



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 20 Août 1955 Skikda  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés

N° d'ordre: D012125012D

**THÈSE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme  
Doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle En  
Génie des Procédés  
Option: Génie Chimique

**Étude de l'élimination des polluants toxiques de  
l'environnement par des matériaux  
bidimensionnels: Approche Théorique**

Présentée Par: Meriem TAIER  
Soutenue le 17/04/2024

Devant la commission d'examen:

ZOUAOUI Emna	Pr	Président	Université 20 Aout 1955-Skikda
ALLAL Hamza	MCA	Rapporteur	Université Salah boubnaider Constantine 3
BOUSBA Salim	MCA	Co-Encadrant	Université Salah boubnaider Constantine 3
FERKOUS Hana	MCA	Examineur	Université 20 Aout 1955-Skikda
BENOSMANE Ali	MCA	Examineur	Université Larbi Ben M'hidi Oum El -Boughi

## *Remerciements*

Je tiens à remercier le bon Dieu de m'avoir accordé toute la patience, le courage, la volonté et la motivation qui m'ont permis de mener à bien ce travail jusqu'à sa fin.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes chers encadrants Dr. ALLAL hamza et Dr. BOUSBA salim pour son suivi et pour leurs orientations éclairées, leurs conseils précieux et leur soutien constant tout au long de ce travail

. Je remercie très spécialement et chaleureusement Madame ZOUAOUI Emna, professeur à l'Université 20 Août 1955 de Skikda d'avoir accepté de présider mon jury de thèse, et pour l'ouverture du concours de doctorat, qui m'a offert une opportunité précieuse d'intégrer le domaine de la recherche scientifique, merci infiniment pour cette chance

. Je remercie également Messieurs Dr.BENOSMANE Ali et madame Dr.FERKOUS Hana d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse et d'évaluer ce travail.

Je tiens à remercier aussi tous les enseignants de la Faculté de technologie et du département de Génie des procédés et, qui ont contribué de loin ou de près à ma formation de doctorat au sein de l'université de Skikda.

## *Dédicace*

Je souhaite dédier ce travail à mes chers parents, Hocine et Dalila, dont l'amour, le soutien inconditionnel et les sacrifices ont été les piliers de mon parcours académique. Leur confiance en moi et leurs encouragements m'ont permis de poursuivre mes rêves et de surmonter les défis.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à mes chers frères Alaeddine, Mohamed rafik et Amine et ma sœur Amira pour leur soutien, leur affection et leur compréhension, qui ont eu un impact significatif sur mon parcours.

A mon mari Mohamed qui me soutien et me encourage toujours

Enfin, je dédie ce travail à ma précieuse fille Eline pour sa joie et son sourire qui ont illuminé mes journées et m'ont donné la force de continuer.

# Table des matières

Table des matières	III
Liste des Figures	V
Liste des Tableaux	VII
Liste des Abréviations	VIII
Introduction générale	IX
<b><u>Chapitre I</u> Etat de l'art</b>	1
I.1. Généralités .....	2
I.2. Sources de contaminants environnementaux .....	2
I.3. Classement des Polluants .....	4
I.3.a. Polluants organiques .....	4
I.3.b. Polluants inorganiques .....	4
I.4. Procédés et méthodes d'élimination des polluants .....	7
I.4.1. Élimination de la pollution de l'eau .....	7
I.4.2. Élimination de la pollution des sols .....	7
a) Méthodes physiques .....	7
b) Méthodes chimiques .....	8
I.5. Adsorption .....	10
I.5.1. Types d'adsorption .....	12
a. Adsorption physique .....	12
b. Adsorption chimique .....	13
I.5.2. Mécanisme d'adsorption .....	14
I.6. Matériaux adsorbants .....	14
I.7. Nanomatériaux bidimensionnels (2D) .....	17
I.8. Borophène (Un nouveau cousin du graphène) .....	22
I.8.1. La structure de la nano-feuille de Borophène B <sub>36</sub> .....	25
I.9. La molécule de Bromoacétone .....	27
I.10. Descripteurs chimiques de réactivité et de régiosélectivité dérivés de la DFT conceptuelle .....	28
I.11. Conclusion .....	32
I.12. Références .....	33
<b><u>Chapitre II</u> Étude computationnelle par DFT de l'adsorption de la molécule de bromoacétone (BCT) sur la nano-feuille de borophène B<sub>36</sub></b>	38
II.1. Introduction .....	39
II.2. Détails et moyens des calculs .....	39
II.3. La molécule de Bromoacétone "BCT" .....	42
II.3.1. Géométries optimisées "BCT" .....	42
II.3.2. Descripteurs globaux "BCT" .....	45
II.3.3. Orbitales moléculaires frontières "BCT" .....	47

II.3.4. Potentiels électrostatiques moléculaires (MEP) "BCT"	48
II.3.5. Fukui functions "BCT"	49
II.4. La nano-feuille de Borophène "B <sub>36</sub> "	50
II.4.1. Géométries optimisées "B <sub>36</sub> "	50
II.4.2. Descripteurs globaux "B <sub>36</sub> "	51
II.4.3. Orbitales moléculaires frontières "B <sub>36</sub> "	53
II.4.4. Potentiels électrostatiques moléculaires (MEP) "B <sub>36</sub> "	54
II.4.5. Fukui functions "B <sub>36</sub> "	55
II.5. Adsorption d'une seule molécule de BCT sur le borophène B <sub>36</sub>	57
II.6. Ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations of adsorption	65
II.7. Adsorption de plusieurs molécules de BCT sur la nano-feuille B <sub>36</sub>	67
II.7. Conclusion	72
II.8. Références	73

**Chapitre III Étude computationnelle par DFT de l'adsorption de H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sur la nano-feuille de borophène B<sub>36</sub> pure et dopée par Ti** 77

III.1. Introduction	78
III.2. Molécules de H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> et NH <sub>3</sub>	78
III.2.1. Géométries optimisées "H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> et NH <sub>3</sub> "	79
III.2.2. Descripteurs globaux "H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> et NH <sub>3</sub> "	80
III.2.3. Orbitales moléculaires frontières "H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> et NH <sub>3</sub> "	83
III.2.2. Descripteurs globaux "H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> et NH <sub>3</sub> "	83
III.3. Adsorption sur le borophène B <sub>36</sub> pure	85
III.3.1. Géométries optimisées	85
III.3.2. Descripteurs globaux	87
III.3.3. Orbitales moléculaires frontières	90
III.4. La nano-feuille de borophène B <sub>36</sub> dopée par Ti	92
III.4.1. Géométries optimisées "B <sub>36</sub> -Ti"	93
III.4.2. Descripteurs globaux "B <sub>36</sub> -Ti"	94
III.4.3. Orbitales moléculaires frontières "B <sub>36</sub> -Ti"	95
III.5. Adsorption sur le borophène B <sub>36</sub> dopée par Ti	96
III.5.1. Géométries optimisées	96
III.5.2. Descripteurs globaux	98
III.5.3. Orbitales moléculaires frontières	99
III.6. Conclusion	101
III.7. Références	103
Conclusion générale	104
Annexe. I	106
Annexe. II	111
Résumé	124

## Liste des Figures

- Fig. I.1.** Sources de contaminants environnementaux.
- Fig. I.2.** Catégories de polluants organiques et inorganiques.
- Fig. I.3.** Différentes méthodes de traitement utilisées pour éliminer les polluants nocifs de l'eau polluée [3].
- Fig. I.4.** Schéma de principe d'une coagulation–floculation, décantation.
- Fig. I.5.** Schéma de principe d'une résine échangeuses d'ions.
- Fig. I.6.** Différents procédés d'oxydation avancée.
- Fig. I.7.** Procédé de l'oxydation chimique.
- Fig. I.8.** Mécanisme d'adsorption physique et chimique sur la surface.
- Fig. I.9.** Structure de Zéolithe.
- Fig. I.10.** Fragment représentatif de la structure du biochar.
- Fig. I.11.** Structure du LiTFSI en interaction avec le polymère (obtenue à partir des calculs DFT).
- Fig. I.12.** Nanomatériaux bidimensionnels.
- Fig. I.13.** Différents types de précurseurs massifs de matériaux 2D. a) Structure de graphite massif, dont la couche est reliée par la force de van der Waals. b) Structure du bore massif, dont les unités structurales sont combinées par des liaisons compliquées. c) Historique du développement du borophène dans les modèles théoriques.
- Fig. I.14.** Nombre d'articles avec les mots-clés « cristal de bore 2D » recherchés dans le Web of Science, Clarivate, en 2019.
- Fig. I.15.** Quelques structures typiques des amas de bore.
- Fig. I.16.** Quelques structures typiques des amas de bore.
- Fig. I.17.** Études de l'adsorption de substances toxiques sur le borophène B<sub>36</sub>.
- Fig. I.18.** Structure et nomenclature de la molécule de Bromoacétone.
- Fig. I.19.** Produits dérivés de l'énergie et fonctions de réponse dans l'ensemble canonique.
- 
- Fig. II.1.** Structure optimisée de la molécule BCT
- Fig. II.2.** Distribution des densités des orbitales moléculaires frontalières (HOMO et LUMO) de la molécule de BCT.
- Fig. II.3.** Cartes du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de la molécule BCT.
- Fig. II.4.** Les cartes d'isosurface de Fukui (attaques électrophiles  $f^-$  (gauche) et nucléophiles  $f^+$  (droite)), associées aux valeurs les plus élevées des indices de Fukui calculés  $f^-$  et  $f^+$  (center) de la molécule de BCT.
- Fig. II.5.** Structure géométrique optimisée de la nano-feuille B<sub>36</sub> calculée au niveau B3LYP/def2-TZVPP. (A) Vue latérale ; (B), (C) vues de dessus ; (B) : Longueurs de liaison (Å) et (C) : Angles de liaison (°).
- Fig. II.6.** Distribution des densités des orbitales moléculaires frontalières (HOMO et LUMO) de la borophène B<sub>36</sub>.
- Fig. II.7.** Cartes du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de la borophène B<sub>36</sub>.
- Fig. II.8.** Les cartes d'isosurface de Fukui (attaques électrophiles  $f^-$  (gauche) et nucléophiles  $f^+$  (droite)), associées aux valeurs les plus élevées des indices de Fukui calculés  $f^-$  et  $f^+$  (center) de la borophène B<sub>36</sub>.
- Fig. II.9.** Géométries optimisées des trois complexes les plus stables: (a) BCT@B<sub>36</sub> bord, (b) BCT@B<sub>36</sub> concave, and (c) BCT@B<sub>36</sub> convexe.

**Fig. II.10.** Distributions des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) des trois complexes les plus stables; (a) BCT@B<sub>36</sub> bord, (b) BCT@B<sub>36</sub> concave, and (c) BCT@B<sub>36</sub> convexe.

**Fig. II.11.** L'analyse du gradient de densité réduit des interactions non covalentes (NCI-RDG) des trois complexes les plus stables; (a) BCT@B<sub>36</sub> bord, (b) BCT@B<sub>36</sub> concave, and (c) BCT@B<sub>36</sub> convexe.

**Fig. II.12.** Cartes de différence de densité de charge (CDD) des trois complexes les plus stables: (a) BCT@B<sub>36</sub> bord, (b) BCT@B<sub>36</sub> concave, and (c) BCT@B<sub>36</sub> convexe.

**Fig. II.13.** La densité d'état (DOS) des trois complexes les plus stables: (a) BCT@B<sub>36</sub> bord, (b) BCT@B<sub>36</sub> concave, and (c) BCT@B<sub>36</sub> convexe.

**Fig. II.14.** RMSD de l'énergie potentielle à 300 K et 400 K : (a) BCT@B<sub>36</sub> concave, and (b) BCT@B<sub>36</sub> convexe.

**Fig. II.15.** Structures géométriques optimisées pour les complexes étudiés avec deux (2 BCT) et trois (3 BCT) molécules de BCT adsorbées.

**Fig. II.16.** Structures géométriques optimisées pour les complexes étudiés avec quatre (4 BCT), cinq (5 BCT) et six (6 BCT) molécules de BCT adsorbées.

**Fig. III.1.** Molécules étudiées : H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>.

**Fig. III.2.** Géométries optimisées "H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>"

**Fig. III.3.** Distribution des densités des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) de H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>.

**Fig. III.4.** Configurations d'adsorption les plus stables des molécules H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sur la surface de nano-feuille B<sub>36</sub> non dopée.

**Fig. III.5.** Orbitales frontières (HOMO et LUMO) configurations d'adsorption les plus stables des molécules H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sur la surface de nano-feuille B<sub>36</sub> non dopée.

**Fig. III.6.** Géométries optimisées de sur la surface de nano-feuille B<sub>36</sub> dopée par l'atome du Ti.

**Fig. III.7.** Orbitales frontières (HOMO et LUMO) de la surface de la nano-feuille B<sub>36</sub> dopée par Ti (B<sub>36</sub>-Ti)

**Fig. III.8.** Géométries d'adsorption H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>, sur la surface de la nano-feuille B<sub>36</sub> dopée au Ti.

**Fig. III.9.** Orbitales des complexes H<sub>2</sub>S@B<sub>36</sub>Ti, SO<sub>2</sub>@B<sub>36</sub>Ti, CO<sub>2</sub>@B<sub>36</sub>Ti et NH<sub>3</sub>@B<sub>36</sub>Ti

## Liste des Tableaux

**Tableau I. 1** Principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption.

**Tableau II.1.** Longueurs des liaisons, angles et angles dièdres de la structure moléculaire de la BCT. Optimisées au niveau B3LYP/def2-TZVPP.

**Tableau II.2.** Descripteurs de réactivité de la molécule du bromoacétone (BCT).

**Tableau II.3.** Fonctions de Fukui condensées ( $f_k^+$ ,  $f_k^-$ ), électrophilie locale ( $\omega_k^+$ ,  $\omega_k^-$ ) et douceur locale ( $\delta_k^+$ ,  $\delta_k^-$ ) de la molécule de bromoacétone (BCT).

**Tableau II.4.** Descripteurs de réactivité de la molécule du borophène B<sub>36</sub>

**Tableau II.5.** Fonctions de Fukui condensées ( $f_k^+$ ,  $f_k^-$ ), électrophilie locale ( $\omega_k^+$ ,  $\omega_k^-$ ) et douceur locale ( $\delta_k^+$ ,  $\delta_k^-$ ) de la molécule de la borophène B<sub>36</sub>.

**Tableau II.6.** Descripteurs des trois complexes les plus stables BCT@B<sub>36</sub> bord, (b) BCT@B<sub>36</sub> concave, and (c) BCT@B<sub>36</sub> convexe.

**Tableau II.7.** Énergies d'adsorption de plusieurs molécules de BCT sur la nano-feuille B<sub>36</sub>.

**Tableau III.1.** Descripteurs de réactivité des molécules de H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>

**Tableau III.2.** Descripteurs de réactivité des complexes H<sub>2</sub>S@B<sub>36</sub>, SO<sub>2</sub>@B<sub>36</sub>, CO<sub>2</sub>@B<sub>36</sub> et NH<sub>3</sub>@B<sub>36</sub> (configurations du bord)

**Tableau III.3.** Descripteurs de réactivité des complexes H<sub>2</sub>S@B<sub>36</sub>, SO<sub>2</sub>@B<sub>36</sub>, CO<sub>2</sub>@B<sub>36</sub> et NH<sub>3</sub>@B<sub>36</sub> (configurations latérales convexes)

**Tableau III.4.** Énergie d'adsorption des molécules de H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sur le convexe B<sub>36</sub> pure (kcal/mol).

**Tableau III.5.** Descripteurs de réactivité de la surface de la nano-feuille B<sub>36</sub> dopée par Ti (B<sub>36</sub>-Ti)

**Tableau III.6.** Énergie d'adsorption des molécules de H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sur le convexe B<sub>36</sub> dopé au Ti (kcal/mol).

**Tableau III.7.** Descripteurs de réactivité des complexes H<sub>2</sub>S@B<sub>36</sub>Ti, SO<sub>2</sub>@B<sub>36</sub>Ti, CO<sub>2</sub>@B<sub>36</sub>Ti et NH<sub>3</sub>@B<sub>36</sub>Ti

## Liste des Abréviations

**DFT** (Théorie de la Fonction de Densité)  
**NCI** (interactions non covalentes)  
**NPA** (analyse de la population naturelle)  
**BCT** Bromoacétone  
**B<sub>36</sub>** Borophene B<sub>36</sub>  
**HOMO** La plus haute orbitale moléculaire occupée  
**LUMO** La plus basse orbitale non occupée  
**RDG** Réduction du gradient de densité non covalente  
**MEP** Potentiel électrostatique moléculaire  
**DOS** La densité de l'État « Density of state »  
**CDD** Différence de charge de densité  
**AIMD** Simulations de dynamique moléculaire ab initio

### Symboles et notations

**I** Potentiel d'ionisation  
**A** Affinité électronique  
 $\Delta E_{\text{gap}}$  Énergie de gap  
 $\mu$  Moment dipolaire  
 $\langle \alpha \rangle$  Polarisabilité  
**TE** Énergie totale  
 $\chi$  Électronégativité  
 $\pi$  Potentiel chimique électronique  
 $\eta$  Dureté chimiques  
 $\sigma$  Mollesse chimiques  
 $\omega$  Électrophilicité globale  
 $\omega^-$  Pouvoir d'électro-donation  
 $\omega^+$  Pouvoir d'électro-acceptation  
 $\Delta\omega^\pm$  Électrophilicité nette  
 $\Delta E_{\text{back-d}}$  Indice de back-donation électronique  
 $f_k^+$  Fonction de Fukui (Attaque nucléophile)  
 $f_k^-$  Fonction de Fukui (Attaque électrophile)  
 $\sigma_k^+$  Mollesse nucléophile locale  
 $\sigma_k^-$  Mollesse électrophile locale

# Introduction Générale

La pollution environnementale, causée par les émissions de substances toxiques, représente l'un des principaux défis des sociétés modernes. Ces polluants, issus des activités industrielles, agricoles et urbaines, ont des effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine. Parmi eux, les molécules toxiques se distinguent par leur complexité chimique et leur dangerosité, nécessitant des solutions efficaces et durables pour atténuer leurs impacts.

Dans ce cadre, l'utilisation de matériaux bidimensionnels (2D) émerge comme une approche prometteuse pour l'adsorption des polluants. Ces matériaux, tels que le graphène, le borophène et les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs), se caractérisent par une surface spécifique élevée et des propriétés physico-chimiques exceptionnelles. Ces caractéristiques permettent une interaction efficace avec les molécules toxiques, facilitant ainsi leurs propriétés.

Parmi ces matériaux, le borophène se distingue par ses propriétés électroniques, mécaniques et d'adsorption remarquables. Composé d'une couche atomique de bore, il présente une structure cristalline adaptable, lui conférant des propriétés telles que la supraconductivité, une capacité de stockage d'énergie élevée et une efficacité en tant qu'adsorbant pour diverses substances.

Des études récentes ont mis en lumière son potentiel pour des applications variées, notamment dans l'électronique flexible, les technologies énergétiques, ainsi que l'adsorption de gaz tels que l'hydrogène et le dioxyde de carbone. Grâce à ses capacités d'adsorption et de transport électronique efficaces, le borophène pourrait jouer un rôle clé dans le développement de batteries avancées, d'appareils électroniques, et dans la capture et le stockage de gaz pour des applications environnementales.

La compréhension des mécanismes d'adsorption sur ces matériaux repose sur les avancées de la chimie théorique. En utilisant des outils comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), il est possible de modéliser avec précision les interactions entre les polluants et les surfaces nanométriques de ces matériaux. Ces modèles théoriques fournissent des informations cruciales sur les énergies d'adsorption et les mécanismes d'interaction, permettant ainsi d'optimiser la conception et la sélection des matériaux 2D les plus performants pour la capture et le traitement des polluants.

L'objectif de l'étude est d'explorer comment les matériaux bidimensionnels tels que  $B_{36}$  peuvent éliminer les polluants toxiques de l'environnement par adsorption et les utiliser comme capteurs de substances nocives. En utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'étude vise à modéliser et prédire les interactions entre les polluants et la surface du matériau, afin d'analyser l'efficacité de l'adsorption, d'évaluer les mécanismes sous-jacents et d'optimiser les conditions pour améliorer à la fois la purification environnementale et la détection des substances toxiques.

Cette thèse est organisée en trois chapitres.

Le premier chapitre explore les recherches bibliographiques sur les contaminants environnementaux, en détaillant les méthodes d'élimination comme l'adsorption et en mettant en avant les nanomatériaux 2D tels que le borophène. Il introduit également les descripteurs quantiques issus de la DFT conceptuelle.

Le deuxième chapitre se concentre sur une étude computationnelle des nano-feuilles de  $B_{36}$  borophène pour la détection de la bromoacétone (BCT), démontrant que ces nano-feuilles adsorbent efficacement la BCT grâce à des mécanismes de chimisorption et d'interactions de van der Waals, et confirmant leur stabilité thermique à haute température par dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD).

Le troisième chapitre analyse en profondeur les interactions entre ces nano-feuilles  $B_{36}$  et divers gaz tels que  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$  et  $NH_3$ . En utilisant la DFT, nous examinons d'abord les propriétés chimiques des molécules isolées à l'aide de descripteurs quantiques. Nous analysons ensuite l'impact des différentes orientations géométriques sur l'adsorption des molécules sur la surface du borophène  $B_{36}$ . Nous étudions également les effets du dopage au titane (Ti) sur les nano-feuilles, qui modifie les énergies d'adsorption et améliore la réactivité chimique. Le dopage optimise l'efficacité des nano-feuilles en augmentant leur capacité à interagir avec les molécules polluantes, révélant des variations significatives dans les longueurs de liaison et les forces d'interaction.

Cette thèse se termine par une conclusion qui résume les principaux résultats obtenus.

## **Chapitre I**

# **Etat de l'art**

## I.1. Généralités

Les contaminants environnementaux sont des substances nocives introduites dans l'environnement, qui affectent les écosystèmes, la santé humaine et la qualité de l'air, de l'eau et du sol. Leur mesure fait appel à des techniques analytiques avancées telles que la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse (GC-MS) et les moniteurs d'aérosols en temps réel pour détecter et quantifier les polluants.

La détection des polluants est essentielle pour préserver l'environnement et la santé publique. Une détection précoce et précise permet d'intervenir à temps et d'empêcher les contaminants d'atteindre des niveaux nocifs. Elle aide à identifier les sources de pollution, ce qui permet de cibler les efforts d'assainissement et d'élaborer des politiques. En outre, la détection des polluants favorise la conformité avec les réglementations environnementales, en veillant à ce que les industries respectent les normes d'émission.

## I.2. Sources de contaminants environnementaux

Les contaminants environnementaux peuvent provenir [1] de diverses sources et avoir un impact sur la qualité de l'air, de l'eau et du sol.

**a) Installations industrielles et commerciales:** Les usines rejettent souvent des polluants dans l'environnement par le biais des émissions et des déchets.

**b) Déversements d'hydrocarbures et de produits chimiques:** Les déversements accidentels peuvent contaminer de vastes zones, affectant à la fois le sol et l'eau.

**c) Sources diffuses:** Il s'agit notamment des eaux de ruissellement provenant des routes, des parkings et des égouts pluviaux, qui peuvent transporter des polluants dans les masses d'eau.

**d) Stations d'épuration des eaux usées et réseaux d'égouts:** Ces installations peuvent parfois rejeter des déchets non traités ou insuffisamment traités dans l'environnement.

**e) Activités agricoles:** L'utilisation de pesticides, d'engrais et de déchets animaux peut entraîner une contamination du sol et de l'eau.

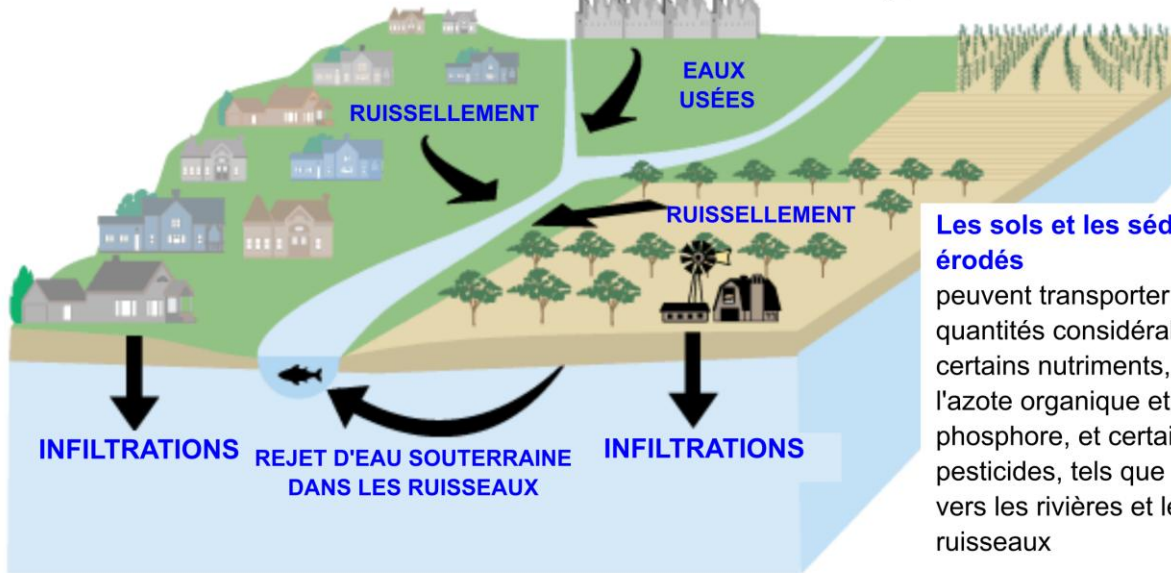
**f) Transports:** Les émissions des véhicules contribuent de manière significative à la pollution de l'air.

### La contamination ponctuelle

peut être attribuée à des points de rejet spécifiques provenant d'usines et de stations d'épuration des eaux usées ou d'égouts unitaires

### La pollution de l'air

s'étend à travers le paysage et est souvent négligée en tant que source majeure de pollution diffuse. Les nutriments et les pesticides en suspension dans l'air peuvent être transportés loin de leur zone d'origine.



### Sources de pollutions



### Polluants émergents



Fig. I.1. Sources de contaminants environnementaux [12].

**g) Sources naturelles:** Les éruptions volcaniques, les incendies de forêt et d'autres événements naturels peuvent également introduire des contaminants dans l'environnement<sup>4</sup>.

**h) pollution microbiologique:** La pollution microbiologique, également connue sous le nom de contamination microbienne, implique la présence de micro-organismes nuisibles dans l'environnement.

### **I.3. Classement des Polluants**

Les polluants sont souvent classés en deux catégories [2], organique et inorganique, en fonction de leur composition chimique.

#### **I.3.a. Polluants organiques**

Il s'agit de composés qui contiennent du carbone et qui proviennent généralement d'organismes vivants. Les sources les plus courantes sont les suivantes :

- Pesticides et herbicides: Utilisés dans l'agriculture pour lutter contre les parasites et les mauvaises herbes.
- Produits chimiques industriels: Tels que les polychlorobiphényles (PCB) et les dioxines.
- Produits pétroliers: Déversements et fuites d'huile provenant de véhicules et de machines.
- Produits pharmaceutiques et de soins personnels: Médicaments et produits chimiques contenus dans les savons, les shampooings et les cosmétiques.
- Déchets d'organismes vivants: Comprend les eaux usées et les déchets animaux.

#### **I.3.b. Polluants inorganiques**

Il s'agit de composés qui ne contiennent pas de liaisons carbone-hydrogène. Les sources les plus courantes sont les suivantes

- Métaux lourds: Comme le plomb, le mercure, le cadmium et l'arsenic, souvent issus de processus industriels et de l'exploitation minière.
- Nitrates et phosphates: Ils proviennent du ruissellement agricole et des engrais.
- Sels: Ils proviennent du déglacage des routes et des procédés industriels.
- Acides et bases: Provenant des rejets industriels et des pluies acides.
- Matières particulaires: Poussière, suie et autres particules fines provenant des processus de combustion.

