Bechstedt, F. 2006. "Semiempirical van der Waals correction to the density functional description of solids and molecular structures". *Phys. Rev. B*, 73:1 – 10.
- [33] Silvestrelli, P. 2008. "Van der Waals interactions in DFT made easy by Wannier functions". *Dipartimento di Fisica "G. Galilei Università di Padova*.
- [34] Boys, S.; Bernardi, F. 2002. "The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors". *Molecular Physics*, 100:65 – 73.
- [35] Roggero, I.; Civalleri, B.; Ugliengo, P. 2001. "Modeling physisorption with the ONIOM method: the case of NH<sub>3</sub> at the isolated hydroxyl group of the silica surface". *Chemical Physics Letters*, 341:625 – 632.
- [36] Dovesi, R. 2009. "CRYSTAL09". *User's Manual*, 1.



- [37] Hamad, S.; Catlow, R.; Matxain, J.; Ugalde, J. 2005. "Structure and Properties of ZnS Nanoclusters". *J. Phys. Chem.*, 109:2703 – 2709.
- [38] Narita, I.; Nishiwaki, A.; Oku, T. 2004. "Formation and Atomic Structure of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Nanocage Clusters Studied by Mass Spectrometry and Cluster Calculation". *ScienceDirect*, 5(6):635 – 638.
- [39] Ashcroft, N.; Mermin, N. 1976. "Solid state physics". *Saunders College*, 1.
- [40] Eisberg, R.; Resnick, R. 1992. "Física Cuántica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos y Partículas". *Turtleback Books*, 1.
- [41] Tang, C. 2002. "Multiwalled Boron Nitride Nanotubes: Growth, Properties, and Applications". *J. Am. Chem. Soc.*, 124:1450.
- [42] Ma, R. 2002. "Hydrogen Uptake in Boron Nitride Nanotubes at Room Temperature". *J. Am. Chem. Soc.*, 124: 7672 – 7673.
- [43] Oku, T.; Nishiwaki, A.; Narita, I. 2004. "Formation and atomic structures of B<sub>n</sub>N<sub>n</sub> (n=24-60) clusters studied by mass spectrometry, high-resolution electron microscopy and molecular orbital calculations". *Physica B*, 351:184.
- [44] Koi, N. 2005. "Formation and Atomic Structure of Boron Nitride Nanotubes with Cup-Stacked and Fe Nanowire encapsulated Structures". *Diamond Relat. Mater.*, 14:1190.
- [45] Torres, F. 2006. "An Ab Initio Periodic Study of Acidic Chabazite as a Candidate for Dihydrogen Storage". *J. Phys. Chem. B*, 110:10467 – 10474.
- [46] Civalleri, B. 2008. "Ab Initio investigation of the interaction of H<sub>2</sub> with lithium exchanged low-silica chabazites". *Journal of Physics*, 117:012012.