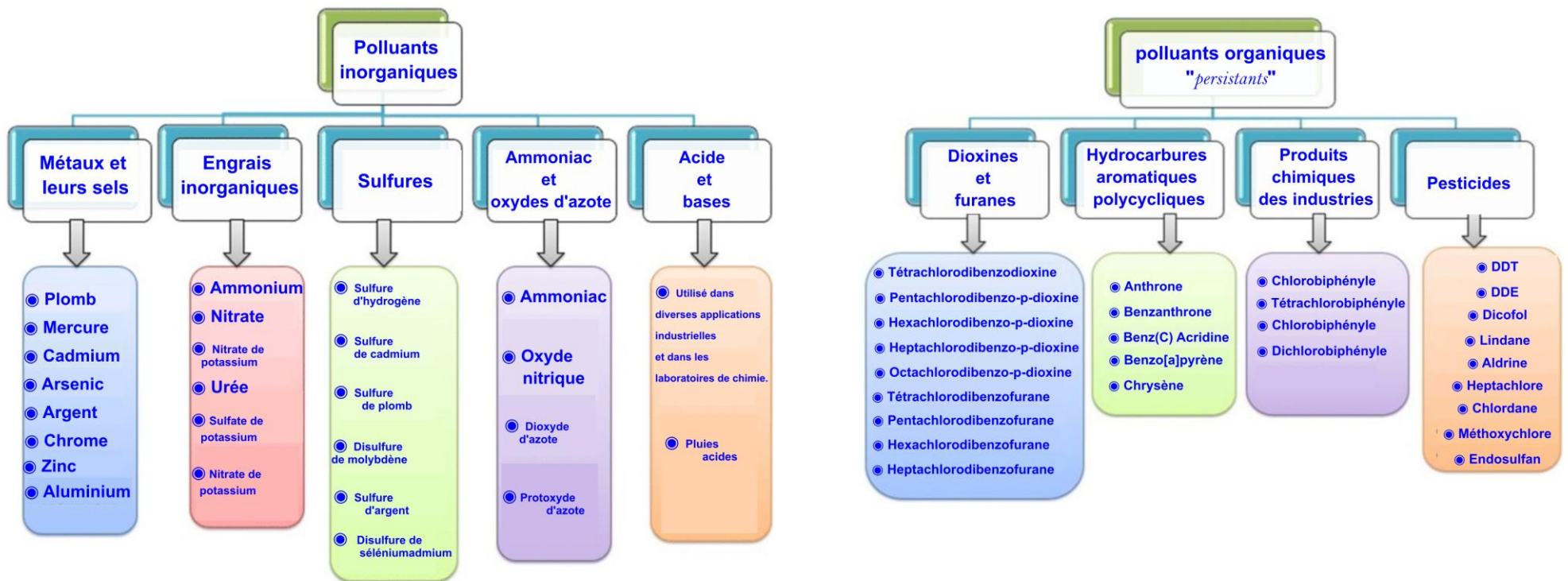
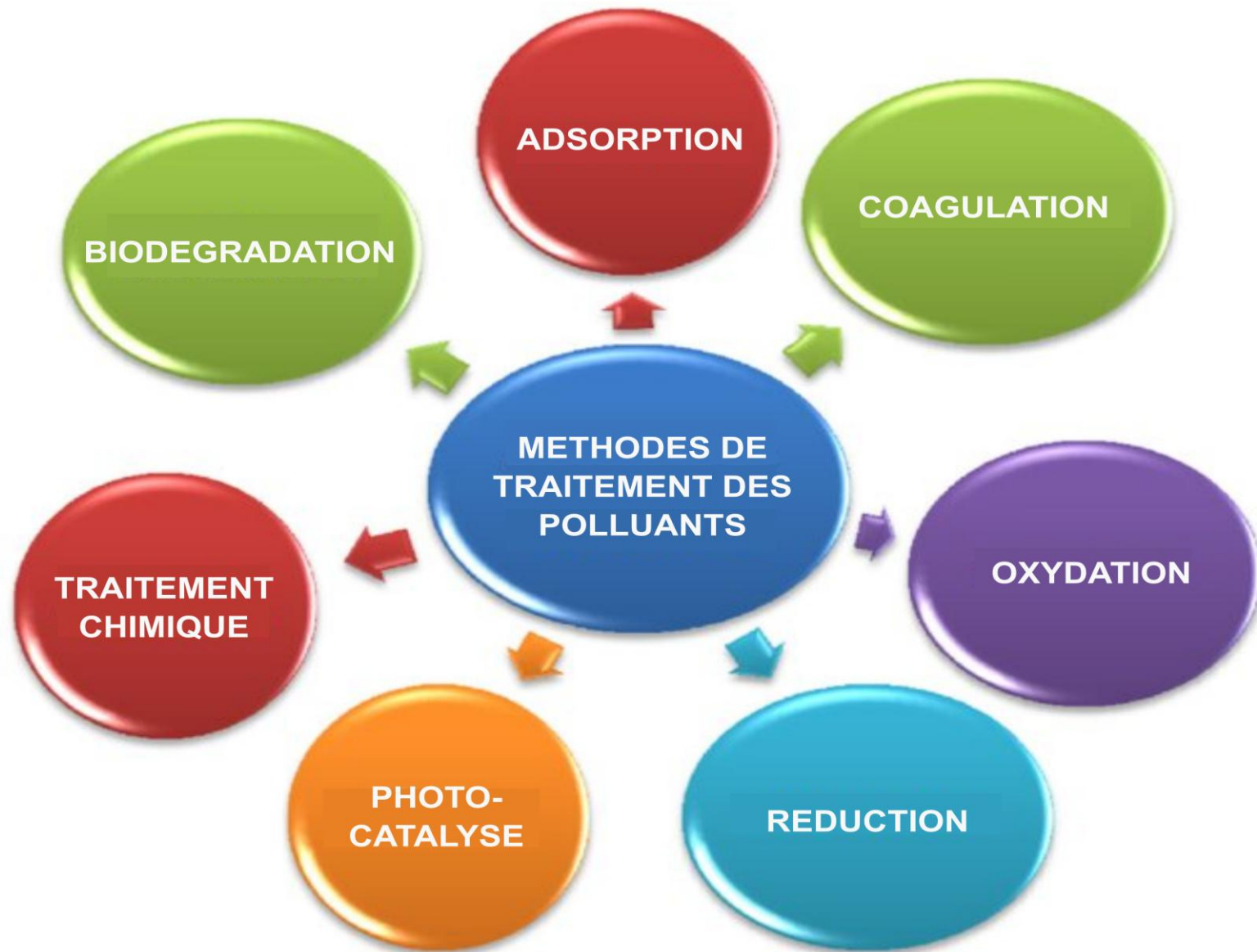


Fig. I.2. Catégories de polluants organiques et inorganiques [2].



**Fig. I.3.** Différentes méthodes de traitement utilisées pour éliminer les polluants nocifs de l'eau polluée [3].

## **I.4. Procédés et méthodes d'élimination des polluants**

Il existe plusieurs procédures et méthodes pour éliminer les polluants de l'environnement, chacune étant adaptée à des types spécifiques de contaminants et de milieux environnementaux (air, eau, sol) [4].

### **I.4.1. Élimination de la pollution de l'eau**

#### **a) Méthodes physiques:**

- Filtration: Élimination des particules de l'eau à l'aide de barrières physiques.
- Sédimentation: Permettre aux particules de se déposer au fond d'un récipient.
- Technologie des membranes: Utilisation de membranes pour séparer les contaminants de l'eau.

#### **b) Méthodes biologiques:**

- Bioremédiation: Utilisation de micro-organismes pour décomposer les polluants.
- Zones humides construites: Utilisation de plantes et de micro-organismes pour traiter les eaux usées de manière naturelle.

### **I.4.2. Élimination de la pollution des sols**

#### **a) Méthodes physiques:**

- Excavation: Enlever le sol contaminé et le remplacer par un sol propre.
- Lavage des sols: Utilisation d'eau ou de solvants pour éliminer les contaminants du sol.

## b) Méthodes chimiques:

- Dégradation chimique: Utilisation de produits chimiques pour décomposer les polluants en substances moins nocives.
- Stabilisation et solidification: Ajout de matériaux au sol contaminé pour immobiliser les polluants.
- Coagulation et floculation: Ajout de produits chimiques à l'eau pour former des particules plus grosses qui peuvent être facilement éliminées.

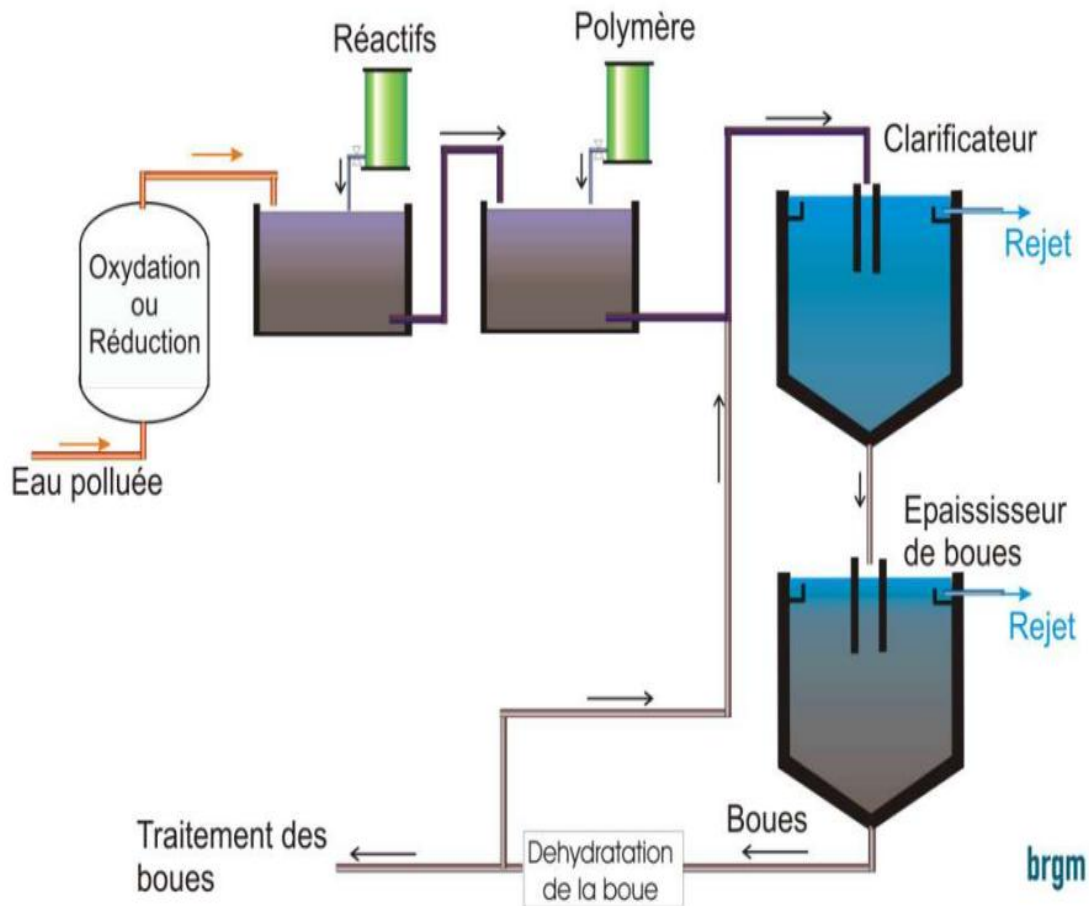


Fig. I.4. Schéma de principe d'une coagulation-floculation, décantation [5].

Cette méthode génère toutefois des quantités significatives de boues en fin de processus, nécessitant des investissements supplémentaires pour leur traitement et valorisation. Il s'agit donc d'un procédé physique visant à éliminer tout ou partie des polluants présents dans les effluents, notamment les particules inertes ou vivantes, les fractions floculables des matières organiques, certains métaux lourds, ainsi que les micropolluants liés aux métaux lourds et les macromolécules colloïdales [6,7].

Le sulfate d'alumine  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ , l'aluminate de sodium  $[\text{NaAlO}_2]$ , le chlorure d'aluminium  $[\text{AlCl}_3]$ , le chlorure ferrique  $[\text{FeCl}_3]$ , le sulfate ferrique  $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]$ , le ferreux  $[\text{FeSO}_4]$ , le sulfate de cuivre  $[\text{CuSO}_4]$ , et les polyélectrolytes sont les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules et former un floc.

- **Procédé d'échange d'ions**

Les résines échangeuses d'ions sont des polymères organiques tridimensionnels, insolubles dans l'eau. Elles sont généralement constituées de copolymères de styrène et de divinylbenzène (DVB) ou d'acide méthacrylique. Leurs groupements fonctionnels, ionisés ou ionisables, peuvent échanger leurs ions associés avec ceux d'une solution externe [8,9].

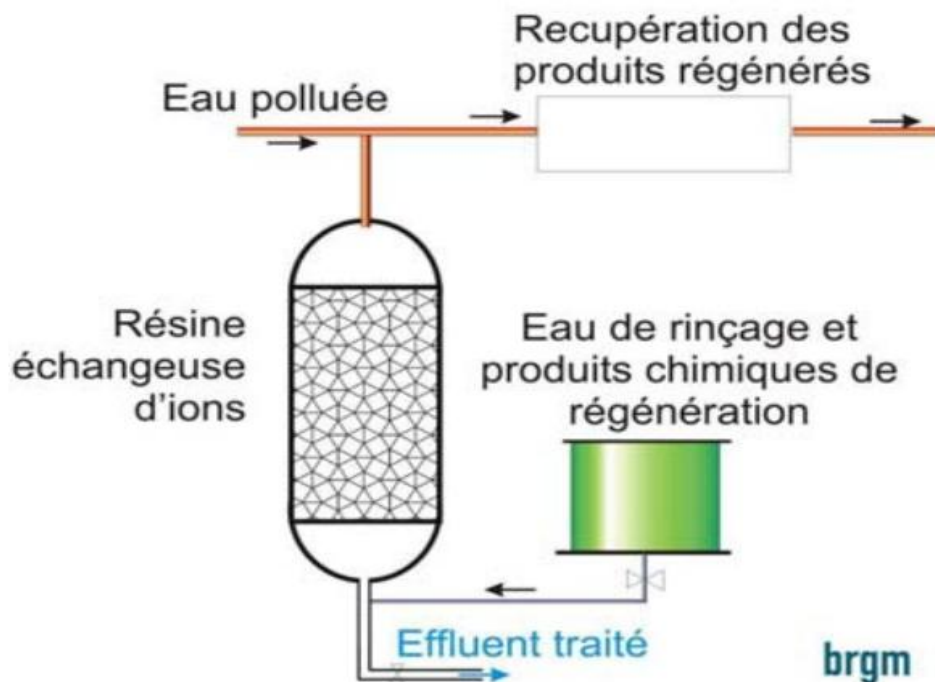


Fig. I.5. Schéma de principe d'une résine échangeuses d'ions [10].

Deux types de résines sont classés en fonction de la nature des groupements fonctionnels qui sont fixés sur le squelette polymérique :

- Les résines cationiques (ou échangeuses de cations) faiblement ou fortement acides qui fixent les cations. Dans ce cas, le groupement fonctionnel est de type anionique.
- Les résines anioniques (ou échangeuses d'anions) faiblement ou fortement basiques qui fixent les anions. Dans ce cas, le groupement fonctionnel est de type cationique [11].

## I.5. Adsorption

Il est possible d'utiliser ces techniques soit en tant que méthode de prétraitement oxydatif qui entraîne la formation de composés facilement biodégradables, soit en tant que méthode de traitement tertiaire pour éliminer ou minéraliser complètement les polluants résiduels [13]. Le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques, à des concentrations élevées, est souvent utilisé par l'oxydation chimique, car les autres méthodes ne peuvent pas les traiter ou les transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques [14].

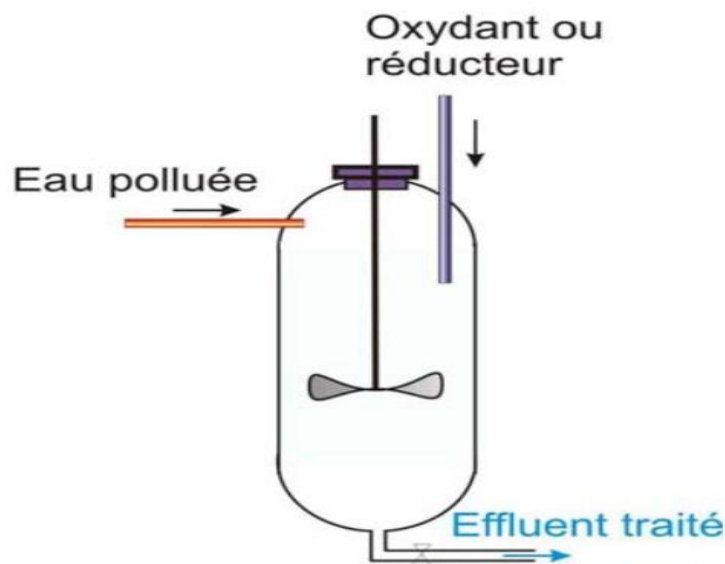


Fig. I.7. Procédé de l'oxydation chimique [15].

- Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont :
- L'ozone  $O_3$  est le plus utilisé avec un pouvoir oxydant élevé.
- Le chlore est réservé à la désinfection de l'eau potable avant sa distribution.

- Le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène de l'air (oxydation en voie humide).
- Les oxydants plus spécifiques sont parfois utilisés parmi lesquels on peut citer le permanganate et le ferrate.

Ces procédés présentent certains inconvénients qui freinent leur emploi dans l'industrie, comme un coût élevé, mais aussi, pour certains, une minéralisation assez faible due au pouvoir d'oxydation faible [16].

Lorsque les molécules d'un fluide (adsorbat) entrent en contact avec une phase solide (adsorbant), elles se fixent à la surface du solide, entraînant la formation d'une phase plus dense appelée phase adsorbée. Selon la nature de ces interactions, l'adsorption peut être classée en physisorption ou chimisorption. La chimisorption, caractérisée par des potentiels d'interaction élevés, génère des chaleurs d'adsorption comparables aux énergies des liaisons chimiques. En revanche, la physisorption, également appelée adsorption physique, est réversible et se produit à des températures plus basses.

Lors de l'adsorption, il est évident que la variation d'entropie de l'adsorbat est négative car la phase adsorbée (plus dense) est plus organisée. que la phase gaz du fait de la perte d'au moins un degré de liberté de translation [17].

### I.5.1. Types d'adsorption

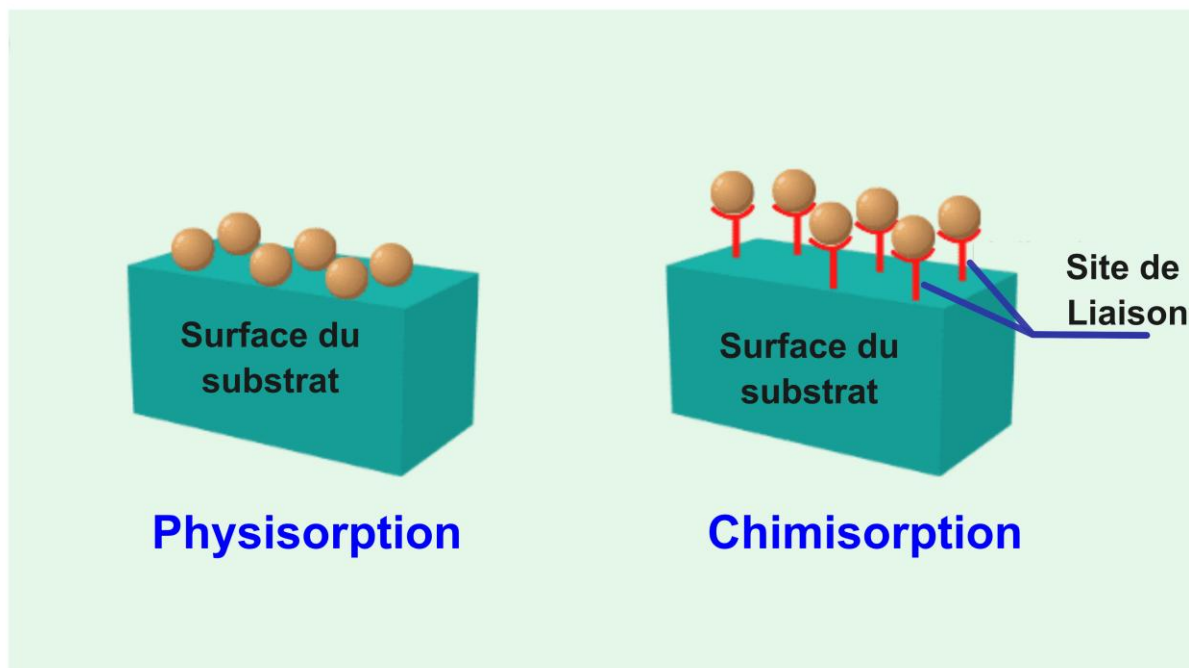


Fig. I.8. Mécanisme d'adsorption physique et chimique sur la surface [18].

### a. Adsorption physique

L'adsorption physique (*Physisorption*) résulte d'interactions de type Van der Waals entre les molécules et la surface, incluant les forces de dispersion de London, les interactions dipôle-dipôle ou dipôle-dipôle induit. Les espèces adsorbées conservent les molécules d'eau qui leur sont associées. Ce type d'adsorption permet le dépôt de plusieurs couches d'atomes ou de molécules, notamment à l'interface solide-gaz. En général, l'adsorption physique est facilement réversible.

**Tableau I 1** Principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption [19].

Propriétés	Adsorption chimique	Adsorption physique
Liaison	Liaisons fortes, chimique ionique, covalente	Liaisons faibles, physique van der waals
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vu énergétique	Plus ou moins homogène
Chaleur d'adsorption	De 100 à1000 KJ/mol	Ne dépasse pas 50KJ/mol
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il ya diffusion dans les micropores
Désorption	Dfficile	Facile
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Température du processus	Plus élevée	Relativement basse
Formation de couche	Monocouche	Monocouche ou multicouche possible
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température
Energie d'activation	Activation nécessaire	Adsorption rapide sans activation

## b. Adsorption chimique

L'adsorption chimique (*Chimisorption*) se produit lorsque les molécules se lient à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Cette forme d'adsorption est souvent moins réversible et se limite généralement à une seule couche mono-moléculaire. Les liaisons formées sont spécifiques et ne peuvent se produire qu'entre des éléments ayant une configuration électronique compatible [20].

### I.5.2. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est généralement influencé par plusieurs forces physico-chimiques présentes à l'interface solide-liquide.

- a) **Les forces de van der Waals** : une attraction dipôle-dipôle qui se produit entre les atomes ou les molécules en raison de perturbations électriques de faible intensité. Ce type d'attraction joue un rôle crucial dans l'adsorption des espèces organiques.
- b) **Les forces coulombiennes**: des forces électrostatiques qui se manifestent entre une surface chargée et une espèce de charge opposée. La charge de surface peut résulter d'une substitution isomorphe ou d'une protonation/déprotonation des groupes fonctionnels de surface sous l'effet du pH. Ces forces sont principalement impliquées dans l'adsorption des ions inorganiques et des molécules organiques ionisées.
- c) **Liaisons hydrogène**: des liaisons intermoléculaires se formant entre un atome d'hydrogène et un atome électronégatif (comme O, F, S, Cl).
- d) **Interactions hydrophobes**: ces interactions concernent les molécules non polaires. La nature exacte de l'adsorption par ce type d'interaction reste incertaine. Certains chercheurs suggèrent que les molécules apolaires occupent les sites hydrophobes de la surface sans entrer en compétition avec les molécules d'eau, tandis que d'autres pensent qu'il s'agit simplement d'une partition. Les composés apolaires tendent à migrer de la phase aqueuse vers les sites hydrophobes de la surface des adsorbants [21].

## I.6. Matériaux adsorbants

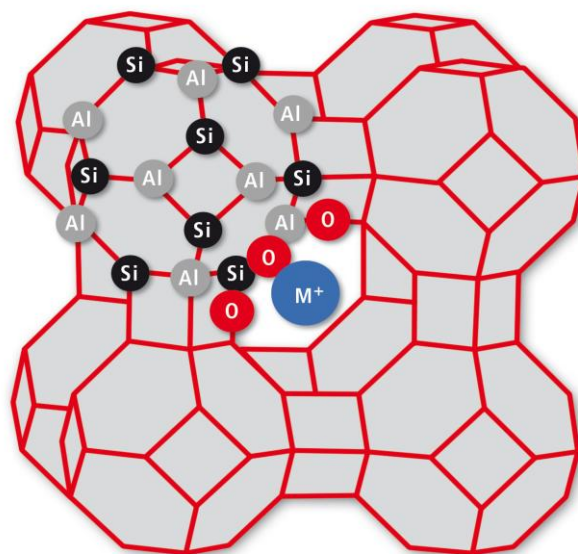
Les matériaux adsorbants jouent un rôle crucial dans la purification des eaux usées industrielles en raison de leur capacité à éliminer divers polluants dangereux. L'adsorption est une méthode largement utilisée pour sa simplicité et son coût relativement faible. Ce processus consiste à fixer des substances nocives telles que les antibiotiques, les colorants, les métaux lourds, les pesticides, les huiles, et les composés organiques volatils sur des matériaux spécifiques.

### I.6. a. Carbone activé:

Le carbone activé est un matériau très prisé dans les procédés de purification et de filtration, en raison de sa grande surface spécifique, atteignant jusqu'à 1500 m<sup>2</sup>/g. Sa porosité élevée permet une adsorption efficace des composés organiques tels que les solvants, les pesticides, et les métaux lourds comme le mercure et le plomb. Il est couramment utilisé dans le traitement de l'eau, l'assainissement de l'air, et la décoloration des liquides [22].

### I.6. b. Zéolithes:

Les zéolithes sont des minéraux microporeux aux propriétés d'échange d'ions et d'adsorption remarquables. Leur structure cristalline, composée d'aluminosilicates, permet la capture sélective de métaux lourds (plomb, cadmium), d'ions ammonium, et de substances radioactives comme le césium. Utilisées dans l'industrie chimique et la dépollution, elles jouent un rôle crucial dans le traitement des eaux usées et la purification de l'air [23].



### I.6. c. Argiles:

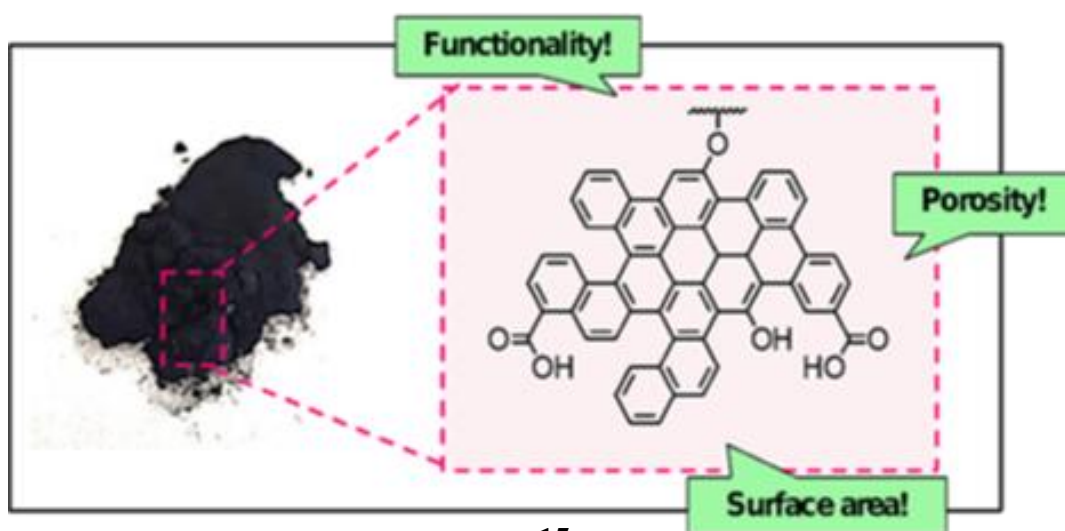
Les argiles naturelles, notamment la bentonite et la kaolinite, sont dotées d'une capacité d'échange cationique élevée, ce qui les rend efficaces pour l'adsorption de métaux lourds tels que le cadmium, le zinc, et le plomb. En plus de leurs applications dans le traitement des eaux usées, elles sont utilisées pour éliminer les polluants organiques, notamment les hydrocarbures, grâce à leur capacité à piéger ces substances dans leur structure lamellaire.

### I.6. d. Gel de silice:

Le gel de silice est largement utilisé comme dessiccant en raison de sa capacité à adsorber l'humidité. Sa surface poreuse est également efficace pour capturer des composés organiques volatils (COV) et d'autres polluants présents dans les gaz et les liquides. Ce matériau trouve des applications dans la purification de l'air, le séchage des aliments, et même dans la protection des objets sensibles à l'humidité.

### I.6. e. Biochar:

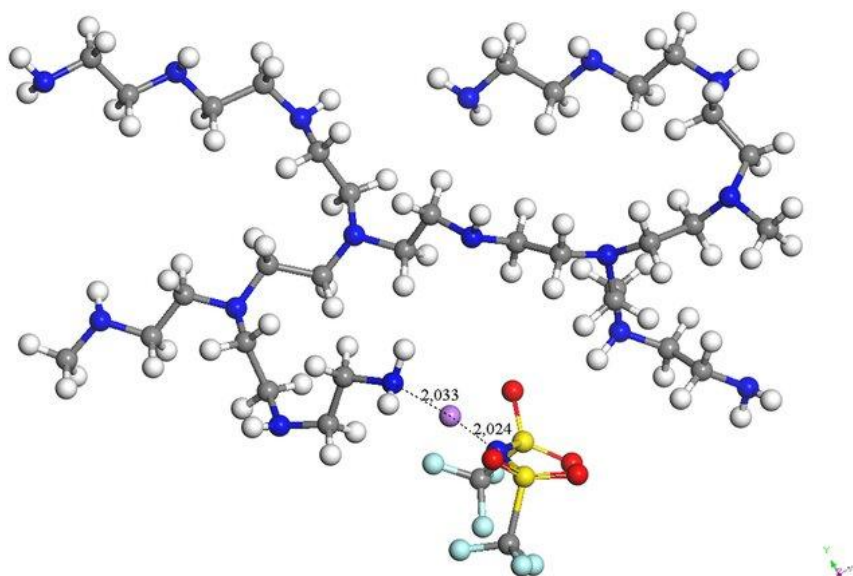
Le biochar est un matériau carboné obtenu par pyrolyse de la biomasse à haute température, en absence d'oxygène. Ce processus lui confère une surface poreuse et une grande capacité d'adsorption, le rendant efficace pour capturer les métaux lourds, les pesticides, et les polluants organiques. Le biochar est utilisé non seulement dans la remédiation des sols contaminés, mais aussi comme amendement pour améliorer la rétention d'eau et la fertilité des sols agricoles [24].



### I.6. f. Graphène et nanotubes de carbone :

Ces nanomatériaux, grâce à leur structure en feuillets atomiques et à leur surface spécifique extrêmement élevée, sont capables d'adsorber divers polluants, y compris les métaux lourds (comme l'arsenic, le plomb) et les composés organiques. Le graphène et les nanotubes de carbone sont explorés dans des applications avancées telles que les filtres pour l'eau potable, les capteurs chimiques, et la dépollution de l'environnement, en raison de leurs propriétés mécaniques et électriques exceptionnelles.

### I.6. g. polymères :



**Fig. I.11.** Structure du LiTFSI en interaction avec le polymère (obtenue à partir des calculs DFT) [25].

Les polymères synthétiques, comme le polystyrène et le polyacrylamide, sont conçus pour adsorber spécifiquement les polluants organiques et les métaux lourds grâce à leurs structures moléculaires ajustables. Ces adsorbants polymères sont utilisés dans des applications variées, allant du traitement des eaux industrielles à la purification des gaz, en passant par la capture des contaminants dans les sols, offrant une grande flexibilité dans la conception des procédés de dépollution.

### I.6. h. Alumine :

L'alumine, ou oxyde d'aluminium, est utilisée comme adsorbant principalement dans les procédés de purification de l'eau pour enlever les fluorures, les arsénics, et autres contaminants. Grâce à sa grande surface spécifique et à sa capacité d'échange ionique, elle est

couramment employée dans les filtres domestiques et industriels, ainsi que dans les procédés de dessiccation pour éliminer les traces d'humidité dans les gaz.

### I.7. Nanomatériaux bidimensionnels (2D)

Les nanomatériaux bidimensionnels (ou nanomatériaux 2D) représentent une classe avancée et sophistiquée de nanomatériaux atomiquement minces, composés d'une ou plusieurs couches d'atomes. Leur dimension latérale peut atteindre le micromètre, voire davantage, grâce à l'amélioration des méthodes de synthèse [26].

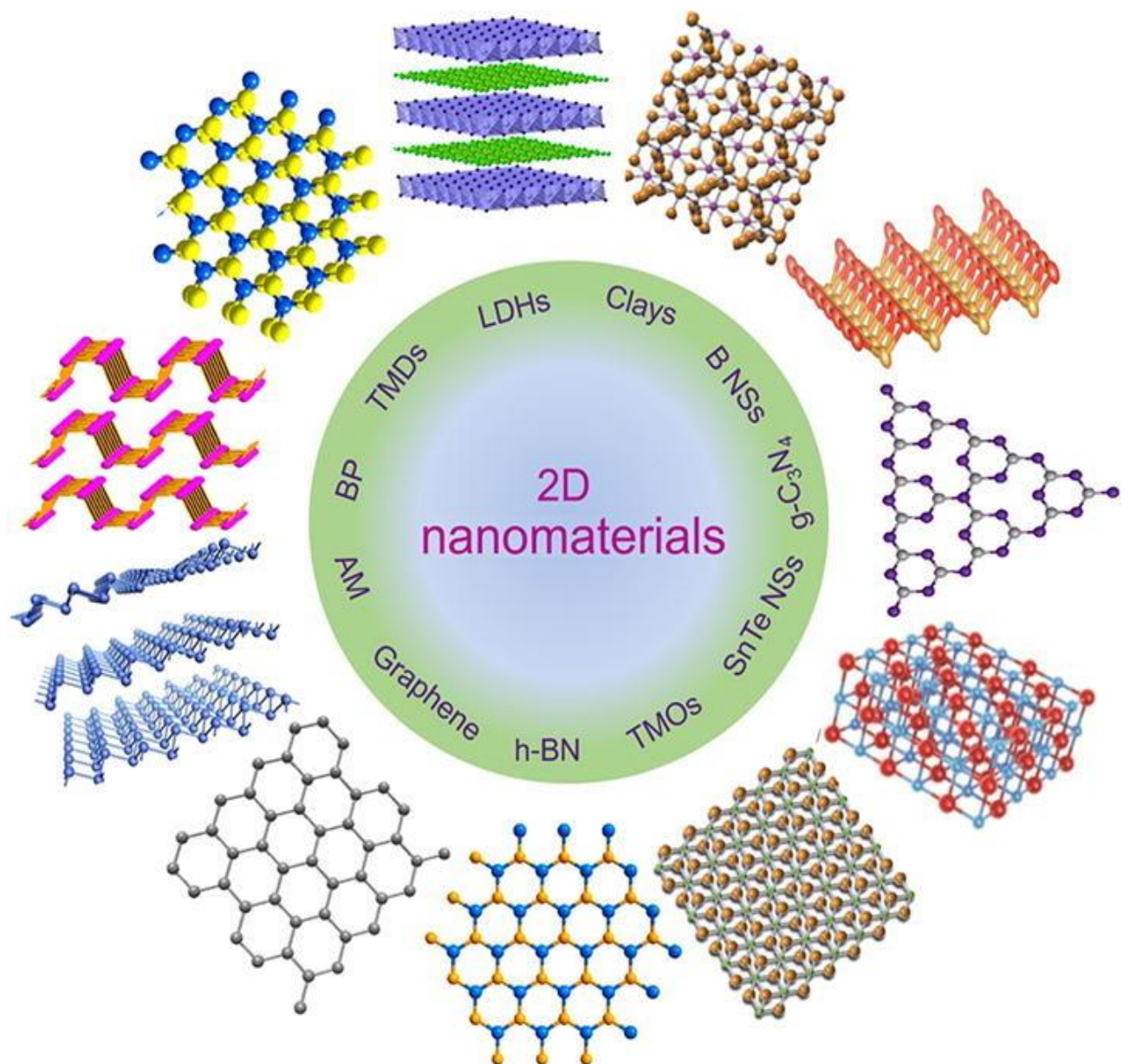


Fig. I.12. Nanomatériaux bidimensionnels [26].

Les nanomatériaux 2D se distinguent par des propriétés uniques telles qu'une anisotropie élevée, une grande surface spécifique, une résistance mécanique accrue, des caractéristiques plasmoniques, un confinement électronique et des propriétés optiques remarquables. Selon leur nature, ces nanomatériaux peuvent être ajustés pour fonctionner comme supraconducteurs, semi-conducteurs ou isolants.

Ils sont largement explorés pour des applications dans les membranes, la production et le stockage d'énergie, l'ingénierie tissulaire, la détection, ainsi que pour des usages catalytiques.

En raison de leur anisotropie élevée et de leurs fonctions chimiques, les nanomatériaux bidimensionnels (2D) suscitent un intérêt et une attention croissants dans divers domaines scientifiques, notamment l'électronique fonctionnelle, la catalyse, les supercondensateurs, les batteries et les matériaux énergétiques.

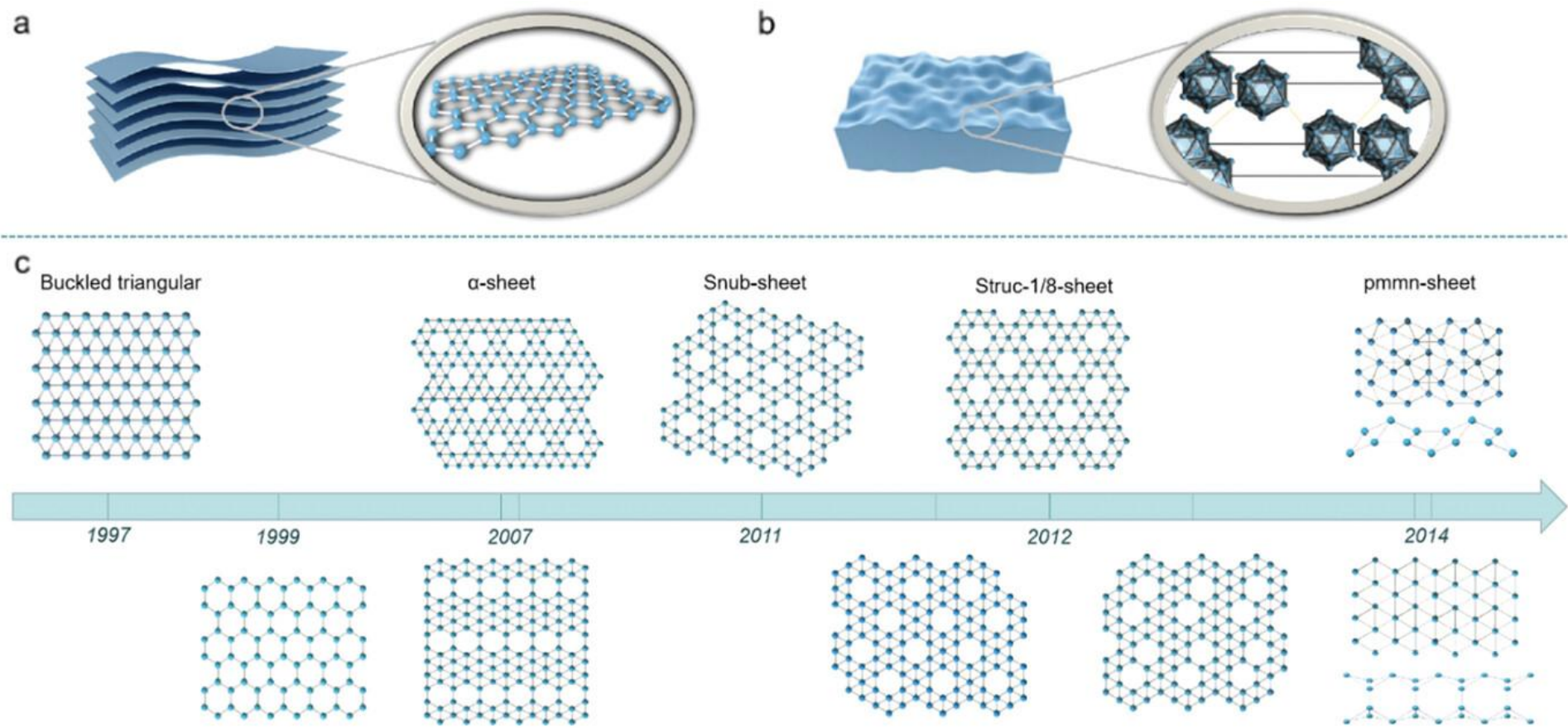
Dans le domaine biomédical, les nanomatériaux 2D ont apporté des contributions significatives au domaine de la nanomédecine, en particulier dans les systèmes de délivrance de médicaments/gènes, l'imagerie multimodale, la biodétection, les agents antimicrobiens et l'ingénierie tissulaire.

Nanomatériaux 2D tels que graphène/oxyde de graphène (GO)/oxyde de graphène réduit (**rGO**), argiles silicatées, hydroxydes doubles en couches (**LDH**), dichalcogénures de métaux de transition (**TMD**), oxydes de métaux de transition (**TMO**), phosphore noir (**BP**), graphitique le nitrure de carbone (**g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**), le nitrure de bore hexagonal (**h-BN**), l'antimonène (**AM**), les nanofeuilles de bore (**B NS**) et les nanofeuilles de tellure d'étain (**SnTe NS**) possèdent d'excellentes propriétés physiques, chimiques, optiques et biologiques en raison de leur uniformité. formes, des rapports surface/volume et une charge de surface élevés [26].

Les nanomatériaux sont en effet d'excellents adsorbants pour éliminer les composés dangereux de l'environnement. Leurs propriétés physiques et chimiques uniques, telles qu'une surface élevée, une chimie de surface réglable et une résistance mécanique exceptionnelle, les rendent très efficaces à cette fin.

**a. Le graphène et l'oxyde de graphène (GO):** Ces matériaux ont une surface élevée et peuvent être fonctionnalisés pour améliorer leur capacité d'adsorption des métaux lourds, des colorants et des polluants organiques.

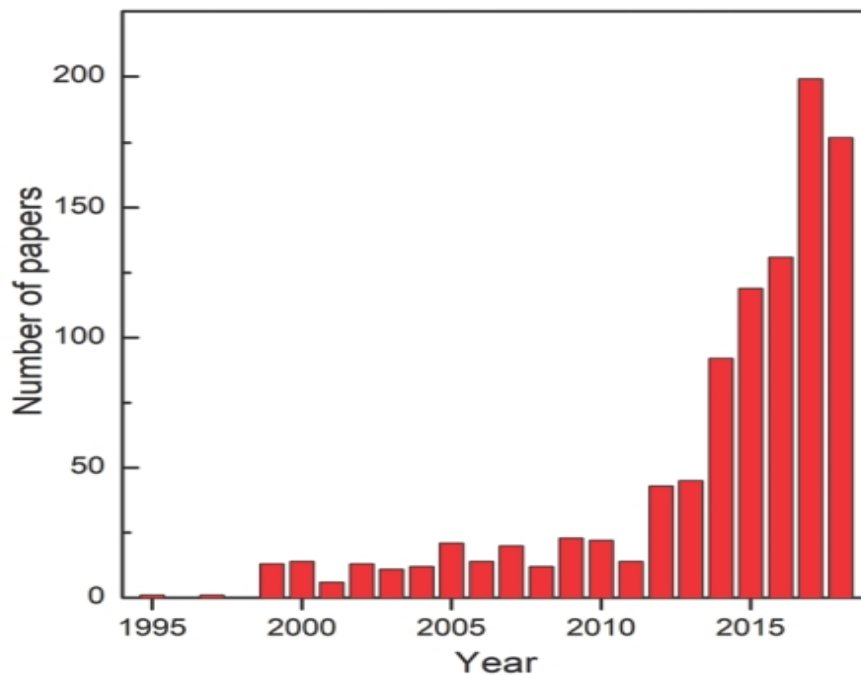
- b. Argiles silicatées:** Connues pour leur structure en couches, les argiles silicatées peuvent adsorber divers contaminants, notamment des métaux lourds et des composés organiques.
- c. Hydroxydes doubles stratifiés (LDH):** Ces matériaux sont efficaces pour éliminer les anions et les cations de l'eau grâce à leur structure en couches et à leur capacité élevée d'échange d'anions.
- d. Dichalcogénures de métaux de transition (TMD):** Les TMD, tels que le MoS<sub>2</sub>, se sont révélés prometteurs pour l'adsorption des métaux lourds et des polluants organiques en raison de leurs propriétés électroniques uniques.
- e. Oxydes de métaux de transition (TMO):** Les TMO comme TiO<sub>2</sub> et ZnO sont largement utilisés pour leurs propriétés photocatalytiques, qui aident à dégrader les polluants organiques sous irradiation lumineuse.
- f. Phosphore noir (BP):** Le BP présente une surface élevée et des propriétés électroniques uniques, ce qui lui permet d'adsorber les métaux lourds et les polluants organiques.
- g. Nitrure de carbone graphitique (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>):** Ce matériau est connu pour ses propriétés photocatalytiques et peut dégrader les polluants organiques sous l'effet de la lumière visible.
- h. Nitrure de bore hexagonal (h-BN):** le h-BN présente une surface et une stabilité thermique élevées, ce qui le rend efficace pour adsorber les polluants organiques et les métaux lourds.
- i. Antimonène (AM):** L'AM s'est révélé capable d'adsorber les métaux lourds en raison de sa surface élevée et de ses propriétés électroniques uniques.
- j. Nano-feuilles de bore (B NS):** Ces nanoplaquettes ont une surface élevée et peuvent adsorber une variété de polluants, y compris des métaux lourds et des composés organiques.
- k. Nanoplaquettes de tellurure d'étain (SnTe NS):** Les NS SnTe sont efficaces pour adsorber les métaux lourds et les polluants organiques en raison de leurs propriétés électroniques uniques.



**Fig. I.13.** Différents types de précurseurs massifs de matériaux 2D. a) Structure de graphite massif, dont la couche est reliée par la force de van der Waals. b) Structure du bore massif, dont les unités structurales sont combinées par des liaisons compliquées. c) Historique du développement du borophène dans les modèles théoriques [27].

### I.8. Borophene (*Un nouveau cousin du graphène*)

En tant que matériau 2D monoélémentaire, le borophène est analogue au graphène et au phosphore noir. Le borophène est l'un des nanomatériaux 2D monoélémentaires les plus mystérieux, dont le polymorphisme est la caractéristique la plus unique par rapport aux autres matériaux 2D monoélémentaires. Les borophènes synthétisés selon différentes méthodes et conditions ont des structures différentes, et ces allotropes possèdent des propriétés différentes. Par exemple, il est prévu que le borophène Pmmn soit le matériau de Dirac le plus intrigant, avec des cônes de Dirac et de nouvelles caractéristiques électriques; [28] Les propriétés du borophène en phase  $\beta_{12}$  et du borophène en phase  $\alpha$  sont différentes ; le premier est fortement anisotrope tandis que le second est isotrope [29,30] Cela signifie que nous pouvons réguler et contrôler les conditions de préparation pour synthétiser le borophène afin de répondre aux exigences de l'application. Une grande quantité de données théoriques et expérimentales ont indiqué que le borophène possède d'excellentes propriétés avec un potentiel dans diverses applications dans de nombreux domaines tels que le stockage d'énergie [31], les appareils électroniques [33-35] et la biomédecine [31], entre autres. La taille et les propriétés physicochimiques du borophène jouent un rôle décisif dans son application ultérieure dans les appareils électroniques et dans de nombreux autres domaines.



**Fig. I.14.** Nombre d'articles avec les mots-clés « cristal de bore 2D » recherchés dans le Web of Science, Clarivate, en 2019 [36].

Cependant, la production expérimentale de flat 2D de bore, comme celle du graphène, a considérablement stimulé la recherche dans ce domaine.

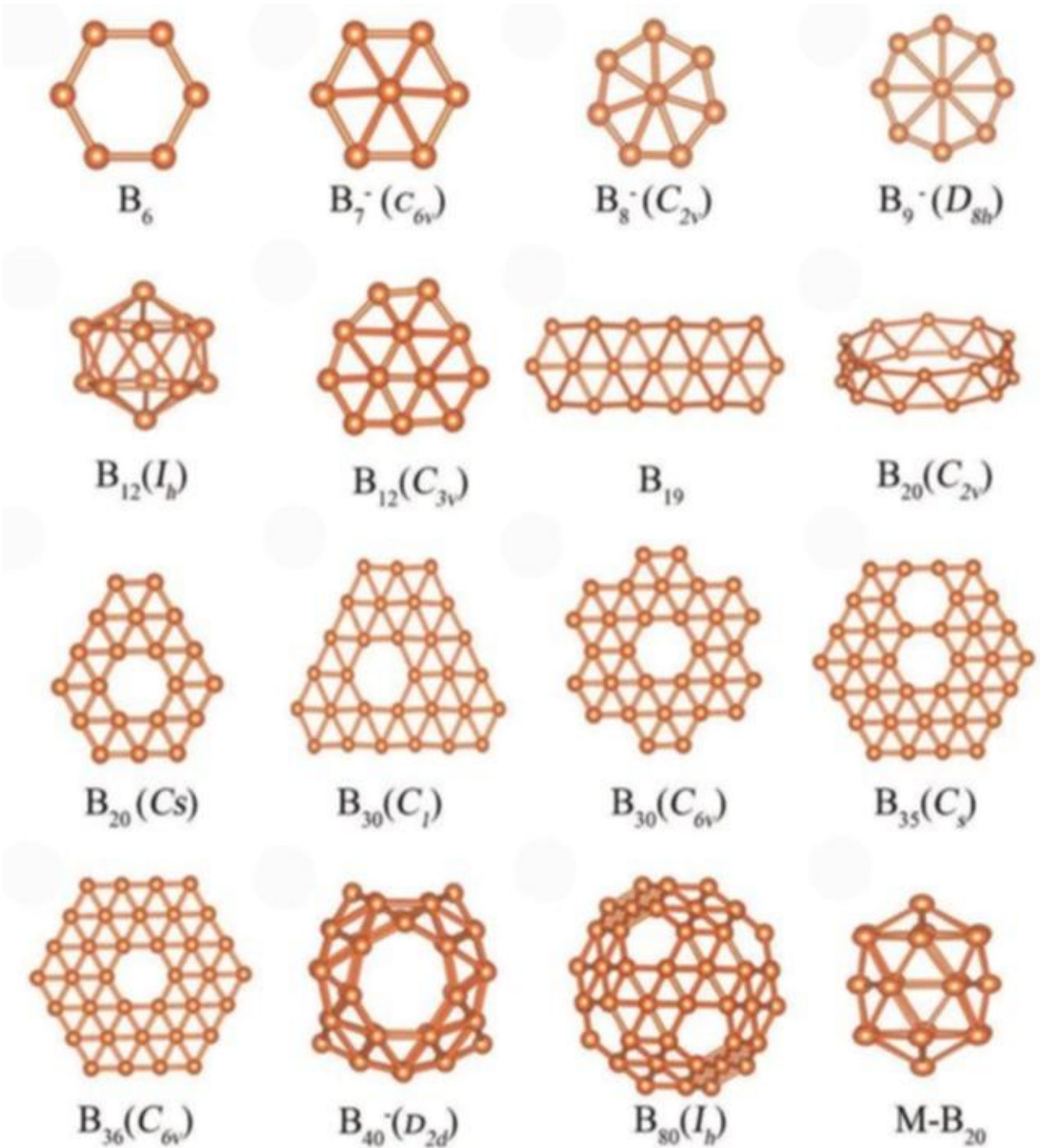


Fig. I.15. Quelques structures typiques des amas de bore [37].

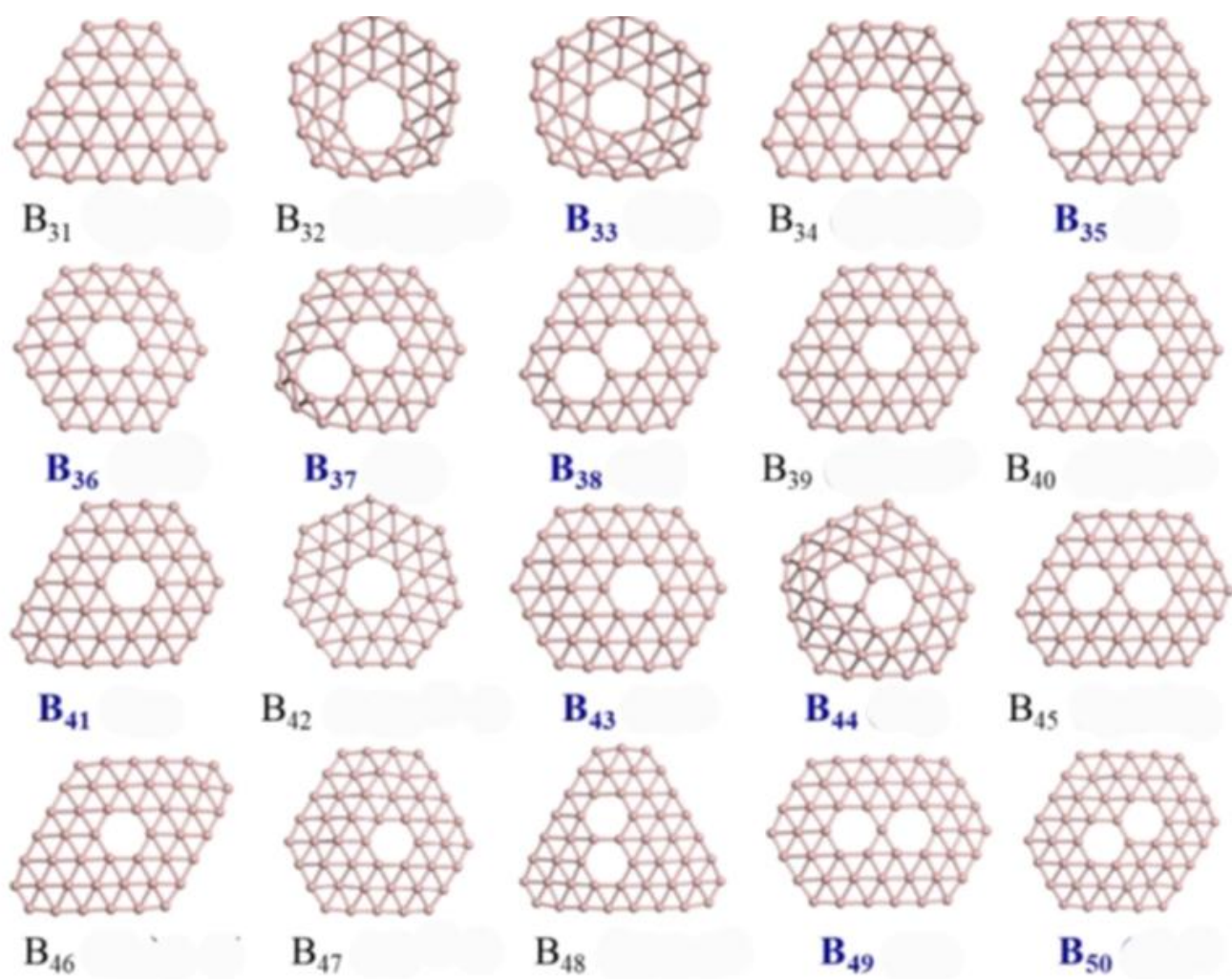


Fig. I.16. Quelques structures typiques des amas de bore [38].

Comme le montrent la Figure I.14, le nombre d'articles publiés (recherchés avec les mots clés « 2D boron crystal » dans la base de données du Web of Science) a connu une augmentation soudaine depuis 2014 et 2015, lorsque la flat 2D de bore a été synthétisée. La production expérimentale de flat 2D de bore n'ajoute pas seulement un nouveau membre aux propriétés inédites dans la famille des matériaux 2D, mais construit également un paradigme pour synthétiser d'autres matériaux 2D chimiquement ou structurellement complexes sans formes en couches correspondantes en vrac. Certaines revues ou perspectives complètes, plus ou moins générales, ont résumé les progrès significatifs réalisés dans ce domaine.

Les deux Figures I.15 et I.16 présentent quelques structures des clusters de bore planaires qui peut être obtenue à partir des récentes revues exhaustives dans la littérature [37,38].

### **I.8.1. La structure de la nano-feuille de Borophène B<sub>36</sub>**

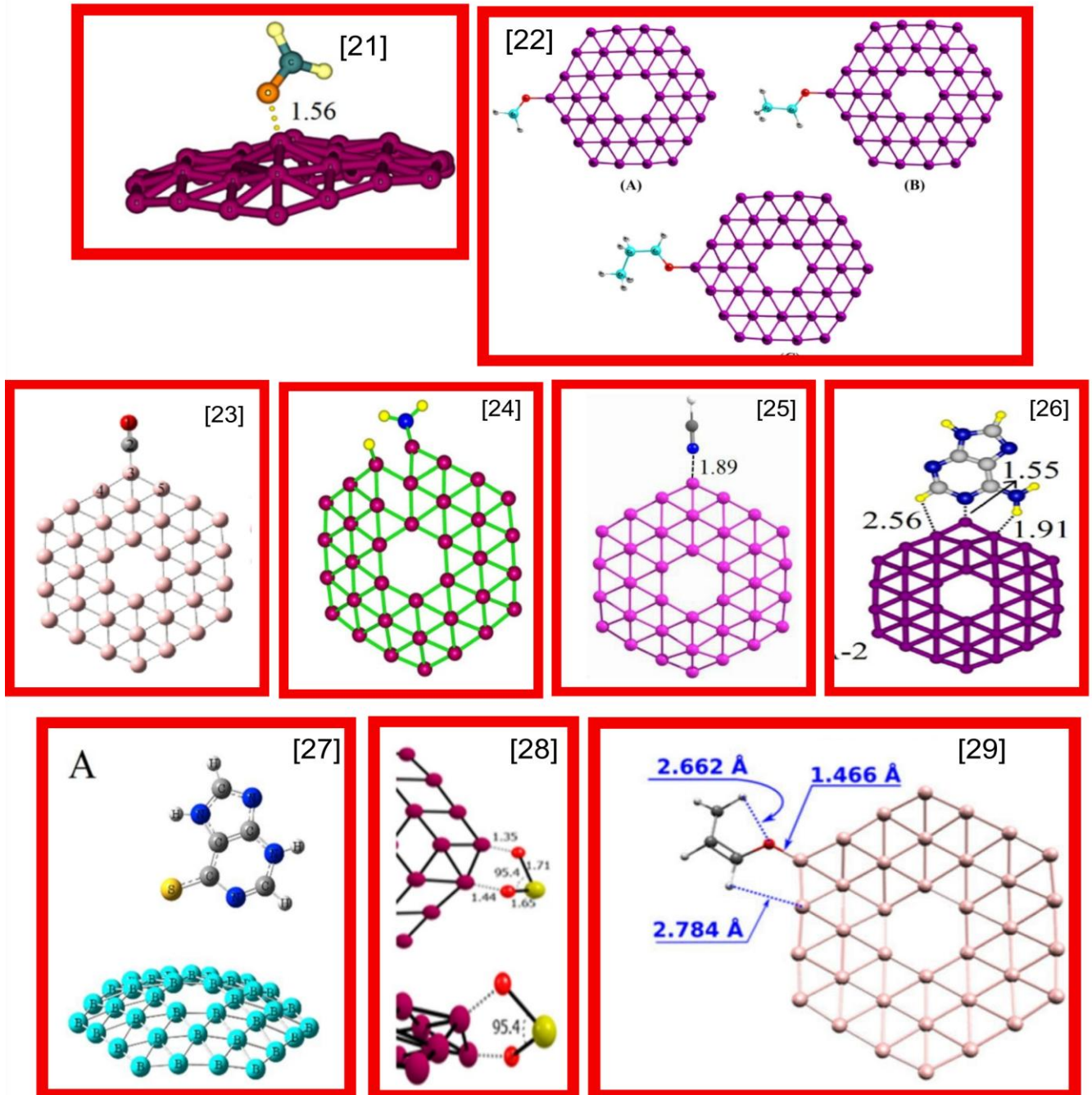
Parmi les plus petits amas de borophène, la structure B<sub>36</sub> [39] présentant une symétrie hexagonale a été mise en évidence expérimentalement et décrite comme un amas de bore très stable en forme de bol aplati avec une vacance hexagonale au centre.

Les derniers rapports montrent que le borophène, avec ses propriétés métalliques et légères [40], présente un potentiel intéressant pour la catalyse, le stockage de l'hydrogène et les électrodes à haute capacité. En outre, le borophène est un matériau prometteur pour les capteurs chimiques et pourrait être utilisé pour fabriquer des dispositifs de détection de substances toxiques.

Au cours de la dernière décennie, de nombreux chercheurs [41-49] ont concentré leurs efforts sur l'étude et la compréhension des mécanismes d'interaction entre certains produits chimiques extrêmement toxiques et la feuille de nanoparticules de borophène B<sub>36</sub>, en utilisant les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Kootenaei et al. [41] ont examiné la réactivité et la sensibilité électronique du borophène B<sub>36</sub> vis-à-vis du gaz HCOH. Leurs conclusions indiquent que la concentration de gaz HCOH influence significativement la conductance du borophène, montrant qu'une augmentation du nombre de molécules de HCOH entraîne une augmentation correspondante de la conductance.

Mohsenpour et ses collaborateurs [42] ont utilisé des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour explorer le potentiel du nano-feuille B<sub>36</sub> en tant que capteur chimique pour la détection de polluants tels que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le propanal. Les résultats montrent que les atomes de bore situés sur les bords de la feuille sont

plus réactifs que ceux situés à l'intérieur et que le nombre de molécules de polluants adsorbées influence à la fois l'énergie d'adsorption et les propriétés électroniques de la feuille  $B_{36}$ .



**Fig. I.17.** Études de l'adsorption de substances toxiques sur le borophène  $B_{36}$ .

Li et Zhao [47] ont étudié les interactions entre la mercaptopurine et le  $B_{36}$  en utilisant la méthode DFT. Les observations ont indiqué que les atomes de bore positionnés sur les bords des nano-feuilles de  $B_{36}$  présentaient une réactivité plus élevée que les atomes de bore

internes lorsqu'ils interagissaient avec la mercaptopurine (MP). En outre, leur conclusion souligne la tendance prononcée des molécules de MP à être adsorbées, en particulier via leurs têtes d'azote, sur les bords du B<sub>36</sub>.

Allal et tous ses collègues [49] ont effectué une analyse informatique en utilisant la DFT pour étudier le potentiel du nano-feuille de borophène B<sub>36</sub> en tant que capteur de la molécule nocive d'acroléine. Les résultats ont corroboré la littérature précédente [41-49], confirmant que la feuille de borophène B<sub>36</sub> est un candidat très prometteur pour la détection et l'élimination des molécules d'acroléine.

### I.9. La molécule de Bromoacétone

La bromoacétone, également connue sous le nom de 1-bromo-2-propanone (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>Br), est un composé organique de formule chimique C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>BrO. Ce composé est un dérivé de l'acétone où un atome de brome remplace un atome d'hydrogène du groupe méthyle. Son numéro de registre CAS est 598-31-2 [50].

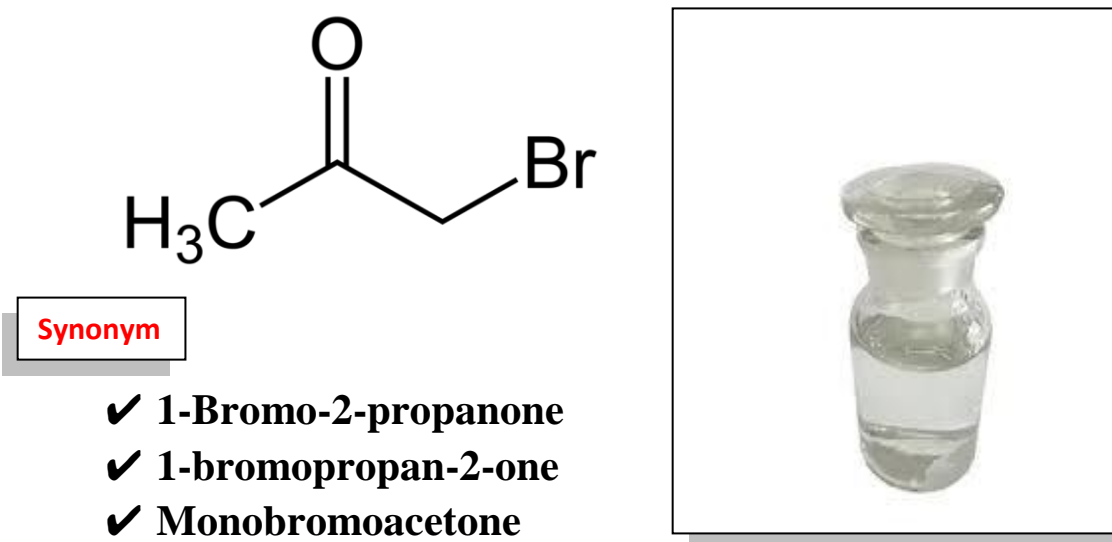


Fig. I.18. Structure et nomenclature de la molécule de Bromoacétone.

La molécule de bromoacétone, (voir Fig. I.18), est un liquide incolore à jaunâtre qui peut prendre une teinte brune lorsqu'elle est impure. Ce composé chimique est extrêmement toxique et hautement réactif, libérant des fumées irritantes et corrosives en cas de combustion ou de décomposition. En raison de ses propriétés, il est utilisé dans la synthèse organique, notamment comme réactif dans les réactions de substitution nucléophile et d'alkylation. La

bromoacétone est également connue pour ses propriétés lacrymogènes [51], ayant été historiquement utilisée comme arme dans la guerre chimique, ce qui la rend dangereuse en cas d'exposition directe. Cette molécule provoque une irritation grave, des brûlures et des lésions tissulaires au contact de la peau, des yeux ou du système respiratoire. Les précautions de manipulation sont donc impératives pour éviter tout contact avec ce composé, car une exposition peut entraîner des lésions oculaires, des difficultés respiratoires et des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement.

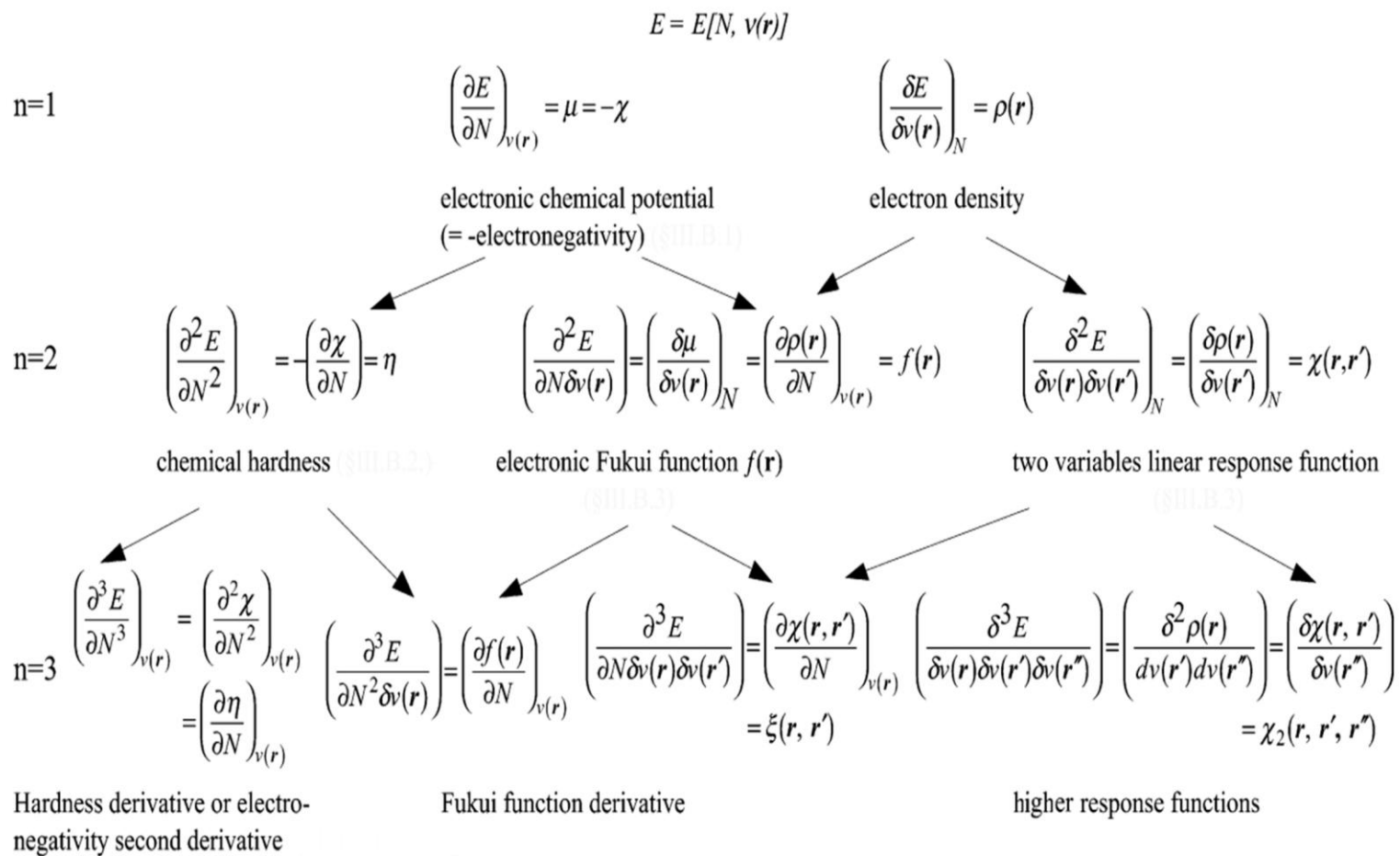
### **I.10. Descripteurs chimiques de réactivité et de régiosélectivité dérivés de la DFT conceptuelle**

Au cours des deux dernières décennies, les outils de calcul en chimie computationnelle ont connu une évolution significative, permettant désormais de traiter des systèmes de plus en plus vastes et complexes tout en tenant compte des conditions expérimentales. Les descripteurs de réactivité et de régiosélectivité, issus de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) conceptuelle, se révèlent être des outils puissants pour comprendre la géométrie des molécules, ainsi que leur comportement et leurs interactions avec d'autres espèces chimiques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) conceptuelle [52-55] est un cadre théorique essentiel dans la chimie moderne, permettant de prédire et de rationaliser la réactivité chimique ainsi que la régiosélectivité des réactions. Elle repose sur l'idée fondamentale que les propriétés chimiques peuvent être efficacement décrites par la densité électronique et ses dérivées, plutôt que par des fonctions d'onde complexes. Ce concept simplifie l'étude des systèmes chimiques en offrant une représentation plus directe des interactions électroniques. Grâce à la DFT conceptuelle, il devient possible de mieux comprendre les mécanismes réactionnels, d'anticiper les sites réactifs, et d'expliquer les préférences régiosélectives des molécules avec une précision remarquable.

Selon le théorème de Koopman [56], Le potentiel d'ionisation ( $I$ ) et l'affinité électronique ( $A$ ) sont des quantités approximativement égales en énergie (avec le signe moins) à la plus haute orbitale moléculaire occupée ( $HOMO$ ) et à la plus basse non occupée ( $LUMO$ ), respectivement.

$$I = -E_{HOMO} \quad \text{I.1}$$



**Fig. I.19.** Produits dérivés de l'énergie et fonctions de réponse dans l'ensemble canonique [52].

$$A = -E_{LUMO} \quad \mathbf{I.2}$$

La HOMO et la LUMO reflètent respectivement la capacité d'une molécule à céder des électrons (attaque électrophile) ou à en accepter (attaque nucléophile) [52-55]. Par ailleurs, un faible écart énergétique ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ) entre la HOMO et la LUMO est souvent indicatif d'une réactivité chimique relativement élevée.

$$\Delta E_{\text{Gap}} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad \mathbf{I.3}$$

Les équations décrivant l'électronégativité ( $\chi$ ) et la dureté globale ( $\eta$ ) [52] reposent respectivement sur la première et la deuxième dérivées partielles de l'énergie (E) par rapport au nombre d'électrons (N) et au potentiel externe  $v(r)$ , selon les équations ci-dessous:

$$\chi = -\pi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} \quad \mathbf{I.4}$$

$$\eta = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(r)} \quad \mathbf{I.5}$$

Où ( $\pi$ ) dans les équations (I.9) correspond au potentiel chimique. Utilisons la méthode des différences finies [53], les équations de  $\mu$ ,  $\eta$  et  $\pi$  peuvent être données comme suit:

$$\chi = -\frac{1}{2}(E_{HOMO} + E_{LUMO}) = \frac{I + A}{2} \quad \mathbf{I.6}$$

$$\eta = -\frac{1}{2}(E_{HOMO} - E_{LUMO}) \text{ or } = \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO}) = \frac{I - A}{2} \quad \mathbf{I.7}$$

$$\pi = \frac{1}{2}(E_{HOMO} + E_{LUMO}) = -\frac{I + A}{2} \quad \mathbf{I.8}$$

La mollesse globale ( $\sigma$ ) est définie comme l'inverse de la dureté globale [52-55]:

$$\sigma = \frac{1}{\eta} = -\frac{2}{(E_{HOMO} - E_{LUMO})} \text{ ou } = \frac{2}{(E_{LUMO} - E_{HOMO})} = \frac{2}{I - A} \quad \mathbf{I.9}$$

L'indice global d'électrophilicité ( $\omega$ ) [52] est estimé en utilisant l'électronégativité et la dureté chimique globale:

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} = -\frac{\pi^2}{2\eta} \quad \text{I.10}$$

La polarisabilité dipolaire électrique  $\langle \alpha \rangle$  a été calculée en utilisant l'équation ci-dessous [52-55]:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad \text{I.11}$$

Récemment, deux nouveaux indices globaux de réactivité chimique ont été proposés par Gázquez et al. [57] pour calculer le pouvoir d'électro-donation ( $\omega^-$ ) et d'électro-acceptation ( $\omega^+$ ) d'une molécule (équations I.19 et I.20). Ces paramètres mesurent respectivement la capacité d'une molécule à donner et à accepter une fraction de charge.

$$\omega^- = \frac{(3I + A)^2}{16(I - A)} \quad \text{I.12}$$

$$\omega^+ = \frac{(I + 3A)^2}{16(I - A)} \quad \text{I.13}$$

En outre, Chattaraj et al. [58] ont proposé très récemment un concept qui évalue et compare l'électrophilie d'une molécule par rapport à sa propre nucléophilie (électrophilie nette  $\Delta\omega^\pm$ ). Les équations (I.21) et (I.22) ont été utilisées pour calculer ce paramètre.

$$\Delta\omega^\pm = \{\omega^+ - (-\omega^-)\} \quad \text{I.14}$$

Ou

$$\Delta\omega^\pm = \left\{ \omega^+ - \left( \frac{1}{\omega^-} \right) \right\} \quad \text{I.15}$$

La rétrodonation ( $\Delta E_{\text{back-d}}$ ) [59] est une propriété clé de la réactivité chimique, utilisée pour comparer des molécules dérivées (au sein d'une famille de molécules similaires). Elle permet d'estimer et de déterminer la quantité de charge que chaque molécule peut recevoir.

$$\Delta E_{\text{back-d}} = -\frac{(\pi^+ - \pi^-)^2}{4\eta} = -\frac{\eta}{4} \quad \text{I.16}$$

Le  $\Delta E_{\text{back-d}}$  a été aussi calculé en utilisant l'équation (I.23) proposée récemment par Gomez et al. [58], comme indiqué dans l'expression suivante:

Par ailleurs, la régiosélectivité (réactivité locale) a été examinée à l'aide des indices de Fukui, également appelés fonctions de Fukui [60]. Ces indices ont été calculés en utilisant

l'analyse de population selon les méthodes de Mulliken et Hirshfeld, afin de prédire le site le plus réactif face aux attaques électrophiles ou nucléophiles.

$$f(\mathbf{r}) = \left( \frac{\partial \mu}{\partial v(\mathbf{r})} \right)_N = \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad \text{I.17}$$

La fonction Fukui du site k est définie comme la première dérivée de la densité d'électrons  $v(\mathbf{r})$  par rapport au nombre d'électrons N pour un potentiel externe constant  $v(\mathbf{r})$  [60].

$$f_{\mathbf{k}}^+ = q_{\mathbf{k}}(\mathbf{N} + 1) - q_{\mathbf{k}}(\mathbf{N}) \text{ (attaque nucléophile)} \quad \text{I.18}$$

$$f_{\mathbf{k}}^- = q_{\mathbf{k}}(\mathbf{N}) - q_{\mathbf{k}}(\mathbf{N} - 1) \text{ (attaque électrophile)} \quad \text{I.19}$$

$$\delta_{\mathbf{k}}^+ = \delta f_{\mathbf{k}}^+ \quad \text{I.20}$$

$$\omega_{\mathbf{k}}^+ = \omega f_{\mathbf{k}}^+ \quad \text{I.21}$$

$$\delta_{\mathbf{k}}^- = \delta f_{\mathbf{k}}^- \quad \text{I.22}$$

$$\omega_{\mathbf{k}}^- = \omega f_{\mathbf{k}}^- \quad \text{I.23}$$

## I.11. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons entamé nos travaux en soulignant les principaux aspects de l'état de l'art des recherches sur les contaminants environnementaux, tels que les métaux lourds, les polluants organiques et inorganiques, ainsi que les substances toxiques et dangereuses. Nous avons proposé un aperçu des procédés et méthodes d'élimination des polluants, en insistant particulièrement sur la méthode d'adsorption, ainsi que sur les matériaux utilisés comme adsorbants, en mettant l'accent sur les nanomatériaux bidimensionnels (2D) tels que le borophène. Nous avons également présenté des descripteurs quantiques (indices globaux et locaux) issus de la DFT conceptuelle, qui permettent de caractériser le comportement, la réactivité et la régiosélectivité des systèmes chimiques. Ces descripteurs facilitent l'établissement d'une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité des composés.

## I.12. References

- [1] K. Breivik, M. Schlabach, T. Berg, Sources of Environmental Contaminants into Lake Mjøsa, (2005).
- [2] B. Mishra, S. Varjani, G.P. Iragavarapu, H.H. Ngo, W. Guo, B. Vishal, Microbial Fingerprinting of Potential Biodegrading Organisms, *Curr Pollution Rep* 5 (2019) 181–197. <https://doi.org/10.1007/s40726-019-00116-5>.
- [3] S. Mohd, A.A. Wani, A.M. Khan, ZnO/POA functionalized metal-organic framework ZIF-8 nanomaterial for dye removal, *Cleaner Chemical Engineering* 3 (2022) 100047. <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100047>.
- [4] Inamuddin et al. Bioremediation for Environmental Pollutants, Bentham Science Publishers, (2023). <https://doi.org/10.2174/97898151234941230101>.
- [5] S. Colombano, A. Saada, V. Guerin, P. Bataillard, G. Bellenfant, S. Beranger, D. Hube, C. Blanc, C. Zornig, I. Girardeau, Quelles techniques pour quels traitements ? Analyse coûts-bénéfices, Rapport final BRGM/RP-58609-FR (2010)
- [6] E. Assaad, Étude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition, MÉMOIRE DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL (2006).
- [7] N.B. Prakash, V. Sockan, P. Jayakaran, Waste Water Treatment by Coagulation and Flocculation, 3 (2014).
- [8] B. Tremillon , Les séparations par les résines échangeuses d'ions, Gauthiervillard, thèse de doctorat Paris 6 (1965).
- [9] J. Korkish, Handbook of ion exchange resins, their application to inorganic analytical chemistry, Boca Raton. Florida 1-6(1989).
- [10] U.D. Thach, Echanges d'anions sur ionosilices: de l'élaboration des matériaux aux études physicochimiques et leurs applications en séparation et catalyse, thèse du doctorat Université Montpellier ( 2016)
- [11] E. Lafond, Etude chimique et dimensionnelle de résines échangeuses d'ions cationiques en milieu cimentaire, Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne. (2013) 7.
- [12] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, *rseau* 22 (2009) 535–564. <https://doi.org/10.7202/038330ar>.
- [13] F. Zaviska, Modélisation du traitement de micropolluants organique par oxydation électrochimique, Thèse de doctorat de l'université du Québec. (2011). 27-28.
- [14] T. Okumura. Degradation of pesticides in aqueous chlorine and ozone, *J. Water Pollut. Research*.15 (1992) 62-69.

- [15] V. Gasquet, B. Kim, L. Sigot, H. Benbelkacem, H<sub>2</sub>S Adsorption from Biogas with Thermal Treatment Residues, *Waste Biomass Valor* 11 (2020) 5363–5373. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-00998-3>.
- [16] Z. Ren, B. Yang, E. Petropoulos, H. Liu, P. Hou, S. He, X. Ma, J. Zhang, L. Xue, L. Yang, Under what circumstances can chemical oxidation processes effectively degrade antibiotics resistance genes? Evidence from meta-analysis, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 12 (2024) 113385. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113385>.
- [17] R. Wang, X. Zhai, eds., *Handbook of Energy Systems in Green Buildings*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-49120-1>.
- [18] N.M. Aljamali, R.A.B. Aldujaili, I.O. Alfatlawi, Physical and Chemical Adsorption and its Applications, *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics* 7 (2021) 1–9.
- [19] D. Iouragini, élimination du cuivre en solution par la sciure de bois, mémoire présenté à l'école de technologie supérieure université du québec (2016) 7.
- [20] L. Sigg, P. Behra, W. Stumm, *Chimie des milieux aquatiques*, 5e éd, Dunod, Paris, 2014.
- [21] A. Ben-Naim, *Hydrophobic Interactions*, Springer US, Boston, MA, 1980. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3545-0>.
- [22] M.S. Shafeeyan, W.M.A.W. Daud, A. Houshmand, A. Shamiri, A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89 (2010) 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>.
- [23] I. El Bojaddayni, M. Emin Küçük, Y. El Ouardi, I. Jilal, S. El Barkany, K. Moradi, E. Repo, K. Laatikainen, A. Ouammou, A review on synthesis of zeolites from natural clay resources and waste ash: Recent approaches and progress, *Minerals Engineering* 198 (2023) 108086. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108086>.
- [24] J. Wang, S. Wang, Preparation, modification and environmental application of biochar: A review, *Journal of Cleaner Production* 227 (2019) 1002–1022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282>.
- [25] L. Artigues, M. Deschamps, F. Salles, V. Chaudoy, V. Lapinte, L. Monconduit, Towards N-rich solid polymer electrolytes for Li-ion batteries?, *Mater. Adv.* 4 (2023) 5740–5752. <https://doi.org/10.1039/D3MA00494E>.
- [26] A. Jayakumar, S. Mathew, S. Radoor, J.T. Kim, J.-W. Rhim, S. Siengchin, Recent advances in two-dimensional nanomaterials: properties, antimicrobial, and drug delivery application of nanocomposites, *Materials Today Chemistry* 30 (2023) 101492. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101492>.
- [27] M. Ou, X. Wang, L. Yu, C. Liu, W. Tao, X. Ji, L. Mei, The Emergence and Evolution of Borophene, *Advanced Science* 8 (2021) 2001801. <https://doi.org/10.1002/adv.202001801>.

- [28] X.-F. Zhou, X. Dong, A.R. Oganov, Q. Zhu, Y. Tian, H.-T. Wang, Semimetallic Two-Dimensional Boron Allotrope with Massless Dirac Fermions, *Phys. Rev. Lett.* 112 (2014) 085502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.085502>.
- [29] H. Zhou, Y. Cai, G. Zhang, Y.-W. Zhang, Superior lattice thermal conductance of single-layer borophene, *Npj 2D Mater Appl* 1 (2017) 14. <https://doi.org/10.1038/s41699-017-0018-2>.
- [30] H. Xiao, W. Cao, T. Ouyang, S. Guo, C. He, J. Zhong, Lattice thermal conductivity of borophene from first principle calculation, *Sci Rep* 7 (2017) 45986. <https://doi.org/10.1038/srep45986>.
- [31] X. Ji, N. Kong, J. Wang, W. Li, Y. Xiao, S.T. Gan, Y. Zhang, Y. Li, X. Song, Q. Xiong, S. Shi, Z. Li, W. Tao, H. Zhang, L. Mei, J. Shi, A Novel Top-Down Synthesis of Ultrathin 2D Boron Nanosheets for Multimodal Imaging-Guided Cancer Therapy, *Advanced Materials* 30 (2018) 1803031. <https://doi.org/10.1002/adma.201803031>.
- [32] D. Rao, L. Zhang, Z. Meng, X. Zhang, Y. Wang, G. Qiao, X. Shen, H. Xia, J. Liu, R. Lu, Ultrahigh energy storage and ultrafast ion diffusion in borophene-based anodes for rechargeable metal ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 2328–2338. <https://doi.org/10.1039/C6TA09730H>.
- [33] A. Rubab, N. Baig, M. Sher, M. Sohail, Advances in ultrathin borophene materials, *Chemical Engineering Journal* 401 (2020) 126109. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126109>.
- [34] B. Mortazavi, A. Dianat, O. Rahaman, G. Cuniberti, T. Rabczuk, Borophene as an anode material for Ca, Mg, Na or Li ion storage: A first-principle study, *Journal of Power Sources* 329 (2016) 456–461. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.109>.
- [35] H.R. Jiang, Z. Lu, M.C. Wu, F. Ciucci, T.S. Zhao, Borophene: A promising anode material offering high specific capacity and high rate capability for lithium-ion batteries, *Nano Energy* 23 (2016) 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.013>.
- [36] S. Xie, Y. Wang, X. Li, Flat Boron: A New Cousin of Graphene, *Advanced Materials* 31 (2019) 1900392. <https://doi.org/10.1002/adma.201900392>.
- [37] X. Sun, X. Liu, J. Yin, J. Yu, Y. Li, Y. Hang, X. Zhou, M. Yu, J. Li, G. Tai, W. Guo, Two-Dimensional Boron Crystals: Structural Stability, Tunable Properties, Fabrications and Applications, *Adv Funct Materials* 27 (2017) 1603300. <https://doi.org/10.1002/adfm.201603300>.
- [38] X. Wu, L. Sai, S. Zhou, P. Zhou, M. Chen, M. Springborg, J. Zhao, Competition between tubular, planar and cage geometries: a complete picture of structural evolution of B<sub>n</sub> (n = 31–50) clusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 12959–12966. <https://doi.org/10.1039/D0CP01256D>.
- [39] Z.A. Piazza, H.-S. Hu, W.-L. Li, Y.-F. Zhao, J. Li, L.-S. Wang, Planar hexagonal B<sub>36</sub> as a potential basis for extended single-atom layer boron sheets, *Nat Commun* 5 (2014) 3113. <https://doi.org/10.1038/ncomms4113>.

- [40] A.J. Mannix, X.-F. Zhou, B. Kiraly, J.D. Wood, D. Alducin, B.D. Myers, X. Liu, B.L. Fisher, U. Santiago, J.R. Guest, M.J. Yacaman, A. Ponce, A.R. Oganov, M.C. Hersam, N.P. Guisinger, Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs, *Science* 350 (2015) 1513–1516. <https://doi.org/10.1126/science.aad1080>.
- [41] A. Shahbazi Kootenaei, G. Ansari, B 36 borophene as an electronic sensor for formaldehyde: Quantum chemical analysis, *Physics Letters A* 380 (2016) 2664–2668. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2016.06.016>.
- [42] Z. Mohsenpour, E. Shakerzadeh, M. Zare, Quantum chemical description of formaldehyde (HCHO), acetaldehyde (CH<sub>3</sub>CHO) and propanal (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO) pollutants adsorption behaviors onto the bowl-shaped B36 nanosheet, *Adsorption* 23 (2017) 1041–1053. <https://doi.org/10.1007/s10450-017-9913-2>.
- [43] Y. Valadbeigi, H. Farrokhpour, M. Tabrizchi, Adsorption of small gas molecules on B36 nanocluster, *J Chem Sci* 127 (2015) 2029–2038. <https://doi.org/10.1007/s12039-015-0967-y>.
- [44] Z. Rostami, H. Soleymanabadi, N–H bond cleavage of ammonia on graphene-like B36 borophene: DFT studies, *J Mol Model* 22 (2016) 70. <https://doi.org/10.1007/s00894-016-2954-8>.
- [45] A. Omidvar, Borophene: A novel boron sheet with a hexagonal vacancy offering high sensitivity for hydrogen cyanide detection, *Computational and Theoretical Chemistry* 1115 (2017) 179–184. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2017.06.018>.
- [46] A. Rastgou, H. Soleymanabadi, A. Bodaghi, DNA sequencing by borophene nanosheet via an electronic response: A theoretical study, *Microelectronic Engineering* 169 (2017) 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.11.012>.
- [47] W. Li, T. Zhao, Borophene as an carrier for mercaptopurine drug: electronic study via density-functional theory computations, *J Mol Model* 29 (2023) 325. <https://doi.org/10.1007/s00894-023-05724-z>.
- [48] M. Arabieh, Y.T. Azar, H. Sepehrian, J. Fasihi, DFT exploration of adsorptive performances of borophene to small sulfur-containing gases, *J Mol Model* 28 (2022) 146. <https://doi.org/10.1007/s00894-022-05145-4>.
- [49] H. Allal, Y. Belhocine, S. Rahali, M. Damous, N. Ammouchi, Structural, electronic, and energetic investigations of acrolein adsorption on B36 borophene nanosheet: a dispersion-corrected DFT insight, *J Mol Model* 26 (2020) 128. <https://doi.org/10.1007/s00894-020-04388-3>.
- [50] E.V. Kalita, D.G. Kim, E.M. Krynina, V.V. Sharutin, N.M. Shlepotina, O.L. Kolesnikov, Y.S. Shishkova, M.V. Peshikova, Synthesis and halogenation of 2-methylimidazo[1,2-a]pyridine. Antimicrobial activity of 3-bromo-2-methyl-1H-imidazo[1,2-a]pyridinium bromide, *Chem Heterocycl Comp* 58 (2022) 227–234. <https://doi.org/10.1007/s10593-022-03076-9>.

- [51] S. Costanzi, Chemical Warfare Agents, in: Kirk-Othmer (Ed.), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1st ed., Wiley, 2020: pp. 1–32. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0308051308011818.a01.pub3>.
- [52] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, Conceptual Density Functional Theory, Chem. Rev. 103 (2003) 1793–1874. <https://doi.org/10.1021/cr990029p>
- [53] P. Geerlings, F. De Proft, Conceptual DFT: the chemical relevance of higher response functions, Phys. Chem. Chem. Phys. 10 (2008) 3028. <https://doi.org/10.1039/b717671f>.
- [54] P.K. Chattaraj, S. Giri, Electrophilicity index within a conceptual DFT framework, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem. 105 (2009) 13. <https://doi.org/10.1039/b802832j>.
- [55] P. Geerlings, S. Fias, Z. Boisdenghien, F. De Proft, Conceptual DFT: chemistry from the linear response function, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 4989. <https://doi.org/10.1039/c3cs60456j>.
- [56] T. Koopmans, Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms, Physica 1 (1934) 104–113. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2).
- [57] J.L. Gázquez, A. Cedillo, A. Vela, Electrodonating and Electroaccepting Powers, J. Phys. Chem. A 111 (2007) 1966–1970. <https://doi.org/10.1021/jp065459f>.
- [58] P.K. Chattaraj, A. Chakraborty, S. Giri, Net Electrophilicity, J. Phys. Chem. A 113 (2009) 10068–10074. <https://doi.org/10.1021/jp904674x>.
- [59] B. Gómez, N.V. Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, R. Martínez-Palou, A. Vela, J.L. Gázquez, Quantum Chemical Study of the Inhibitive Properties of 2-Pyridyl-Azoles, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 8928–8934. <https://doi.org/10.1021/jp057143y>.
- [60] W. Tiznado, E. Chamorro, R. Contreras, P. Fuentealba, Comparison among Four Different Ways to Condense the Fukui Function, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 3220–3224. <https://doi.org/10.1021/jp0450787>.

## **Chapitre II**

# **Étude computationnelle par DFT de l'adsorption de la molécule de bromoacétone (BCT) sur la nano-feuille de borophène B<sub>36</sub>**

## II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous menons une étude computationnelle utilisant la DFT pour analyser le comportement de l'adsorption de la molécule de bromoacétone (BCT) sur la nano-feuille de borophène  $B_{36}$ . Dans un premier temps, nous analyserons la réactivité et la régiosélectivité chimique des deux structures moléculaires isolées, à savoir la BCT et le borophène  $B_{36}$ . Puis, dans un second temps, nous nous concentrerons particulièrement sur le comportement de l'adsorption de la BCT sur le borophène  $B_{36}$  en investiguant plusieurs orientations de la BCT vis-à-vis de la structure de  $B_{36}$ . Nous avons étudié également l'impact de la concentration en examinant l'adsorption de plusieurs molécules de bromoacétone (BCT), allant jusqu'à six molécules, sur la nano-feuille de borophène  $B_{36}$ . De plus, nous avons évalué la stabilité thermique du complexe  $BCT@B_{36}$  en réalisant des simulations de dynamique moléculaire ab initio (AIMD) à 300 K et 400 K.

## II.2. Détails et moyens des calculs

La structure électronique de la molécule étudiée du bromoacétone (BCT) a été optimisée au niveau B3LYP/def2-TZVPP. La structure moléculaire du BCT a été initialement préparée et pré-optimisée avec le champ de force MMFF94s en utilisant le programme Avogadro [1]. Toutes les calculs ont été réalisés à l'aide du code ORCA (Version 3.0.3 et 4.0.1.2) [2], développé par le groupe de recherche du Prof. Franck Neese.

Tout d'abord, les structures électroniques isolées du BCT et du  $B_{36}$  ont été optimisées au niveau théorique B3LYP-D3/def2-TZVPP [3,4]. Ensuite, plusieurs configurations d'interaction entre le BCT et le  $B_{36}$  ont été explorées et analysées.

Différentes fonctionnelles développées par le groupe de Head-Gordon [5], telles que B97M, B97X, et B97M [6], ont été utilisées en combinaison avec la correction de dispersion D4, et les ensembles de bases triples modifiés def2-mTZVP [7].

De plus, pour prédire et comparer le comportement des interactions entre le BCT et le  $B_{36}$ , nous avons inclus la récente méthode composite r2SCAN-3c [8], qui repose sur la méta-GGA r2SCAN [9,10], combinée à la correction de dispersion D4 [11] et à la correction géométrique de contre-poids [12].

Les potentiels électrostatiques moléculaires (MEP) [13] ont été calculés à l'aide du paquet ORCA et visualisés avec le programme Chimera de l'UCSF (version 1.10.2) [14]. Les analyses du gradient de densité réduite (RDG) et de la densité d'états (DOS) ont été réalisées avec le programme Multiwfn [15]. Cependant, les isosurfaces de la fonction de Fukui, à la fois pour l'électrophilie ( $f^-$ ) et la nucléophilie ( $f^+$ ), ont été visualisées à l'aide du programme VMD [16], en se basant sur les fichiers cubiques générés par Multiwfn.

Les descripteurs de réactivité globaux et locaux basés sur la théorie fonctionnelle de la densité conceptuelle (TFD conceptuelle) ont été estimés pour prédire la réactivité et identifier les sites réactifs sur les molécules BCT et B<sub>36</sub>. Les descripteurs de réactivité globale tels que l'orbitale moléculaire la plus haute occupée ( $E_{HOMO}$ ), l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée ( $E_{LUMO}$ ), l'écart énergétique ( $\Delta E_{gap}$ ), la dureté globale ( $\eta$ ), la douceur globale ( $\sigma$ ), l'électrophilie globale ( $\omega$ ), le pouvoir d'électro-donation ( $\omega^-$ ), le pouvoir d'électro-acceptation ( $\omega^+$ ), l'électrophilie nette ( $\Delta\omega^\pm$ ), ainsi que la rétro-donation ( $\Delta E_{back-d}$ ) ont été calculés selon l'équation suivante :

$$\Delta E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (II.1)$$

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (II.2)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} = \frac{2}{E_{LUMO} - E_{HOMO}} \quad (II.3)$$

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (II.4)$$

$$I = -E_{HOMO} \quad (II.5)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (II.6)$$

$$\omega^- = \frac{(3I + A)^2}{16(I - A)} \quad (II.7)$$

$$\omega^+ = \frac{(I + 3A)^2}{16(I - A)} \quad (II.8)$$

$$\Delta\omega^\pm = \{\omega^+ - (-\omega^-)\} \text{ or } \Delta\omega^\pm = \left\{\omega^+ - \left(\frac{1}{\omega^-}\right)\right\} \quad (II.9)$$

$$\Delta E_{back-d} = -\frac{\eta}{4} \quad (II.10)$$

Par ailleurs, la réactivité locale des molécules BCT et B<sub>36</sub> a été évaluée en utilisant les indices de Fukui, conformément aux équations suivantes [17-19]:

$$f_k^+ = q_K(N + 1) - q_K(N) \text{ (Nucleophilic attack)} \quad (II.11)$$

$$f_k^- = q_K(N) - q_K(N - 1) \text{ (Electrophilic attack)} \quad (II.12)$$

Où  $q_k$  représente la charge brute de l'atome  $k$  dans la molécule, et  $N$  le nombre d'électrons. Ainsi,  $q_K(N)$ ,  $q_K(N + 1)$ , et  $q_K(N - 1)$  correspondent respectivement aux charges de l'atome  $k$  dans les états neutre, cationique, et anionique. Les indices d'électrophilie locale ( $\omega_k^+$ ,  $\omega_k^-$ ) et de douceur locale ( $\delta_k^+$ ,  $\delta_k^-$ ) sont calculés à l'aide des équations suivantes :

$$\omega_k^+ = \omega f_k^+ \text{ (Nucleophilic attack)} \quad (II.13)$$

$$\omega_k^- = \omega f_k^- \text{ (Electrophilic attack)} \quad (II.14)$$

$$\delta_k^+ = \delta f_k^+ \text{ (Nucleophilic attack)} \quad (II.15)$$

$$\delta_k^- = \delta f_k^- \text{ (Electrophilic attack)} \quad (II.16)$$

L'expression employée pour calculer l'énergie d'adsorption est la suivante [20-21] :

$$E_{\text{ads}} = (E_{[\text{B}_{36}@\text{(BCT)}_n]} - E_{\text{B}_{36}} - nE_{\text{BCT}})/n \quad (\text{II.17})$$

$E_{[\text{B}_{36}@\text{(BCT)}_n]}$  représente l'énergie totale du complexe  $\text{B}_{36}@\text{(BCT)}_n$ ,  $E_{\text{B}_{36}}$  désigne l'énergie du nano-feuilleté  $\text{B}_{36}$  isolé, et  $E_{\text{BCT}}$  correspond à l'énergie de la molécule BCT isolée.

La stabilité thermique du complexe  $\text{BCT}@\text{B}_{36}$  a également été examinée en réalisant des simulations de dynamique moléculaire ab initio (AIMD) à 300 K et 400 K.

### II.3. La molécule de Bromoacétone "BCT"

#### II.3.1. Géométries optimisées "BCT"

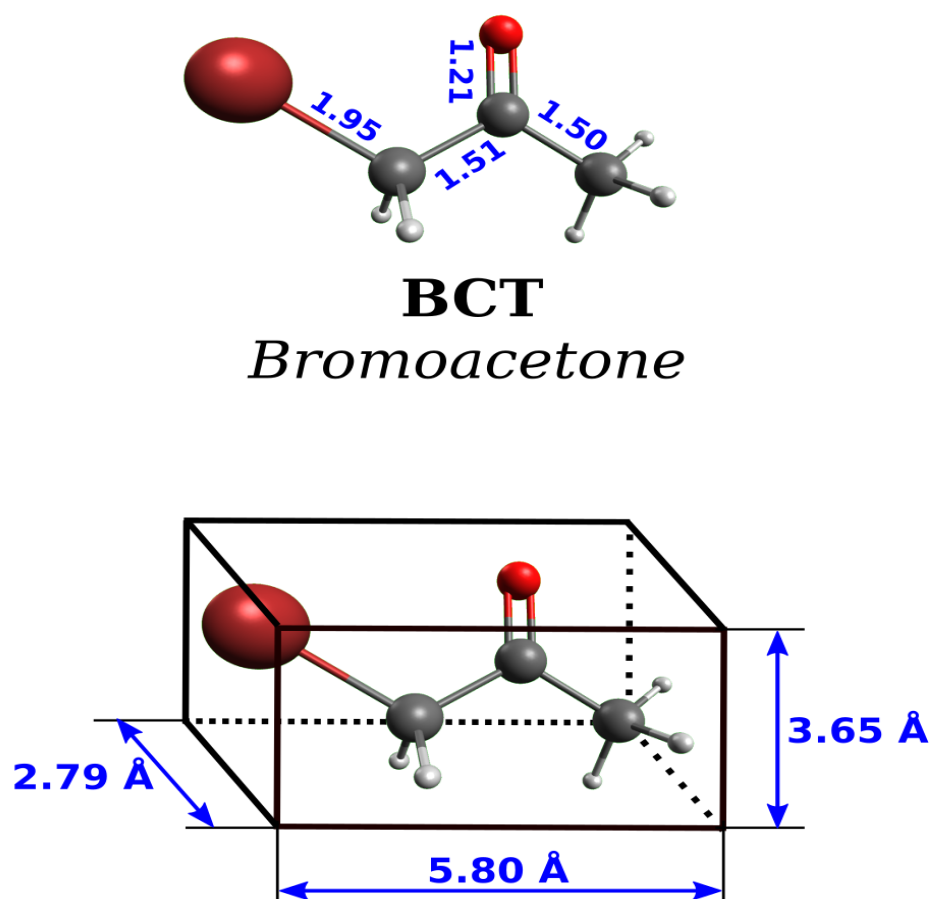


Fig. II.1. Structure optimisée de la molécule BCT

La structure électronique de la molécule de bromoacétone (BCT) optimisée au niveau B3LYP/def2-TZVPP est illustrées sur la Figure II-1, accompagnées par les longueurs de liaison (Å) les plus significatives. Tandis que tous les longueurs de liaison (Å), angles de liaison (°) et angles dièdres (°) sont détaillées dans le Tableau II.1.

Après optimisation au niveau B3LYP/def2-TZVPP de la molécule de bromoacétone (BCT), il a été déterminé que la structure moléculaire adopte une conformation compacte avec des dimensions spécifiques : une longueur de 5,80 Å, une largeur de 2,79 Å et une hauteur de 3,65 Å, comme illustré dans la Figure II-1. Ces paramètres géométriques indiquent la répartition spatiale de la molécule optimisée, suggérant une forme tridimensionnelle précise après l'optimisation quantique.

La comparaison entre la structure optimisée de la bromoacétone au niveau B3LYP/def2-TZVPP et la structure moléculaire de l'acétone, issue de données expérimentales [22], résumée dans le Tableau II.2, révèle plusieurs différences dans les longueurs de liaisons. Ces différences sont principalement attribuées à l'introduction de l'atome de brome dans la bromoacétone.

Dans l'acétone, la liaison C-O mesure 1,222 Å, la liaison C-C est de 1,507 Å, les liaisons C-H dans le plan mesurent également 1,507 Å, tandis que les liaisons C-H hors plan mesurent 1,085 Å. Ces dimensions indiquent une structure bien équilibrée pour cette molécule simple. En revanche, dans la bromoacétone, des modifications significatives sont observées. La liaison C-C près du groupe carbonyle est légèrement allongée à 1,5138 Å, tandis que la liaison C-C dans la chaîne carbonée est légèrement contractée à 1,5028 Å par rapport à l'acétone. La liaison C-O est raccourcie à 1,2133 Å, suggérant un renforcement de la double liaison en raison de l'effet inductif du brome.

L'introduction de l'atome de brome, avec une longueur de liaison Br-C de 1,9564 Å, a un effet direct sur la distribution électronique de la molécule, entraînant des ajustements dans les longueurs de liaison autour de cet atome. Cet effet inductif semble également influencer la polarisation des liaisons voisines, notamment celles impliquant l'oxygène et les hydrogènes.

**Tableau II.1**

Longueurs des liaisons, angles et angles dièdres de la structure moléculaire de la BCT optimisées au niveau B3LYP/def2-TZVPP.

Longueurs des liaisons (Å)	
C2–C1	1.5137
C3–C2	1.5028
O4–C2	1.2133
Br5–C1	1.9563
H6–C1	1.0876
H7–C1	1.0892
H8–C3	1.0906
H9–C3	1.0936
H10–C3	1.0876
Angles (°)	
H6–C1–H7	108.09
Br5–C1–H7	107.19
C2–C1–Br5	114.76
C2–C1–H6	110.23
C2–C1–H7	108.91
Br5–C1–H6	107.43
C3–C2–O4	122.84
C1–C2–O4	123.5
C1–C2–C3	113.66
H8–C3–H10	110.48
C2–C3–H10	110.17
H8–C3–H9	107.14
C2–C3–H9	108.36
H9–C3–H10	109.22
C2–C3–H8	111.37
Angles dièdres (°)	
O4–C2–C1–H6	-129.73
O4–C2–C1–Br5	-8.3
C3–C2–C1–Br5	171.47
O4–C2–C1–H7	111.83
C3–C2–C1–H7	-68.4
C3–C2–C1–H6	50.04
H8–C3–C2–C1	41.71
H10–C3–C2–O4	-15.56
H10–C3–C2–C1	164.67
H9–C3–C2–O4	103.88
H9–C3–C2–C1	-75.89

### II.3.2. Descripteurs globaux "BCT"

Les descripteurs chimiques quantiques globaux, dérivés de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ont été calculés en s'appuyant sur des méthodologies bien établies dans la littérature [23-25]. Ces descripteurs, détaillés dans le Tableau II.2, incluent notamment l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus occupée ( $E_{\text{HOMO}}$ ) et de l'orbitale moléculaire la plus basse orbitale moléculaire non occupée ( $E_{\text{LUMO}}$ ), l'écart énergétique entre LUMO et HOMO ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ), le moment dipolaire ( $\mu$ ), la polarisabilité  $\langle \alpha \rangle$ . Sont également pris en compte l'énergie totale ( $ET$ ), l'électronégativité ( $\chi$ ), la dureté ( $\eta$ ) et la douceur globales ( $\sigma$ ), l'électrophilie globale ( $\omega$ ), le pouvoir électrodonneur ( $\omega^-$ ), le pouvoir électroacceptant ( $\omega^+$ ), l'électrophilie nette ( $\Delta\omega^\pm$ ), ainsi que la rétrocession d'électrons ( $\Delta n_{\text{back-d}}$ ).

**Tableau II. 2.**  
Descripteurs de réactivité de la molécule du bromoacétone (BCT)

Paramètres	BTC
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-7.208
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-0.829
$\Delta E_{\text{gap}}$	6.379
Ionisation (eV)	7.208
Affinité (eV)	0.829
$\mu$ (Debye)	3.710
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	3.710
ET (Eh)	-2765.997
électronégativité ( $\chi$ )	4.018
Potentiel Chimique ( $\pi$ )	-4.018
Dureté chimique ( $\eta$ )	3.189
Mollesse chimique ( $\sigma$ )	0.314
Électrophilicité globale ( $\omega$ )	2.531
$\omega^-$	4.939
$\omega^+$	0.921
$\Delta\omega^\pm$	5.860
$\Delta\omega^\pm$	0.718
$\Delta n_{\text{back-d}}$	-0.797

Après optimisation au niveau B3LYP/def2-TZVPP, le Tableau II.2 indique une valeur de l'orbitale moléculaire la plus haute ( $E_{\text{HOMO}}$ ) de -7,208 eV et de l'orbitale moléculaire la plus

basse ( $E_{LUMO}$ ) de -0,829 eV. De plus, l'écart énergétique élevé entre ces deux orbitales,  $\Delta E_{gap} = 6,379$  eV.

.La molécule présente un moment dipolaire ( $\mu$ ) de 3,710 Debye et une polarisabilité  $\langle\alpha\rangle$  de 3,710 a.u., indiquant une réponse modérée à un champ électrique externe.

En termes de réactivité chimique, l'électronégativité ( $\chi$ ) est de 4,018 eV, le potentiel chimique ( $\pi$ ) est de -4,018 eV, et la dureté chimique ( $\eta$ ) est de 3,189 eV, tandis que la mollesse chimique ( $\sigma$ ) est de 0,314 eV.

Cependant, plusieurs études [23,25] ont montré qu'une faible valeur de  $\Delta E_{gap}$  est souvent associée à une faible dureté globale  $\eta$  et à une grande mollesse chimiques  $\sigma$ . Nos résultats regroupés dans le Tableau montrent une valeur de dureté  $\eta = 3.189$  eV et valeur de la Mollesse chimique  $\sigma = 0.314$  eV.

L'électrophilie globale ( $\omega$ ) est de 2,531 eV, avec un pouvoir électrodonneur ( $\omega^-$ ) de 4,939 eV et un pouvoir électroacceptant ( $\omega^+$ ) de 0,921 eV. L'électrophilie nette ( $\Delta\omega^\pm$ ) est évaluée à 5,860 eV, tandis que la rétrocession d'électrons ( $\Delta n_{back-d}$ ) est de -0,797, indiquant une légère tendance à accepter des électrons.

Les descripteurs chimiques calculés (voir Tableau II.2) pour la molécule de bromoacétone **BCT** offrent des informations précieuses sur ses propriétés électroniques. Toute fois, ces descripteurs globaux de réactivité ne permettent pas de déterminer directement si la bromoacétone est plus ou moins réactive. Néanmoins, ils sont cruciaux pour effectuer des comparaisons futures, en particulier avec des dérivés, à condition d'utiliser la même méthode de calcul.

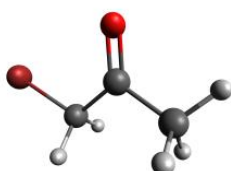
### II.3.3. Orbitales moléculaires frontières "BCT"

Selon les données disponibles dans la littérature [23-25], les orbitales moléculaires HOMO et LUMO sont couramment associées aux capacités de la molécule à donner et à accepter des électrons, respectivement. Plus précisément, l'orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) est souvent liée à la tendance de la molécule à fournir des électrons lors d'interactions chimiques, tandis que l'orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) est associée à la capacité de la molécule à accepter des électrons d'une autre espèce chimique.

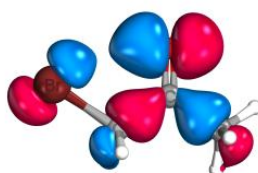
Cette relation est essentielle pour comprendre les mécanismes de réactivité chimique. La position relative de ces orbitales dans le diagramme d'énergie détermine la facilité avec laquelle une molécule peut participer à des processus de **transfert d'électrons**

Les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO ont été exploitées pour analyser et comprendre la réactivité chimique. La structure BCT optimisée au niveau théorique B3LYP-D3/def2-TZVPP, ainsi que les distributions des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) de la BCT, sont illustrées dans la Figure II.2.

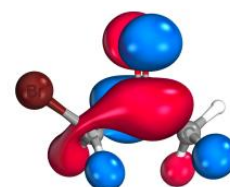
**Structure optimisée**



**HOMO**



**LUMO**



**Fig. II.2.** Distribution des densités des orbitales moléculaires frontalières (HOMO et LUMO) de la molécule de BCT.

D'après les résultats illustrés dans la Figure II.2, il est notable que, dans la structure de la BCT, l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) est principalement localisée sur la liaison carbonyle (C=O). Cette localisation suggère que la liaison carbonyle C=O pourrait être un site réactif potentiel pour une interaction, étant particulièrement propice à l'acceptation d'électrons provenant de la nano-feuille de borophène B<sub>36</sub>.

En revanche, l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO) est répartie sur l'ensemble de la molécule, avec une concentration sur l'atome d'oxygène du groupe carbonyle et sur l'atome de brome. Cela suggère que l'atome de brome (Br) est susceptible d'interagir efficacement avec la surface du B<sub>36</sub> en fournissant des électrons, comme en témoigne la Figure II.2.

#### II.3.4. Potentiels électrostatiques moléculaires (MEP) "BCT"

L'analyse du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) confirme les résultats des orbitales moléculaires frontières, suggérant que le site le plus réactif de la molécule de BCT est l'atome d'oxygène du groupe carbonyle. Cela est indiqué par le potentiel le plus négatif (zones rouges) sur cet atome, comme illustré dans la Figure II.3.

Cette observation indique que l'atome d'oxygène est le site le plus réactif de la molécule, capable d'agir comme un donneur d'électrons. Ce résultat est en parfaite concordance avec les conclusions précédentes tirées de l'analyse des orbitales moléculaires frontières, montrant des zones de charge négative concentrées autour de l'atome d'oxygène, renforce cette idée en suggérant une forte probabilité d'interactions électrophiles à ce site. Ainsi, l'atome d'oxygène joue un rôle clé dans les interactions chimiques potentielles, corroborant son importance dans la réactivité globale de la molécule.

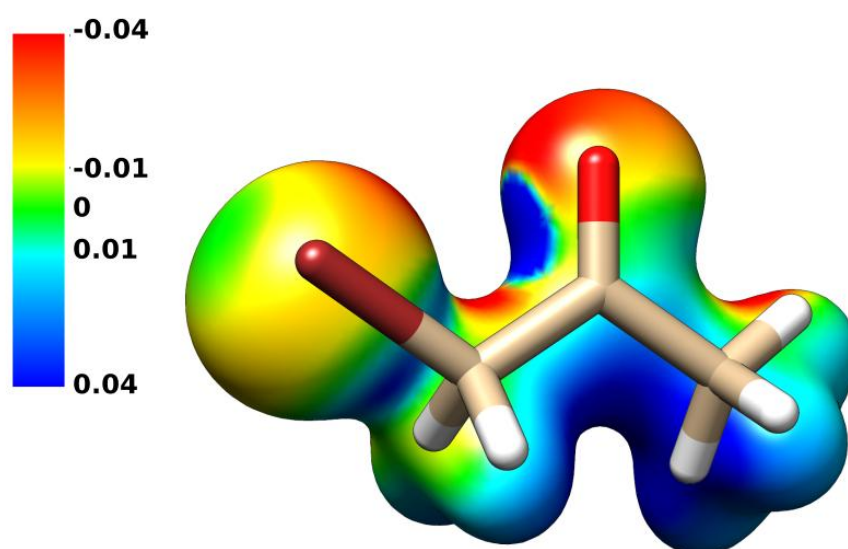


Fig. II.3. Cartes du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de la molécule BCT.

### II.3.5. Fukui functions "BCT"

Les cartes d'isosurface de Fukui des attaques électrophiles et nucléophiles sont présentées à la figure II.4, associées aux valeurs les plus élevées des indices de Fukui calculés  $f^+$  (rouge) et  $f^-$  (bleu).

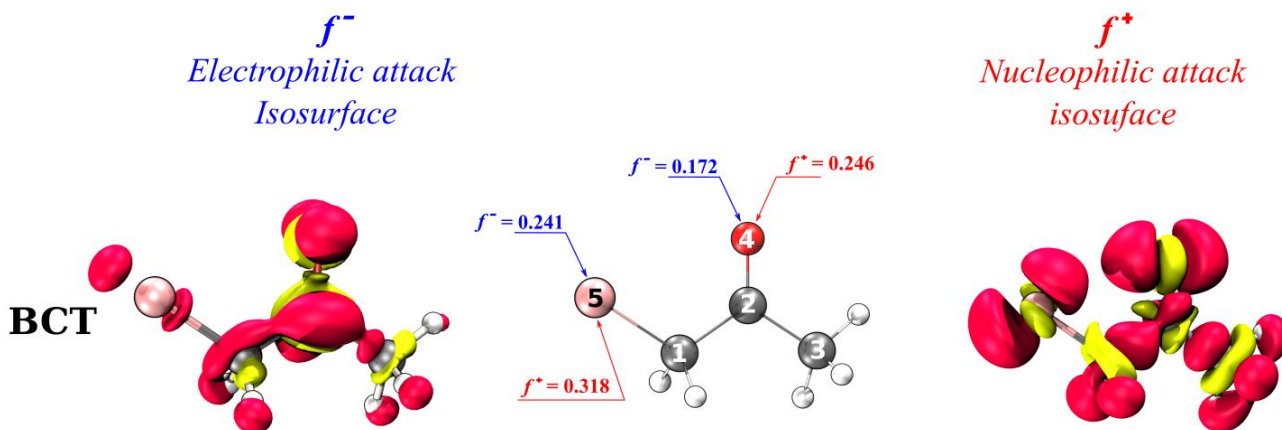


Fig. II.4. Les cartes d'isosurface de Fukui (attaques électrophiles  $f^-$  (gauche) et nucléophiles  $f^+$  (droite)), associées aux valeurs les plus élevées des indices de Fukui calculés  $f^-$  et  $f^+$  (center) de la molécule de BCT.

Tableau II. 3.

Fonctions de Fukui condensées ( $f_k^+$ ,  $f_k^-$ ), électrophilie locale ( $\omega_k^+$ ,  $\omega_k^-$ ) et douceur locale ( $\delta_k^+$ ,  $\delta_k^-$ ) de la molécule de bromoacétone (BCT).

Atms	$f_k^+$	$f_k^-$	$\Delta f$	$\omega_k^+$	$\omega_k^-$	$\delta_k^+$	$\delta_k^-$
C1	0,052	0,059	-0,007	0,132	0,149	0,016	0,018
C2	0,083	0,155	-0,072	0,210	0,393	0,026	0,049
C3	0,064	0,050	0,014	0,161	0,126	0,020	0,016
O4	<b>0,246</b>	<b>0,172</b>	0,073	0,622	0,436	0,077	0,054
Br5	<b>0,318</b>	<b>0,241</b>	0,078	0,806	0,609	0,100	0,075
H6	0,046	0,090	-0,044	0,116	0,227	0,014	0,028
H7	0,053	0,052	0,001	0,135	0,131	0,017	0,016
H8	0,048	0,047	0,001	0,121	0,118	0,015	0,015
H9	0,048	0,090	-0,042	0,121	0,228	0,015	0,028
H10	0,043	0,045	-0,002	0,109	0,114	0,013	0,014

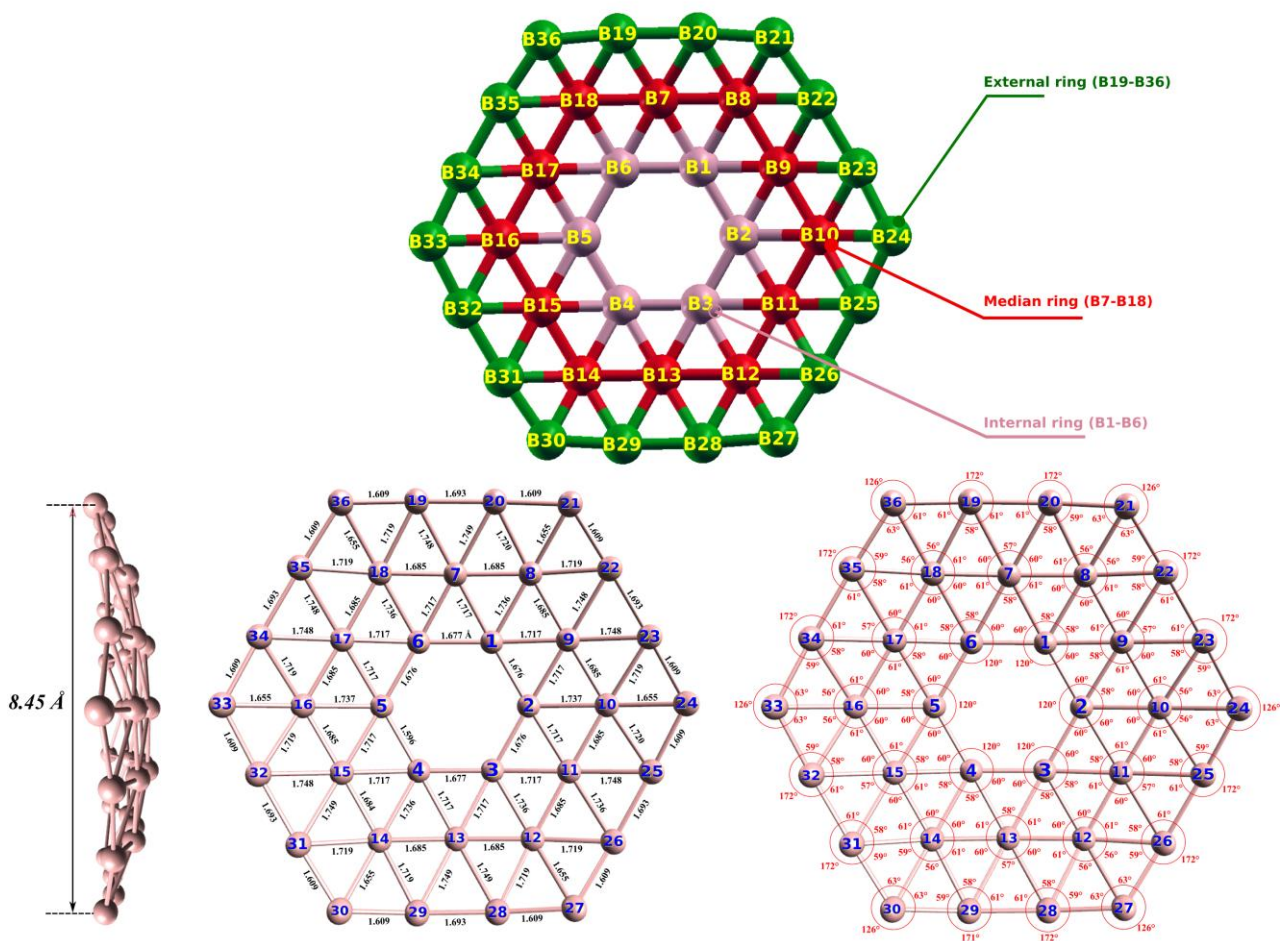
En observant les cartes d'isosurfaces de Fukui présentées dans la Figure. II.4 ainsi que sur le Tableau II. 3, il apparaît clairement que l'atome d'oxygène et de brome constituent des sites favorables pour les attaques nucléophiles et électrophiles.

## II.4. La nano-feuille de Borophène "B<sub>36</sub>"

### II.4.1. Géométries optimisées "B<sub>36</sub>"

La géométrie optimisée de la nanofeuille de borophène B<sub>36</sub> a été déterminée à l'aide des calculs théoriques au niveau B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVPP, comme illustré à la Figure II.5 et au Tableau II.4.

Nous avons également utilisé la base def2-TZVPP [26] ainsi que six fonctionnelles hybrides avec différents pourcentages d'échange Hartree-Fock (HF) : M06L [27] (0% d'échange HF), TPSSh [28] (10% d'échange HF), B3LYP [29-31] (20% d'échange HF), M06 [27] (27% d'échange HF), M062X [27] (54% d'échange HF), et CAM-B3LYP [32] (19-65% d'échange HF), en utilisant le modèle de solvation implicite SMD [33], que nous avons rassemblé sous forme d'annexe 2.



**Fig. II.5.** Structure géométrique optimisée de la nano-feuille B<sub>36</sub> calculée au niveau B3LYP/def2-TZVPP. (A) Vue latérale ; (B), (C) vues de dessus ; (B) : Longueurs de liaison (Å) et (C) : Angles de liaison (°).

Nos résultats concordent avec les données expérimentales [34] ainsi qu'avec les études théoriques antérieures [35-42], confirmant que le borophène  $B_{36}$  est constitué de trois types d'anneaux de tailles différentes : internes (B1–B6), intermédiaires (B7–B18), et externes (B19–B<sub>36</sub>), comme illustré dans la Figure II.5.

Le borophène  $B_{36}$  présente une structure quasi-planaire avec un trou central hexagonal et une symétrie hexagonale parfaite de type  $C6v$  [12].

La structure optimisée au niveau B3LYP/def2-TZVPP prédit des longueurs de liaison B-B variant entre 1,609 et 1,749 Å, en accord avec les valeurs calculées par Rostami et Soleymanabadi [36].

Cependant, il convient de noter que les calculs de fréquence, effectués au même niveau de théorie pour les structures rapportées, n'ont révélé aucune fréquence imaginaire.

#### II.4.2. Descripteurs globaux "B<sub>36</sub>"

**Tableau II.4.**  
Descripteurs de réactivité de la molécule du borophène  $B_{36}$

<b>Paramètres</b>	
<b>E<sub>HOMO</sub> (eV)</b>	-5.732
<b>E<sub>LUMO</sub> (eV)</b>	-3.851
<b>ΔE<sub>gap</sub></b>	1.881
<b>Ionisation (eV)</b>	5.732
<b>Affinité (eV)</b>	3.851
<b>μ (Debye)</b>	
<b>&lt; α &gt; (a.u.)</b>	
<b>ET (Eh)</b>	-893.101
<b>électronégativité (χ)</b>	4.791
<b>Potentiel Chimique (π)</b>	-4.791
<b>Dureté chimique (η)</b>	0.941
<b>Mollesse chimique (σ)</b>	1.063
<b>Électrophilicité globale (ω)</b>	12.204
<b>ω<sup>-</sup></b>	14,718
<b>ω<sup>+</sup></b>	9,927
<b>Δω<sup>±</sup></b>	24,646
<b>Δω<sup>±</sup></b>	9,859
<b>Δn<sub>back-d</sub></b>	-0.235

Il est bien établi dans la littérature que l'écart énergétique LUMO-HOMO ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ) est un indicateur crucial pour prédire et comprendre la réactivité chimique des molécules organiques. Une petite (grande) valeur de  $\Delta E_{\text{gap}}$  est généralement associée à une réactivité chimique élevée (faible) [23-25].

Selon le principe des acides et bases durs et mous (HSAB) [43,44], l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus occupée ( $E_{\text{HOMO}}$ ) et celle de l'orbitale moléculaire non occupée ( $E_{\text{LUMO}}$ ) sont souvent associées à la capacité de donation et d'acceptation d'électrons, respectivement. Une augmentation des valeurs de  $E_{\text{HOMO}}$  et/ou une diminution des valeurs de  $E_{\text{LUMO}}$  peuvent faciliter l'adsorption en influençant le processus de transport à travers la couche adsorbée.

L'interaction entre deux espèces, comme une surface adsorbante  $B_{36}$  et une molécule adsorbée BCT, peut être analysée en fonction de leurs niveaux d'énergie HOMO et LUMO. Selon le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases), une interaction favorable entre un adsorbant et un adsorbat pourrait être suggérée par la proximité des énergies HOMO et LUMO.

D'après les résultats des Tableaux II.2 (molécule de BCT) et II.4 (surface  $B_{36}$ ), l'adsorbant (surface  $B_{36}$ ) présente un  $E_{\text{HOMO}}$  de -5,732 eV et un  $E_{\text{LUMO}}$  de -3,851 eV, tandis que l'adsorbat (molécule BCT) a un  $E_{\text{HOMO}}$  de -7,208 eV et un  $E_{\text{LUMO}}$  de -0,829 eV.

Pour une interaction forte, la HOMO de l'une des espèces devrait être proche du LUMO de l'autre, et vice versa. Cependant, on observe ici une différence significative entre les énergies HOMO et LUMO des deux espèces.

La différence entre la HOMO de l'adsorbant  $B_{36}$  (-5,732 eV) et le LUMO de l'adsorbat BCT (-0,829 eV) est d'environ 4,903 eV, tandis que celle entre la HOMO de l'adsorbat BCT (-7,208 eV) et la LUMO de l'adsorbant  $B_{36}$  (-3,851 eV) est d'environ 3,357 eV.

Ces écarts suggèrent qu'une interaction est possible, mais elle ne serait pas particulièrement forte **selon les critères du principe HSAB**. En d'autres termes, l'interaction pourrait se produire, mais elle ne serait pas optimale pour le transfert d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Il est important de souligner que, malgré les écarts d'énergies HOMO-LUMO (entre adsorbat et adsorbant), l'interaction entre la molécule BCT (adsorbat) et la surface  $B_{36}$

(adsorbant) pourrait être influencée par plusieurs autres facteurs allant au-delà des simples considérations HSAB. Voici quelques facteurs les plus importants qui pourraient avoir un impact significatif :

\* **Formation de Liaison Chimique:** La formation d'une liaison chimique, comme la liaison B-O, peut fortement stabiliser l'adsorption.

\* **Interactions de Surface:** Les interactions spécifiques entre la molécule adsorbée et les sites réactifs à la surface du borophène ( $B_{36}$ ) peuvent jouer un rôle crucial. Les sites réactifs à la surface, comme les bords ou les défauts, peuvent offrir des conditions idéales pour une interaction plus forte avec l'adsorbat.

\* **Effets de Réarrangement de la Structure:** La surface du borophène  $B_{36}$  pourrait subir des réarrangements structuraux pour accommoder l'adsorbat, ce qui peut réduire l'énergie globale du système. Ces réarrangements peuvent inclure la déformation de la surface du borophène ou des modifications dans l'adsorbat pour maximiser l'interaction.

\* **Effets de Polarisation:** L'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat peut induire une polarisation des nuages électroniques, augmentant ainsi l'attraction entre les deux espèces, même si les niveaux d'énergie HOMO et LUMO ne sont pas parfaitement alignés.

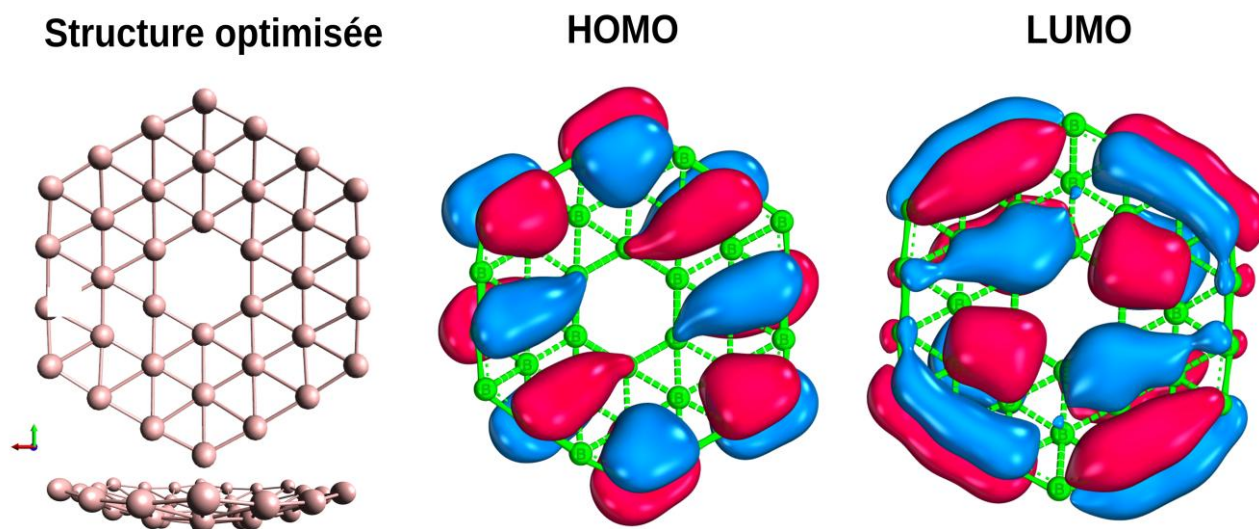
\* **Caractéristiques de la Surface du Borophène:** Le borophène  $B_{36}$  est un matériau 2D avec des propriétés électroniques et chimiques uniques, y compris une forte réactivité de surface qui peut jouer un rôle dans l'adsorption. La densité de l'état électronique au niveau de la surface peut aussi contribuer à une interaction plus forte.

#### II.4.3. Orbitales moléculaires frontières'' $B_{36}$ ''

La structure électronique optimisée de  $B_{36}$  au niveau théorique B3LYP-D3/def2-TZVPP, ainsi que ses orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO), est présentée à la Figure II.6.

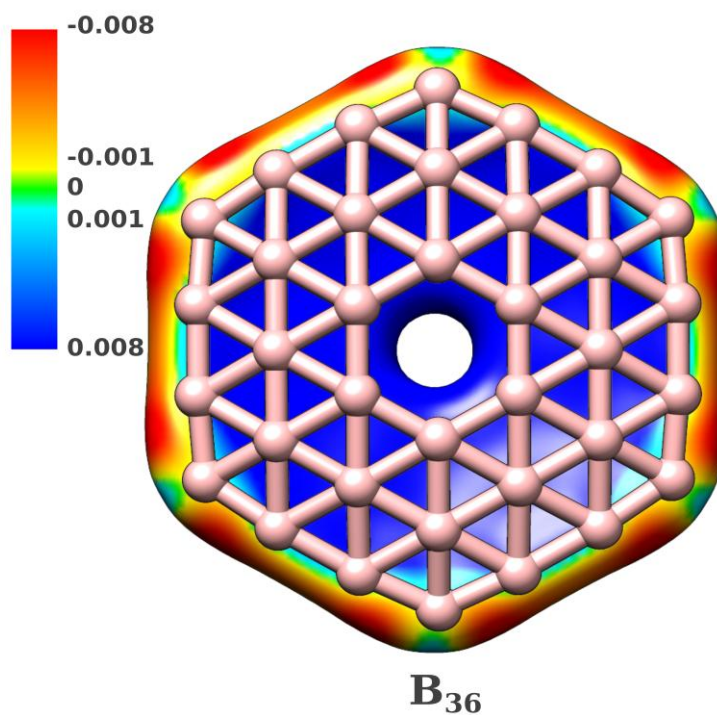
Les densités électroniques de l'orbitale moléculaire la plus occupée (HOMO) et de l'orbitale moléculaire non occupée (LUMO) pour la structure de  $B_{36}$  sont principalement localisées sur la surface de la molécule, avec une contribution significative des atomes de

bore sur les côtés. Cela suggère que les sites les plus réactifs pour les attaques électrophiles et nucléophiles se trouvent dans ces régions.



**Fig. II.6.** Distribution des densités des orbitales moléculaires frontalières (HOMO et LUMO) de la borophène  $B_{36}$ .

#### II.4.4. Potentiels électrostatiques moléculaires (MEP) " $B_{36}$ "



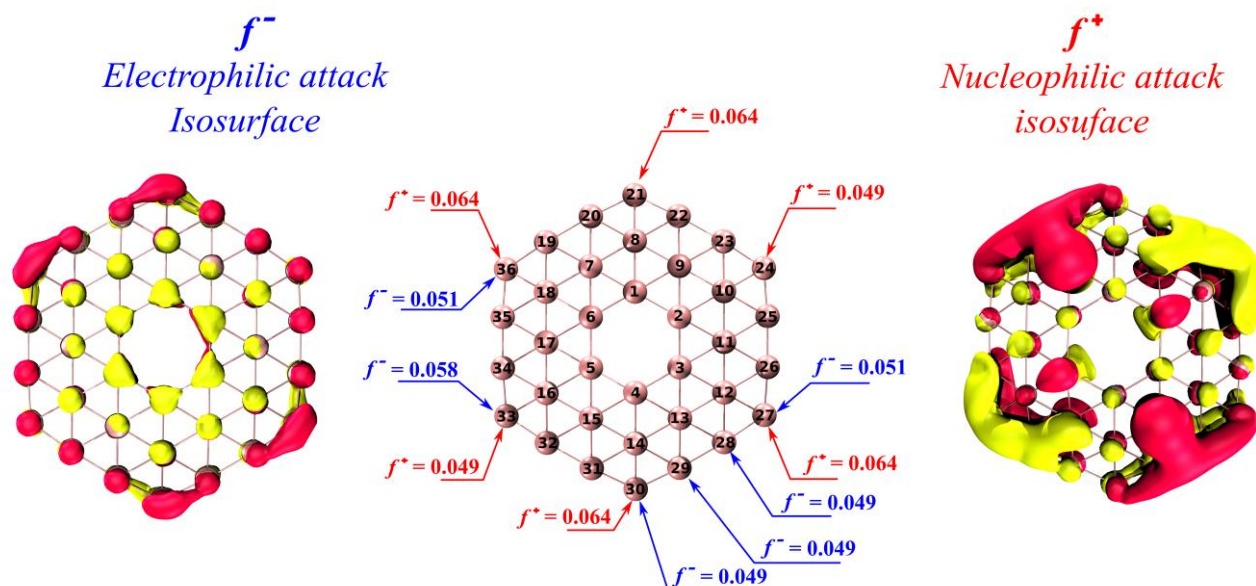
**Fig. II.7.** Cartes du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de la borophène  $B_{36}$ .

L'analyse du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de la nanofeuille de borophène  $B_{36}$  est illustrée à la Figure II.6.

L'analyse du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) confirme les résultats obtenus pour les orbitales moléculaires frontières, indiquant que les sites les plus réactifs sur le borophène  $B_{36}$  sont les atomes latéraux de la structure  $B_{36}$ , marqués par une charge négative (surface rouge).

#### II.4.5. Fukui functions "B<sub>36</sub>"

La fonction de Fukui condensée calculée, l'électrophilie locale et la douceur locale de  $B_{36}$ , en utilisant les charges atomiques de Hirshfeld, sont résumées dans le Tableau II.5.



**Fig. II.8.** Les cartes d'isosurface de Fukui (attaques électrophiles  $f^-$  (gauche) et nucléophiles  $f^+$  (droite)), associées aux valeurs les plus élevées des indices de Fukui calculés  $f^-$  et  $f^+$  (center) de la borophène  $B_{36}$ .

Les cartes d'isosurface de Fukui pour les attaques électrophiles et nucléophiles sont présentées à la Figure II.8, avec les valeurs les plus élevées des indices de Fukui calculés  $f_k^+$  (en rouge) et  $f_k^-$  (en bleu).

En examinant les cartes d'isosurface de Fukui présentées dans la Figure II.8, il est évident que, pour la BCT, les atomes d'oxygène et de brome sont des sites favorables pour les attaques nucléophiles et électrophiles.

**Tableau II.5.**

Fonctions de Fukui condensées ( $f_k^+$ ,  $f_k^-$ ), électrophilie locale ( $\omega_k^+$ ,  $\omega_k^-$ ) et douceur locale ( $\delta_k^+$ ,  $\delta_k^-$ ) de la molécule de la borophène B<sub>36</sub>.

Atms	$f_k^+$	$f_k^-$	$\Delta f$	$\omega_k^+$	$\omega_k^-$	$\delta_k^+$	$\delta_k^-$
B1	0,007	0,008	0,000	0,088	0,093	0,008	0,008
B2	0,006	0,029	-0,022	0,075	0,349	0,007	0,030
B3	0,007	0,012	-0,005	0,088	0,152	0,008	0,013
B4	0,007	0,007	0,000	0,088	0,091	0,008	0,008
B5	0,006	0,028	-0,022	0,075	0,348	0,007	0,030
B6	0,007	0,012	-0,005	0,088	0,152	0,008	0,013
B7	0,006	0,012	-0,006	0,071	0,150	0,006	0,013
B8	0,015	0,008	0,008	0,185	0,093	0,016	0,008
B9	0,023	0,008	0,015	0,280	0,096	0,024	0,008
B10	0,008	0,017	-0,009	0,100	0,208	0,009	0,018
B11	0,024	0,007	0,018	0,296	0,081	0,026	0,007
B12	0,015	0,010	0,005	0,181	0,120	0,016	0,010
B13	0,006	0,012	-0,006	0,072	0,150	0,006	0,013
B14	0,015	0,007	0,008	0,184	0,091	0,016	0,008
B15	0,023	0,008	0,015	0,282	0,097	0,025	0,008
B16	0,008	0,017	-0,009	0,099	0,205	0,009	0,018
B17	0,024	0,007	0,018	0,296	0,081	0,026	0,007
B18	0,015	0,010	0,005	0,180	0,121	0,016	0,011
B19	0,038	0,049	-0,011	0,461	0,600	0,040	0,052
B20	0,037	0,049	-0,012	0,450	0,595	0,039	0,052
B21	0,064	0,049	0,015	0,786	0,597	0,068	0,052
B22	0,026	0,034	-0,008	0,322	0,421	0,028	0,037
B23	0,042	0,037	0,005	0,509	0,451	0,044	0,039
B24	0,049	0,058	-0,008	0,602	0,705	0,052	0,061
B25	0,041	0,033	0,009	0,503	0,398	0,044	0,035
B26	0,027	0,031	-0,004	0,328	0,375	0,029	0,033
B27	0,064	0,051	0,013	0,777	0,623	0,068	0,054
B28	0,038	0,049	-0,011	0,463	0,601	0,040	0,052
B29	0,037	0,049	-0,012	0,450	0,593	0,039	0,052
B30	0,064	0,049	0,016	0,786	0,597	0,069	0,052
B31	0,026	0,034	-0,008	0,322	0,421	0,028	0,037
B32	0,042	0,037	0,005	0,509	0,451	0,044	0,039
B33	0,049	0,058	-0,008	0,602	0,705	0,052	0,061
B34	0,041	0,033	0,009	0,502	0,398	0,044	0,035
B35	0,027	0,031	-0,004	0,327	0,374	0,029	0,033
B36	0,064	0,051	0,013	0,777	0,623	0,068	0,054

Pour la surface B<sub>36</sub>, les atomes de bore B21, B24, B27, B30, B33 et B36 sont identifiés comme des sites privilégiés pour les attaques nucléophiles, tandis que les atomes B27, B28, B29, B30, B33 et B36 sont considérés comme appropriés pour les attaques électrophiles, comme illustré dans la Figure II.8.

## II.5. Adsorption d'une seule molécule de BCT sur le borophène B<sub>36</sub>

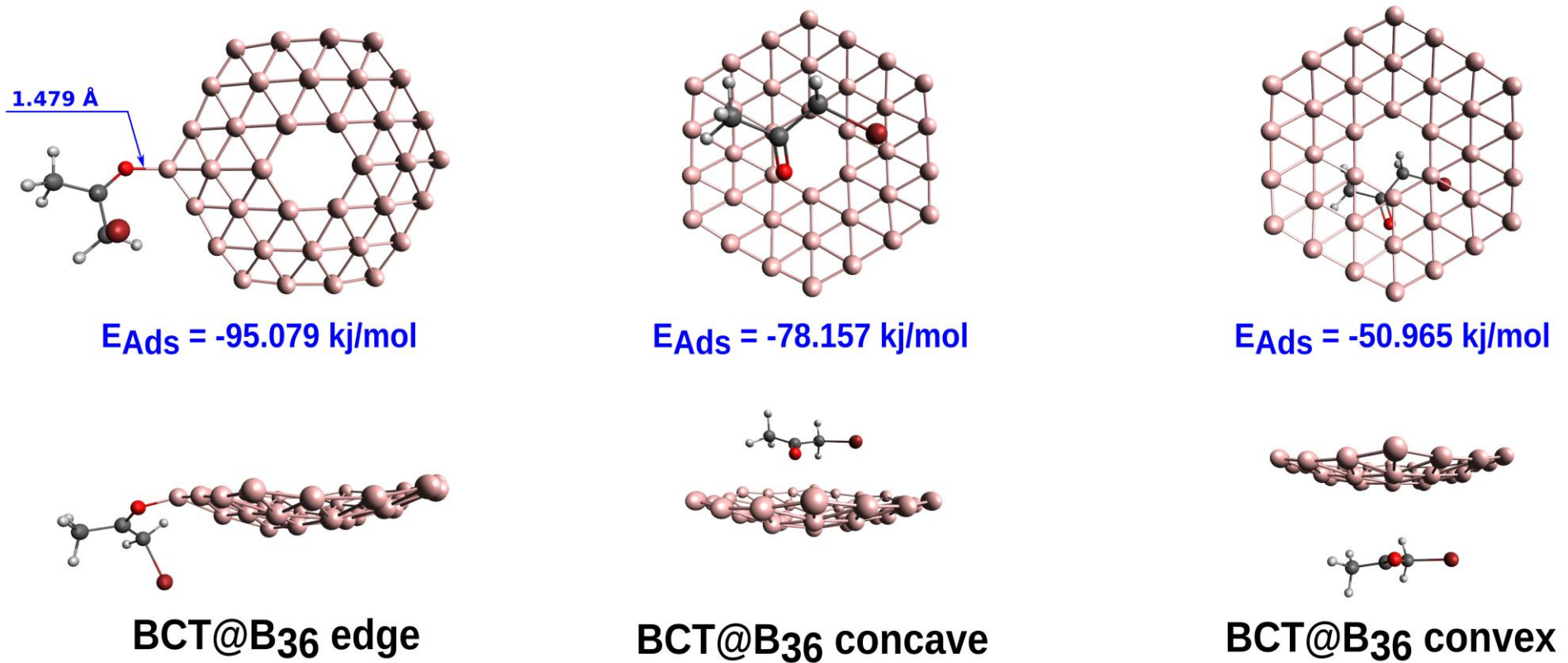
Sur la base des résultats des calculs DFT, nous avons examiné et comparé les trois configurations d'adsorption les plus stables, résumées et illustrées dans la Figure II.9, tandis que les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO correspondantes sont présentées dans la figure Fig. II.10.

La molécule de BCT peut s'adsorber sur le nano-feuille de B<sub>36</sub> borophène avec la formation d'une liaison B–O au bord du B<sub>36</sub> borophène, associée à une énergie d'adsorption de -95,08 kJ/mol. La liaison B–O établie entre la molécule BCT et le nano-feuillet B<sub>36</sub>, d'une longueur de 1,48 Å, est légèrement plus courte que la somme des rayons covalents O-B ( $r_O^{cov} + r_B^{cov} = 0.66 + 0.84 = 1.50$  Å) [63], et considérablement plus courte que la somme des rayons de van der Waals ( $r_O^{van} + r_B^{van} = 1.40 + 1.74 = 3.14$  Å) [64], ce qui suggère un processus potentiel de chimisorption comme mécanisme d'inhibition.

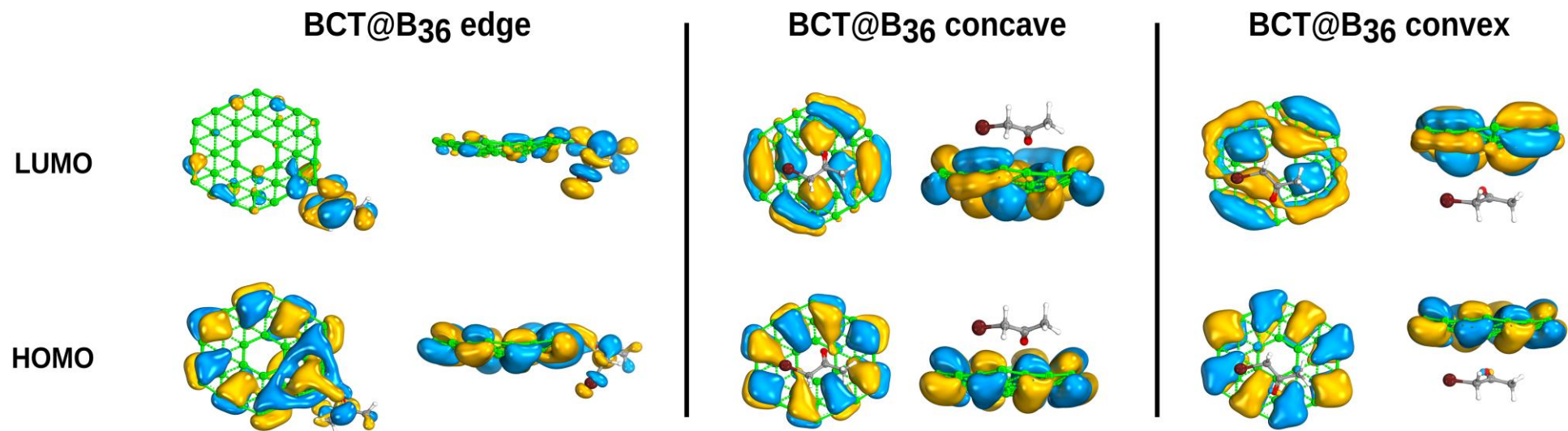
D'autre part, la molécule de BCT peut également interagir avec le B<sub>36</sub> borophène sans formation de liaisons covalentes. Cette interaction peut se produire à travers deux complexes stables distincts : l'un situé sur le côté concave (Figure II.9) avec une énergie d'interaction d'environ -78,16 kJ/mol, et l'autre sur le côté convexe avec une énergie d'environ -50,07 kJ/mol.

Les distances calculées entre les atomes de la molécule BCT (C, H, O, et Br) et les atomes de bore les plus proches du B<sub>36</sub> borophène dans les complexes BCT@B<sub>36</sub> concave et BCT@B<sub>36</sub> convexe sont comprises entre 3,06 et 3,10 Å. Ces interactions présentent des longueurs bien supérieures à la somme des rayons covalents de B–O (1,50 Å), B–H (1,15 Å), B–C (1,60 Å), et B–Br (2,04 Å) [45].

De plus, ces distances sont comparativement plus longues que la somme des rayons de van der Waals des paires d'atomes sélectionnées : B–O (3,14 Å), B–H (2,94 Å), B–C (3,44 Å), et B–Br (3,69 Å) [46]. Par conséquent, ces interactions impliquent de faibles forces d'attraction entre la molécule de BCT et le nano-feuillet B<sub>36</sub>.



**Fig. II.9.** Géométries optimisées des trois complexes les plus stables: (a) BCT@B<sub>36</sub> bord, (b) BCT@B<sub>36</sub> concave, and (c) BCT@B<sub>36</sub> convex.



**Fig. II.10.** Distributions des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) des trois complexes les plus stables; (a) BCT@B<sub>36</sub> bord, (b) BCT@B<sub>36</sub> concave, and (c) BCT@B<sub>36</sub> convex.

L'inspection des distributions des orbitales moléculaires frontières (Figure II.10), y compris l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus occupée (HOMO) et l'énergie l'orbitale moléculaire non occupée (LUMO) pour les complexes concaves et convexes BCT@B<sub>36</sub>, montre que les orbitales HOMO et LUMO sont entièrement localisées sur le B<sub>36</sub> borophène. Cela contraste avec la configuration de bord, où la distribution LUMO est principalement localisée sur la molécule de BCT, tandis que l'orbitale HOMO est répartie sur l'ensemble de la structure BCT@B<sub>36</sub>.

De plus, une analyse des interactions non covalentes basée sur l'analyse du gradient de densité réduit (RDG-NCI) a été effectuée pour examiner et identifier la nature des interactions responsables de la stabilité exceptionnelle dans les systèmes étudiés, y compris les interactions intermoléculaires dans les complexes concaves et convexes BCT@B<sub>36</sub>.

La Figure II.11 présente les isosurfaces RDG-NCI pour les trois complexes les plus stables, à savoir les configurations de bord, concave, et convexe (voir Figure II.11 a-c). Le spectre des couleurs varie du bleu au rouge, représentant les valeurs dans la plage de  $-0,05 \text{ a.u.} < \rho * \text{sign}(\lambda_2) < 0,05 \text{ a.u.}$

Des isosurfaces de couleur vertes plus prononcées ont été observées entre la molécule BCT et le nano-feuille B<sub>36</sub> dans les complexes concave et convexe BCT@B<sub>36</sub> (configurations b et c, respectivement). Ces isosurfaces se distinguent par une combinaison de teintes vert clair et vert foncé.

La zone vert clair indique des interactions fortes dominées par les forces de van der Waals. Ces contacts ont été observés non seulement entre l'atome d'oxygène du groupe carbonyle et la surface du B<sub>36</sub>, mais aussi entre l'atome de brome et le B<sub>36</sub>, ainsi qu'entre les atomes d'hydrogène des groupes méthyles les plus proches et la surface du B<sub>36</sub>. Les diagrammes de dispersion RDG 2D confirment l'existence de ces interactions faibles dans la région de  $\lambda_2(\rho)$  comprise entre -0,002 et -0,012 unités atomiques (u.a.), comme illustré dans la Figure II.11 a-c.

En revanche, une zone vert foncé est également observée dans les isosurfaces des complexes concave et convexe BCT@B<sub>36</sub>, entre l'atome de carbone de la molécule BCT et la surface B<sub>36</sub>, correspondant à des plages de 0,00 à 0,01 u.a., comme le montre le diagramme de dispersion 2D (Figure II.11 a-c), en raison d'interactions faibles de type van der Waals.

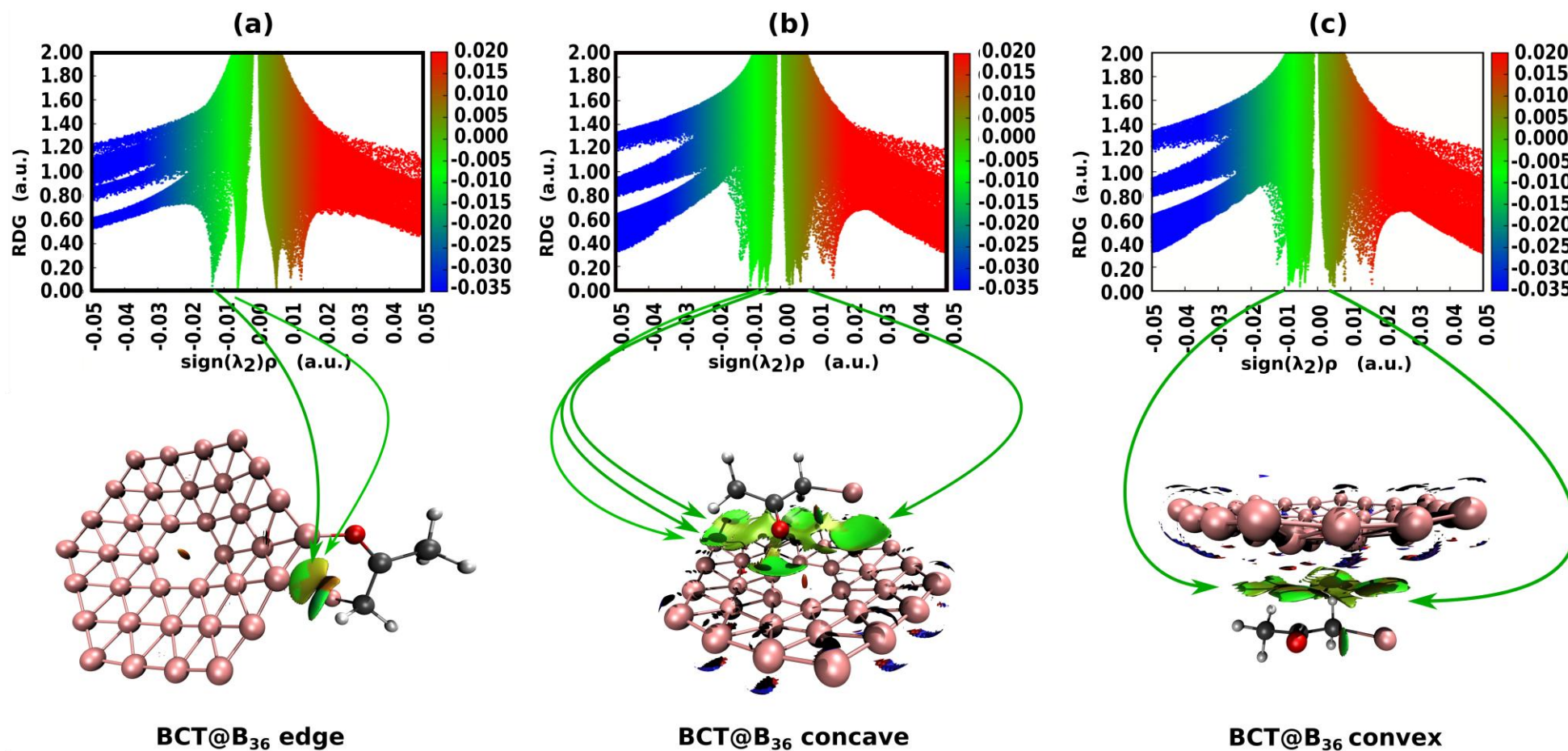
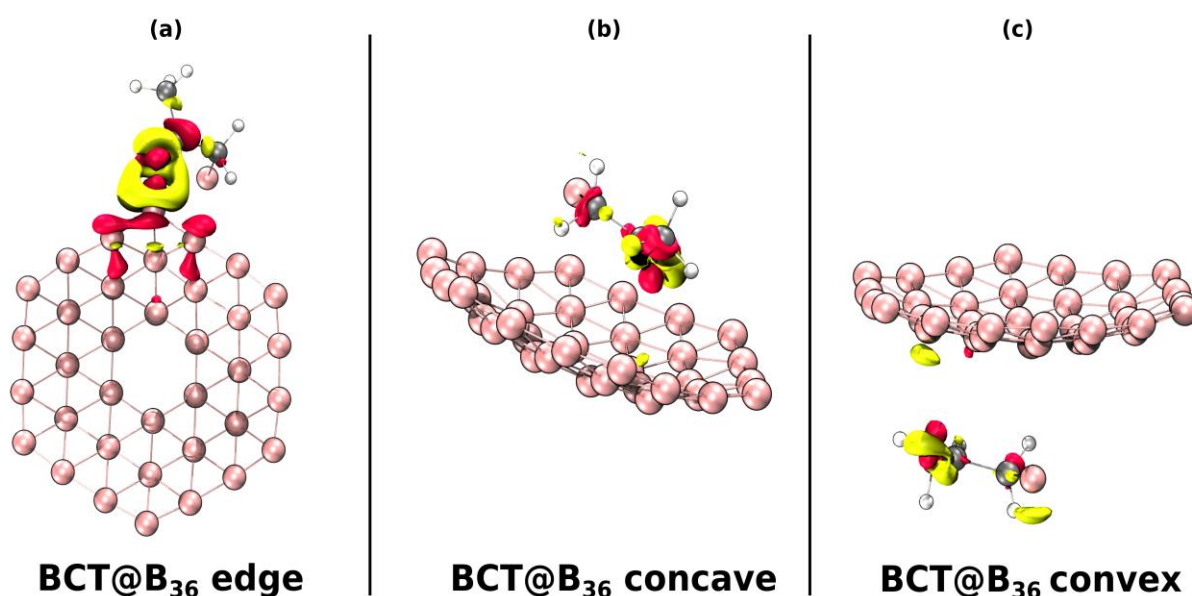


Fig. II.11. L'analyse du gradient de densité réduit des interactions non covalentes (NCI-RDG) des trois complexes les plus stables; (a) BCT@B<sub>36</sub> bord, (b) BCT@B<sub>36</sub> concave, and (c) BCT@B<sub>36</sub> convexe.

D'autre part, dans la configuration la plus stable du bord BCT@B<sub>36</sub> (configuration (a)), nous observons non seulement la formation d'une liaison covalente B–O qui a stabilisé le complexe, mais aussi une interaction de type van der Waals entre l'atome de brome de la molécule BCT et l'atome de bore latéral de la surface B<sub>36</sub>.

Cette observation est clairement illustrée dans la Figure II.11 (a), où une isosurface verte est visible entre l'atome de brome de la molécule BCT et l'atome de bore du B<sub>36</sub>. De plus, dans le diagramme RDG 2D, cette interaction est évidente à environ 0,005 et 0,015 u.a., confirmant la présence de forces de van der Waals.



**Fig. II.12.** Cartes de différence de densité de charge (CDD) des trois complexes les plus stables: (a) BCT@B<sub>36</sub> bord, (b) BCT@B<sub>36</sub> concave, and (c) BCT@B<sub>36</sub> convex.

Par ailleurs, nous avons exploré la redistribution des charges après l'interaction de la molécule de BCT avec le nano-filament B<sub>36</sub> à l'aide des calculs de la différence de densité de charge (CDD). La Figure II.12 présente les diagrammes de différence de densité de charge pour les configurations les plus stables de l'interaction entre la molécule de BCT et la feuille B<sub>36</sub>.

Ces tracés utilisent une valeur d'isosurface de 0,002 e/Å<sup>3</sup>, où les régions rouges indiquent un appauvrissement de charge (perte d'électrons), tandis que les régions jaunes indiquent une augmentation de charge (enrichissement en électrons). Comme illustré dans la Figure II.12, la formation d'une liaison B–O directe est clairement mise en évidence par les redistributions de charge les plus significatives.

De plus, il a été observé que des redistributions de charge moins importantes se produisent entre l'atome de brome de la molécule BCT et l'atome de bore du nano-feuille B<sub>36</sub>, ce qui entraîne une augmentation de l'énergie de liaison.

L'analyse de la différence de densité de charge pour les configurations concave et convexe de BCT@B<sub>36</sub> (voir Figure II.12 b et c) a montré un comportement similaire, indiquant la présence d'une interaction électrostatique entre l'atome d'oxygène du groupe carbonyle de la molécule de BCT et le nano-feuille B<sub>36</sub>.

Cela est clairement visible par la redistribution de charge observée autour du groupe C=O et les petites régions jaunes indiquant une accumulation de charge sur la surface du borophène, le tout sans formation de liaisons covalentes.

**Tableau II.6.**

Descripteurs des trois complexes les plus stables BCT@B<sub>36</sub> bord, (b) BCT@B<sub>36</sub> concave, et (c) BCT@B<sub>36</sub> convexe.

Descripteurs	B <sub>36</sub>	BCT@B <sub>36</sub> bord	BCT@B <sub>36</sub> concave	BCT@B <sub>36</sub> convexe
E <sub>HOMO</sub> (eV)	<b>-5.73</b>	<b>-5.17</b>	<b>-5.61</b>	<b>-5.64</b>
E <sub>LUMO</sub> (eV)	<b>-3.85</b>	<b>-4</b>	<b>-3.78</b>	<b>-3.75</b>
ΔE <sub>gap</sub> (eV)	<b>1.88</b>	<b>1.17</b>	<b>1.83</b>	<b>1.89</b>
μ (Debye)	<b>2.43</b>	<b>11.62</b>	<b>1.77</b>	<b>4.82</b>
TE (a.u.)	<b>-893.1</b>	<b>-3659.13</b>	<b>-3659.13</b>	<b>-3659.12</b>

D'après les descripteurs moléculaires calculés (Tableau II.6.), l'interaction entre la molécule de BCT et le nano-feuille B<sub>36</sub> entraîne une élévation du niveau d'énergie HOMO. Plus précisément, pour le complexe de bord BCT@B<sub>36</sub>, il atteint -5,17 eV ; pour le complexe concave BCT@B<sub>36</sub>, -5,61 eV ; et pour le complexe convexe BCT@B<sub>36</sub>, -5,64 eV.

Cependant, contrairement aux complexes concaves et convexe BCT@B<sub>36</sub>, où l'énergie de la LUMO augmente, l'orbital LUMO du complexe de bord BCT@B<sub>36</sub> se déplace vers des niveaux d'énergie inférieurs, entraînant ainsi une réduction de l'écart énergétique (ΔE<sub>gap</sub>).

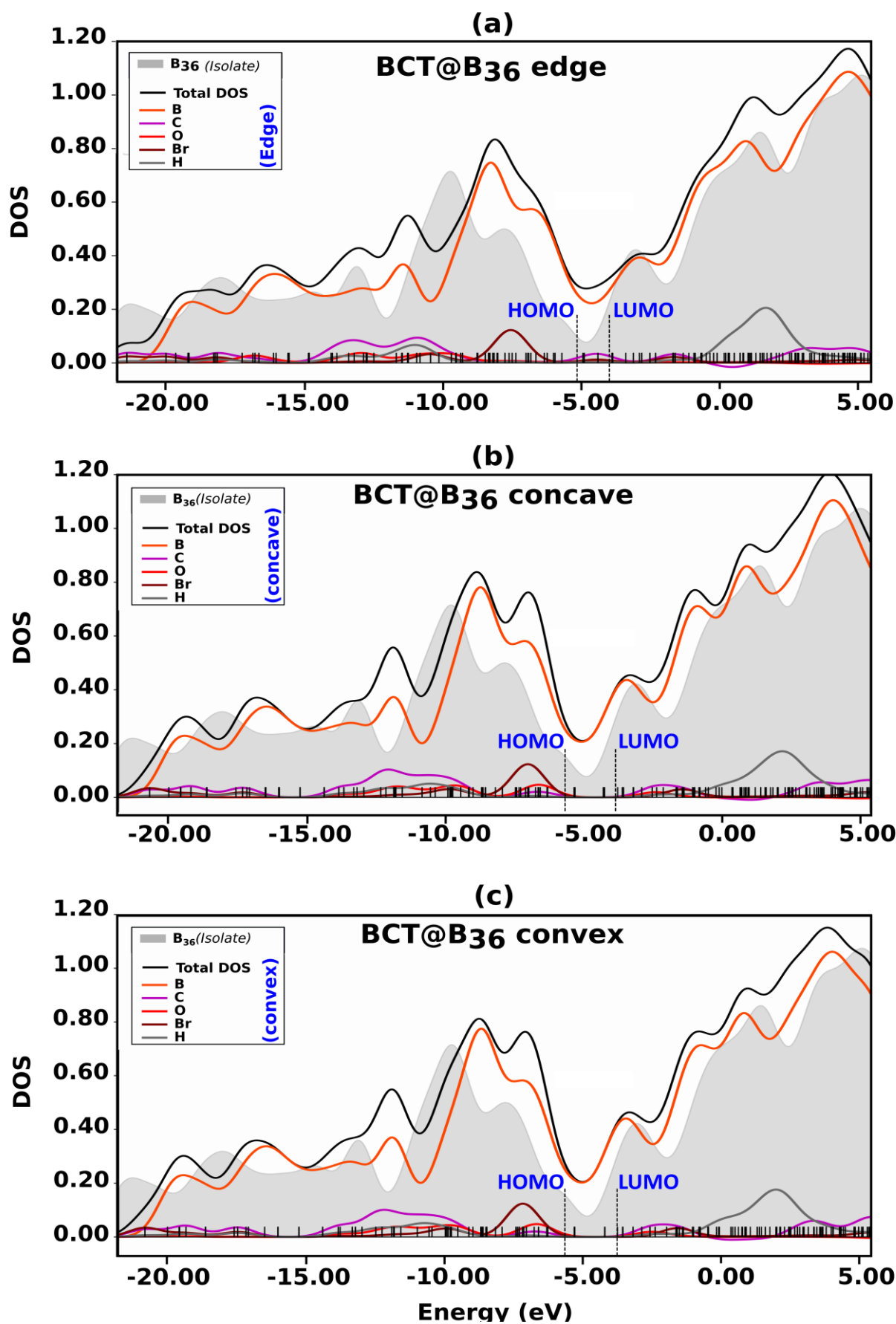


Fig. II.13. La densité d'état (DOS) des trois complexes les plus stables: (a) BCT@B<sub>36</sub> bord, (b) BCT@B<sub>36</sub> concave, and (c) BCT@B<sub>36</sub> convexe.

L'analyse des résultats spectraux DOS révèle que la configuration du bord du BCT@B<sub>36</sub> est plus affectée par l'interaction entre le BCT et le B<sub>36</sub> que les deux autres configurations (complexes BCT@B<sub>36</sub> concave et BCT@B<sub>36</sub> convexe), comme le montre la Figure II.13.

La réduction de l'écart énergétique HOMO-LUMO suit l'ordre décroissant suivant: BCT@B<sub>36</sub> convexe (1,89 eV) > BCT@B<sub>36</sub> concave (1,83 eV) > BCT@B<sub>36</sub> bord (1,17 eV).

Cette diminution significative de l'écart énergétique indique une altération importante de la conductivité électronique du nano-feuille B<sub>36</sub> lors de l'interaction avec la molécule BCT. Ces modifications pourraient être avantageuses pour le développement de capteurs moléculaires.

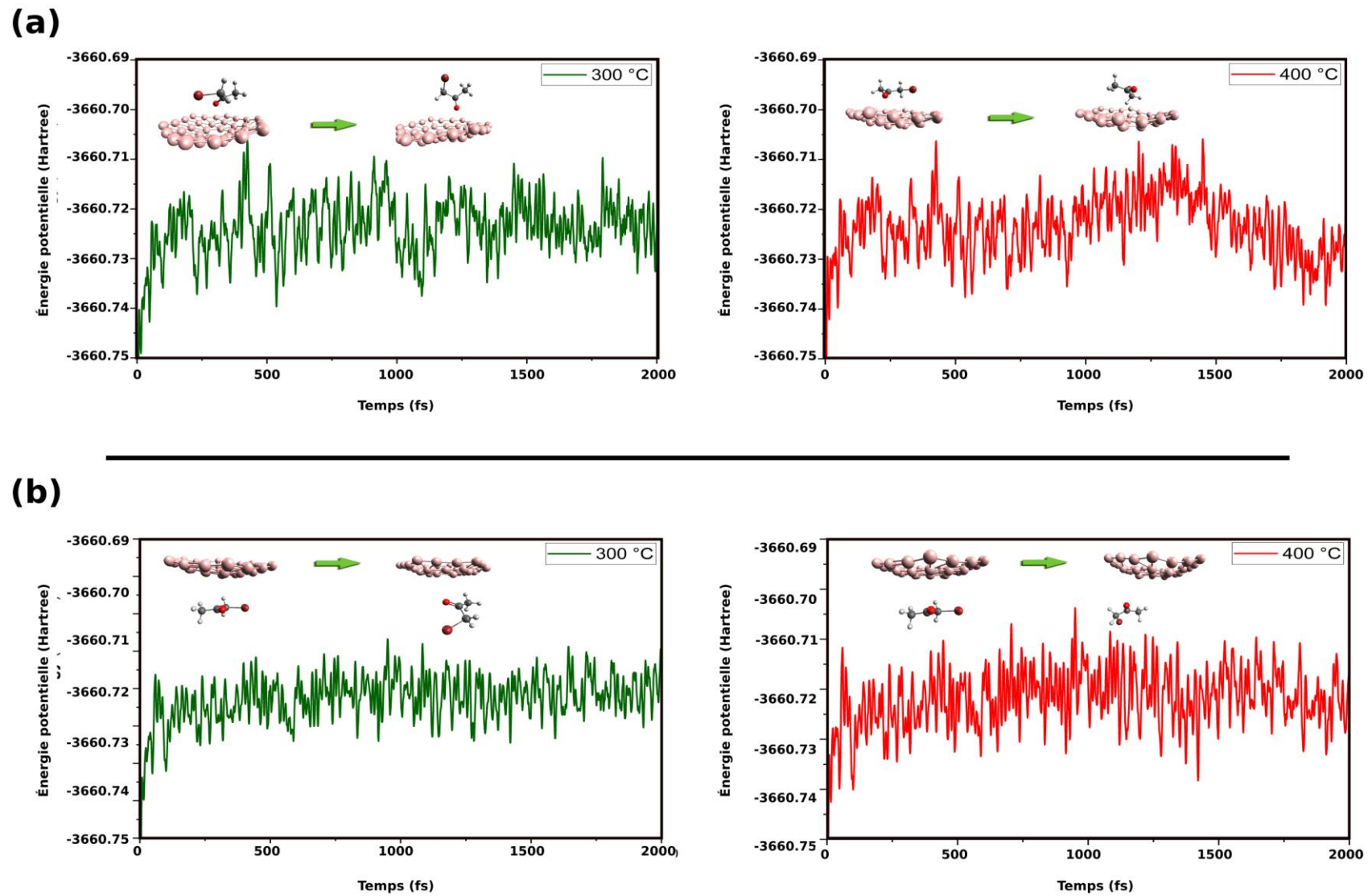
## **II.6. Simulations de dynamique moléculaire ab initio (AIMD) de l'adsorption**

Les simulations de dynamique moléculaire ab-initio (AIMD) ont été réalisées à l'aide du logiciel ORCA (version 5.0.4). Pour tous les systèmes étudiés, un pas de temps de 1,0 fs a été utilisé, et la température a été maintenue à T = 300 K.

Nous avons exploré la stabilité thermique et prédit le comportement des complexes BCT@B<sub>36</sub> concaves et convexes en utilisant des simulations AIMD à des températures de 300 K et 400 K. Les résultats des simulations AIMD pour ces deux types de complexes à 300 K et 400 K sont illustrés dans la Figure II.14.

Comme le montre la Figure II.14, les courbes de l'écart quadratique moyen RMSD ((root mean square deviation) "écart-type quadratique moyen") présentent des fluctuations périodiques cohérentes pour les complexes BCT@B<sub>36</sub> concaves et convexes à 300 K et 400 K. La comparaison des RMSD entre les complexes BCT@B<sub>36</sub> concave et convexe indique clairement que BCT@B<sub>36</sub> convexe est la configuration la plus thermiquement stable à 300 K.

En comparant les courbes RMSD à 300 K et 400 K pour les complexes BCT@B<sub>36</sub>, il est évident que l'augmentation de la température de simulation entraîne une plus grande fluctuation géométrique due au mouvement thermique.



**Fig. II.14.** RMSD de l'énergie potentielle à 300 K et 400 K : (a) BCT@B<sub>36</sub> concave, and (b) BCT@B<sub>36</sub> convex.

## II.7. Adsorption de plusieurs molécules de BCT sur la nano-feuille B<sub>36</sub>

Nous avons étudié l'impact de la concentration en examinant l'adsorption d'une à six molécules de bromoacétone (BCT) sur le nano-feuille de borophène B<sub>36</sub>.

À cette fin, nous avons choisi le complexe le plus stable présentant une molécule de BCT adsorbée sur un seul bord.

Par la suite, des molécules de BCT supplémentaires ont été systématiquement introduites, en progressant de manière incrémentale sur le bord, les côtés concaves et convexes, en mettant l'accent sur l'adsorption du côté du bord.

Nous avons effectué une réoptimisation pour chaque configuration en utilisant le niveau de théorie B3LYP-D3BJ-SMD/Def2-SVP, avec l'approximation RIJCOSX. Ensuite, pour chaque complexe nouvellement optimisé, nous avons comparé les différentes configurations possibles.

Par conséquent, les Figures II.15 et II.16 illustrent les configurations les plus stables, tandis que le Tableau II.7., fournit des informations détaillées sur les énergies d'adsorption de plusieurs molécules de BCT sur le nano-feuille B<sub>36</sub>.

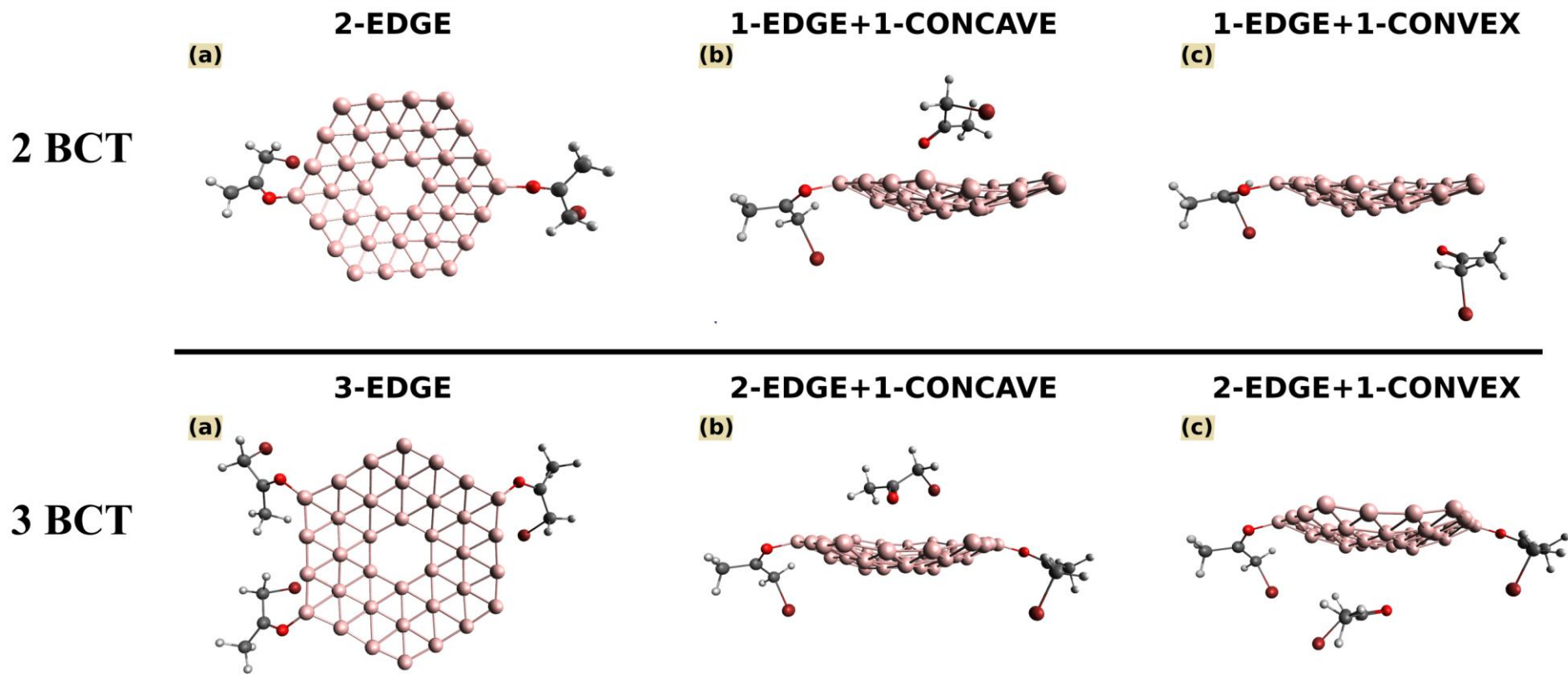
D'après les résultats des calculs DFT (Tableau II.7, Figures II.15 et II.16), la feuille de nano-feuille de borophène B<sub>36</sub> est capable d'adsorber plus d'une seule molécule de BCT.

Il est intéressant de noter que le B<sub>36</sub> peut capturer jusqu'à cinq molécules de BCT (un processus exothermique), facilité par l'attachement spontané corroboré par l'énergie d'adsorption négative, comme illustré dans le Tableau II.7.

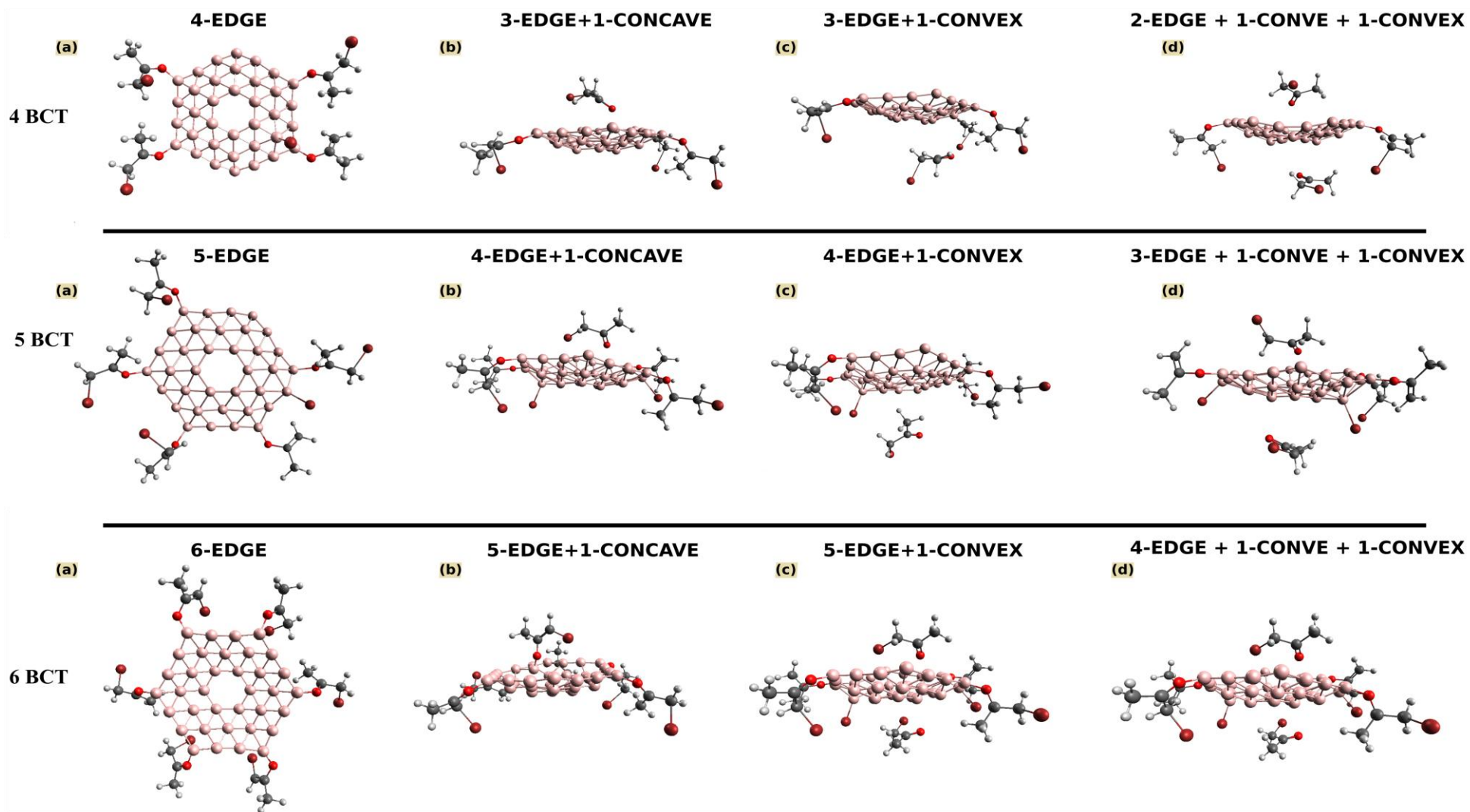
En revanche, dans le cas de l'adsorption de six molécules de BCT sur le B<sub>36</sub> borophène, les résultats des calculs donnent une valeur positive pour l'énergie d'adsorption (processus endothermique), sauf pour la configuration 4-BCT-BORD+1BCT-CONCAVE+1BCT-CONVEX, qui présente une énergie d'adsorption négative, suggérant une forte interaction entre les molécules de BCT et le B<sub>36</sub> borophène.

**Tableau II.7.**Énergies d'adsorption de plusieurs molécules de BCT sur la nano-feuille B<sub>36</sub>

Num. Molécules	Configurations	E <sub>ads</sub>
<b>2 BCT</b>	2-BORD	-215,178,833
	1-BORD+1-CONCAVE	-201,875,533
	1-BORD+1-CONVEX	-163,551,717
<b>3 BCT</b>	3-BORD	-198,956,479
	2-BORD+1-CONCAVE	-185,218,901
	2-BORD+1-CONVEX	-180,424,499
<b>4 BCT</b>	4-BORD	-323,081,416
	3-BORD+1-CONCAVE	-182,815,627
	3-BORD+1-CONVEX	-171,630,389
	2-BORD+1-CONVEX+1-CONVEX	-181,244,258
<b>5 BCT</b>	5-BORD	-384,138,118
	4-BORD+1-CONCAVE	-379,672,921
	4-BORD+1-CONVEX	-368,178,887
	3-BORD+1-CONVEX+1-CONVEX	-370,708,528
<b>6 BCT</b>	6-BORD	102,824,311
	5-BORD+1-CONCAVE	103,715,347
	5-BORD+1-CONVEX	942,436,237
	4-BCT-BORD+1BCT-CONCAVE+1BCT-CONVEX	-338,401,418



**Fig. II.15.** Structures géométriques optimisées pour les complexes étudiés avec deux (2 BCT) et trois (3 BCT) molécules de BCT adsorbées.



**Fig. II.16.** Structures géométriques optimisées pour les complexes étudiés avec quatre (4 BCT), cinq (5 BCT) et six (6 BCT) molécules de BCT adsorbées.

En revanche, dans le cas de l'adsorption de six molécules de BCT sur le B<sub>36</sub> borophène, les résultats des calculs donnent une valeur positive pour l'énergie d'adsorption (processus endothermique), sauf pour la configuration 4-BCT-BORD+1BCT-CONCAVE+1BCT-CONVEX, qui présente une énergie d'adsorption négative, suggérant une forte interaction entre les molécules de BCT et le B<sub>36</sub> borophène.

Les énergies d'adsorption calculées au niveau B97-D3(BJ)/def2-SVP (Tableau II.7.) révèlent que les complexes les plus stables (2-BORD, 3-BORD, 4-BORD et 5-BORD) se caractérisent par l'adsorption de molécules de BCT sur les sites de bord du nano-feuille de B<sub>36</sub>.

Nous notons également que, dans les configurations impliquant quatre, cinq et six molécules de BCT adsorbées sur le B<sub>36</sub> borophène, certaines molécules de BCT ont subi des réactions de dissociation en radicaux acétonyles et en fragments d'atomes de brome au cours du processus d'adsorption, comme l'illustre la Figure II.16 (4-BORD (a), 5-BORD (a-d), et 6-BORD (b et c))

## II.8. Conclusion

Une étude computationnelle a été réalisée sur les nano-feuilles de  $B_{36}$  borophène en tant que capteurs pour la détection de la molécule de bromoacétone (BCT). Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

- Les nano-feuilles de  $B_{36}$  borophène détectent efficacement la molécule de BCT, en adsorbant jusqu'à cinq molécules de BCT via un processus exothermique.
- Les calculs DFT ont révélé que les configurations les plus stables parmi les complexes sont  $BCT@B_{36}$  bord,  $BCT@B_{36}$  concave, et  $BCT@B_{36}$  convexe.
- La molécule de BCT peut s'adsorber via formation d'une liaison B–O, impliquant l'atome d'oxygène du groupe carbonyle du BCT et les atomes de bore du bord du  $B_{36}$  borophène, ce qui indique un processus de chimisorption.
- La molécule de BCT peut également s'adsorber physiquement sur les côtés concaves et convexes des nano-feuilles de  $B_{36}$  borophène, facilité par les interactions de van der Waals.
- Les résultats de la dynamique moléculaire ab initio (AIMD) valident la stabilité thermique des complexes  $BCT@B_{36}$  concave et  $BCT@B_{36}$  convexe à des températures de 300 K et 400 K.

## II.9. Références

- [1] M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison, Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, *J Cheminform* 4 (2012) 17. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>.
- [2] F. Neese, The ORCA program system, *WIREs Comput Mol Sci* 2 (2012) 73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>.
- [3] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics* 98 (1993) 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- [4] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297. <https://doi.org/10.1039/b508541a>
- [5] M. Head-Gordon, R.J. Rico, M. Oumi, T.J. Lee, A doubles correction to electronic excited states from configuration interaction in the space of single substitutions, *Chemical Physics Letters* 219 (1994) 21–29. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00070-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00070-0)
- [6] A. Najibi, L. Goerigk, The Nonlocal Kernel in van der Waals Density Functionals as an Additive Correction: An Extensive Analysis with Special Emphasis on the B97M-V and  $\omega$ B97M-V Approaches, *J. Chem. Theory Comput.* 14 (2018) 5725–5738. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00842>.
- [7] B. Chan, W. Dawson, T. Nakajima, Searching for a Reliable Density Functional for Molecule–Environment Interactions, Found B97M-V/def2-mTZVP, *J. Phys. Chem. A* 126 (2022) 2397–2406. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c02032>
- [8] S. Ehlert, U. Huniar, J. Ning, J.W. Furness, J. Sun, A.D. Kaplan, J.P. Perdew, J.G. Brandenburg, r2SCAN-D4: Dispersion corrected meta-generalized gradient approximation for general chemical applications, *The Journal of Chemical Physics* 154 (2021) 061101. <https://doi.org/10.1063/5.0041008>
- [9] J.W. Furness, A.D. Kaplan, J. Ning, J.P. Perdew, J. Sun, Accurate and Numerically Efficient r2SCAN Meta-Generalized Gradient Approximation, *J. Phys. Chem. Lett.* 11 (2020) 8208–8215. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c02405>
- [10] W.-U. Palm, N. Schmidt, M. Stahn, S. Grimme, A kinetic study of the photolysis of sulfamethoxazole with special emphasis on the photoisomer, *Photochem Photobiol Sci* 22 (2023) 615–630. <https://doi.org/10.1007/s43630-022-00340-x>
- [11] M. Bursch, H. Neugebauer, S. Ehlert, S. Grimme, Dispersion corrected r2SCAN based global hybrid functionals: r2SCANh, r2SCAN0, and r2SCAN50, *J Chem Phys* 156 (2022) 134105. <https://doi.org/10.1063/5.0086040>.
- [12] H. Kruse, S. Grimme, A geometrical correction for the inter- and intra-molecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large

systems, *The Journal of Chemical Physics* 136 (2012) 154101. <https://doi.org/10.1063/1.3700154>.

[13] M. Leboeuf, A.M. Köster, K. Jug, D.R. Salahub, Topological analysis of the molecular electrostatic potential, *The Journal of Chemical Physics* 111 (1999) 4893–4905. <https://doi.org/10.1063/1.479749>.

[14] T.D. Goddard, C.C. Huang, T.E. Ferrin, Visualizing density maps with UCSF Chimera, *J Struct Biol* 157 (2007) 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2006.06.010>

[15] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, *J Comput Chem* 33 (2012) 580–592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>.

[16] J. Hsin, A. Arkhipov, Y. Yin, J.E. Stone, K. Schulten, Using VMD: An Introductory Tutorial, *CP in Bioinformatics* 24 (2008). <https://doi.org/10.1002/0471250953.bi0507s24>

[17] J. Korchowiec, H. Gerwens, K. Jug, Relaxed Fukui function indices and their application to chemical reactivity problems, *Chemical Physics Letters* 222 (1994) 58–64. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00319-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00319-X)

[18] R. Kinkar Roy, K. Hirao, S. Pal, On non-negativity of Fukui function indices. II, *The Journal of Chemical Physics* 113 (2000) 1372–1379. <https://doi.org/10.1063/1.481927>.

[19] .H. Allal, H. Nemdili, M.A. Zerizer, B. Zouchoune, Molecular structures, chemical descriptors, and pancreatic lipase (1LPB) inhibition by natural products: a DFT investigation and molecular docking prediction, *Struct Chem* 35 (2024) 223–239. <https://doi.org/10.1007/s11224-023-02176-2>.

[20] W. Li, T. Zhao, Borophene as an carrier for mercaptopurine drug: electronic study via density-functional theory computations, *J Mol Model* 29 (2023) 325. <https://doi.org/10.1007/s00894-023-05724-z>.

[21] M. Arabieh, Y.T. Azar, H. Sepehrian, J. Fasihi, DFT exploration of adsorptive performances of borophene to small sulfur-containing gases, *J Mol Model* 28 (2022) 146. <https://doi.org/10.1007/s00894-022-05145-4>.

[22] A.G. Ozkabak, J.G. Philis, L. Goodman, Methyl torsional interactions in acetone, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7854–7860. <https://doi.org/10.1021/ja00178a002>.

[23] H. Allal, Y. Belhocine, S. Rahali, M. Damous, N. Ammouchi, Structural, electronic, and energetic investigations of acrolein adsorption on B<sub>36</sub> borophene nanosheet: a dispersion-corrected DFT insight, *J Mol Model* 26 (2020) 128. <https://doi.org/10.1007/s00894-020-04388-3>

- [24] H. Allal, Y. Belhocine, E. Zouaoui, Computational study of some thiophene derivatives as aluminium corrosion inhibitors, *Journal of Molecular Liquids* 265 (2018) 668–678. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.099>.
- [25] M. Damous, H. Allal, Y. Belhocine, S. Maza, H. Merazig, Quantum chemical exploration on the inhibition performance of indole and some of its derivatives against copper corrosion, *Journal of Molecular Liquids* 340 (2021) 117136. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117136>.
- [26] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/B508541A>.
- [27] Y. Zhao, D.G. Truhlar, A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions, *The Journal of Chemical Physics* 125 (2006) 194101. <https://doi.org/10.1063/1.2370993>.
- [28] V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, J. Tao, J.P. Perdew, Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes, *The Journal of Chemical Physics* 119 (2003) 12129–12137. <https://doi.org/10.1063/1.1626543>.
- [29] J.C. Slater, K.H. Johnson, Self-Consistent-Field  $\alpha$  Cluster Method for Polyatomic Molecules and Solids, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 844–853. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.844>.
- [30] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- [31] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys Rev B Condens Matter* 37 (1988) 785–789. <https://doi.org/10.1103/physrevb.37.785>.
- [32] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chemical Physics Letters* 393 (2004) 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>.
- [33] A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>.
- [34] F. Neese, The ORCA program system, *WIREs Computational Molecular Science* 2 (2012) 73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>.
- [35] Y. VALADBEIGI, H. FARROKHPOUR, M. TABRIZCHI, Adsorption of small gas molecules on B36 nanocluster, *J Chem Sci* 127 (2015) 2029–2038. <https://doi.org/10.1007/s12039-015-0967-y>.

- [36] Z. Rostami, H. Soleymanabadi, N-H bond cleavage of ammonia on graphene-like B36 borophene: DFT studies, *J Mol Model* 22 (2016) 70. <https://doi.org/10.1007/s00894-016-2954-8>.
- [37] A. Rastgou, H. Soleymanabadi, A. Bodaghi, DNA sequencing by borophene nanosheet via an electronic response: A theoretical study, *Microelectronic Engineering* 169 (2017) 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.11.012>.
- [38] A. Shahbazi Kootenaei, G. Ansari, B36 borophene as an electronic sensor for formaldehyde: Quantum chemical analysis, *Physics Letters A* 380 (2016) 2664–2668. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2016.06.016>.
- [39] M. Solimannejad, S. Kamalinahad, E. Shakerzadeh, Lin@B36 (n = 1, 2) Nanosheet with Remarkable Electro-Optical Properties: A DFT Study, *J. Electron. Mater.* 46 (2017) 4420–4425. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5433-9>.
- [40] Z. Mohsenpour, E. Shakerzadeh, M. Zare, Quantum chemical description of formaldehyde (HCHO), acetaldehyde (CH<sub>3</sub>CHO) and propanal (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO) pollutants adsorption behaviors onto the bowl-shaped B36 nanosheet, *Adsorption* 23 (2017) 1041–1053. <https://doi.org/10.1007/s10450-017-9913-2>.
- [41] A. Shahsavar, A. Mohajeri, Impact of position and number of nitrogen atom substitution on the curvature and hydrogen adsorption properties of metallized borophene, *J Mater Sci* 53 (2018) 4540–4553. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1900-1>.
- [42] W.-Y. Li, X. Zhao, J.-S. Dang, A mechanistic study of B36-supported atomic Au promoted CO<sub>2</sub> electroreduction to formic acid, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 13935–13940. <https://doi.org/10.1039/C9TA03983J>.
- [43] D.R. Arnott, B.R.W. Hinton, N.E. Ryan, Cationic-Film-Forming Inhibitors for the Protection of the AA 7075 Aluminum Alloy Against Corrosion in Aqueous Chloride Solution, *Corrosion* 45 (1989) 12–18. <https://doi.org/10.5006/1.3577880>.
- [44] M. Bouklah, B. Hammouti, M. Benkaddour, T. Benhadda, Thiophene derivatives as effective inhibitors for the corrosion of steel in 0.5 m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *J Appl Electrochem* 35 (2005) 1095–1101. <https://doi.org/10.1007/s10800-005-9004-z>.
- [45] B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, Covalent radii revisited, *Dalton Trans.* (2008) 2832–2838. <https://doi.org/10.1039/B801115J>.
- [46] S.S. Batsanov, Van der Waals Radii of Elements, *Inorganic Materials* 37 (2001) 871–885. <https://doi.org/10.1023/A:1011625728803>.

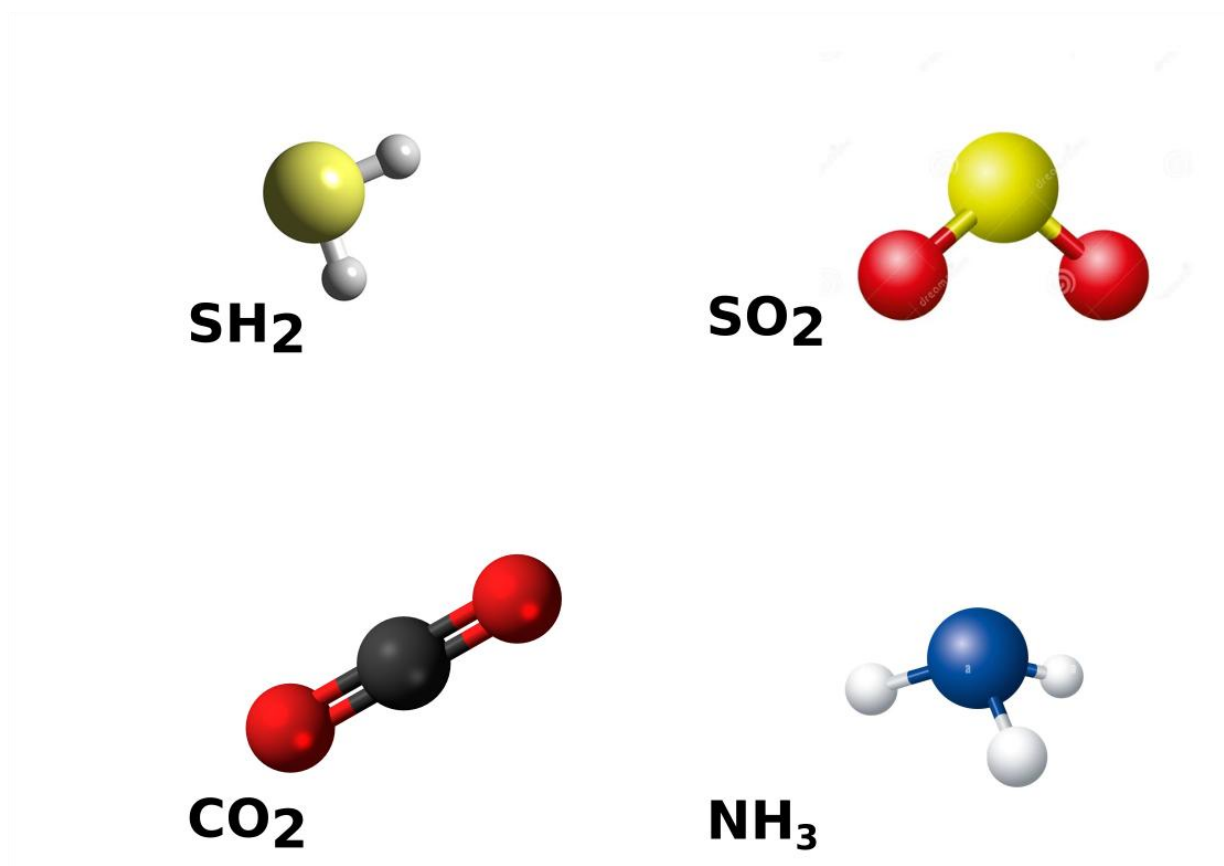
## **Chapitre III**

# **Étude computationnelle par DFT de l'adsorption de H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sur la nano-feuille de borophène B<sub>36</sub> pure et dopée par Ti**

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous réalisons une étude computationnelle approfondie en utilisant la DFT pour analyser le comportement d'adsorption des molécules  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{NH}_3$  sur une nano-feuille de borophène  $\text{B}_{36}$ . Dans un premier temps, nous évaluons la réactivité chimique de ces quatre molécules isolées ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{NH}_3$ ) en nous appuyant sur les descripteurs chimiques quantiques globaux, tels que l'énergie des orbitales frontières ( $E_{\text{HOMO}}$  et  $E_{\text{LUMO}}$ ), l'électronégativité et la dureté chimique. Ces paramètres fournissent une première compréhension de la tendance de chaque molécule à participer à des interactions chimiques. Ensuite, nous nous concentrerons sur l'examen détaillé du comportement d'adsorption de ces molécules sur la surface du borophène  $\text{B}_{36}$ . Pour ce faire, plusieurs orientations géométriques seront explorées afin d'identifier la configuration optimale, en tenant compte des énergies d'adsorption et des mécanismes d'interaction spécifiques à chaque molécule.

### III.2. Molécules de $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{SO}_2$ , $\text{CO}_2$ et $\text{NH}_3$



**Fig. III.1.** Molécules étudiées :  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{NH}_3$ .

### III.2.1. Géométries optimisées "H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>"

Fig. III.1. Structures moléculaires étudiées : H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>. Ces molécules sont sélectionnées pour leur pertinence dans l'étude des interactions chimiques et leur importance dans divers processus industriels et environnementaux.

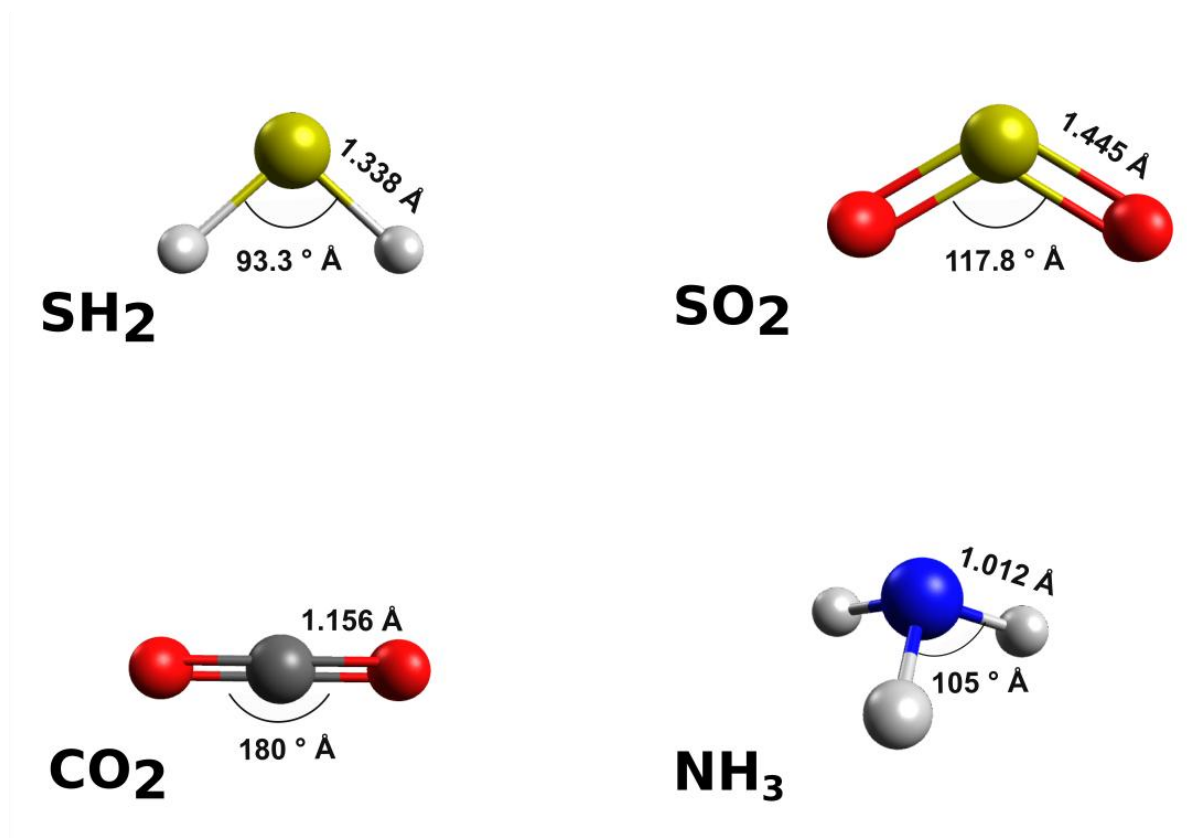


Fig. III.2. Géométries optimisées "H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>"

PBEh-3c utilise une fonctionnelle hybride globale modifiée basée sur l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhoff (PBE) avec une quantité significative d'échange de Fock non local. Elle inclut des corrections semi-empiriques pour les interactions de dispersion de Londres et corrige l'erreur de superposition de base (BSSE) [1].

Cependant, d'après les résultats obtenus (Figure III.2), la molécule de H<sub>2</sub>S adopte une géométrie en V, avec un angle de 117,8° et une liaison S-H de 1,338 Å. De son côté, la molécule optimisée de SO<sub>2</sub> présente également une géométrie en V, avec un angle de 92,3° et une liaison S-O de 1,445 Å. La molécule de CO<sub>2</sub> possède une géométrie linéaire avec un angle de 180° et une liaison C-O de 1,156 Å. Enfin, l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) adopte une géométrie

pyramidale trigonale, avec l'atome d'azote au sommet et les trois atomes d'hydrogène à la base, formant un angle de liaison H-N-H de 105°.

### III.2.2. Descripteurs globaux "H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>"

L'écart énergétique ( $\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ) est l'un des paramètres chimiques quantiques les plus significatifs, car il permet d'estimer la réactivité d'une molécule et, par conséquent, sa capacité à s'adsorber sur la surface d'un adsorbant. Les composés avec un  $\Delta E_{\text{gap}}$  élevé sont très stables, ce qui signifie qu'ils présentent une faible réactivité envers d'autres espèces chimiques, tandis que ceux avec un faible  $\Delta E_{\text{gap}}$  sont beaucoup plus réactifs [2-3].

Dans le Tableau II-2., nous avons reporté les différents descripteurs de réactivité calculés au niveau théorique PBEh-3c des molécules de H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>.

**Tableau III.1.**  
Descripteurs de réactivité des molécules de H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>.

Paramètres	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
E <sub>HOMO</sub> (eV)	-8.22	-10.61	-11.65	-8.53
E <sub>LUMO</sub> (eV)	2.11	-2.82	2.28	4.30
$\Delta E_{\text{gap}}$	10.33	7.80	13.94	12.83
Ionisation (eV)	8.22	10.61	11.65	8.53
Affinité (eV)	-2.11	2.82	-2.28	-4.30
$\mu$ (Debye)	1.81	2.29	0.00	2.24
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	15.96	22.23	14.89	8.90
GEPOL_Volume	433.11	457.75	245.17	203.54
GEPOL_surface_area	275.87	290.77	197.91	169.84
ET (Eh)	-398.93	-547.83	-188.19	-56.43
électronégativité ( $\chi$ )	3.05	6.72	4.68	2.11
Potentiel Chimique ( $\pi$ )	-3.05	-6.72	-4.68	-2.11
Dureté chimique ( $\eta$ )	5.16	3.90	6.97	6.41
Mollesse chimique ( $\sigma$ )	0.19	0.26	0.14	0.16
Électrophilicité globale ( $\omega$ )	0.90	5.78	1.57	0.35
$\omega^-$	3.08	9.63	4.79	2.21
$\omega^+$	0.02	2.91	0.10	0.09
$\Delta\omega^\pm$	3.10	12.54	4.89	2.30
$\Delta\omega^\pm$	-0.30	2.81	-0.11	-0.36
$\Delta n_{\text{back-d}}$	-1.29	-0.97	-1.74	-1.60

Parmi les molécules étudiées, SO<sub>2</sub> est la plus réactive, comme l'indiquent ses valeurs de  $\Delta E_{\text{gap}}$  relativement faibles (7.80 eV), ce qui reflète une différence d'énergie plus petite entre ses orbitales HOMO et LUMO. Cette faible valeur de  $\Delta E_{\text{gap}}$  suggère que SO<sub>2</sub> est très

susceptible d'interagir chimiquement et d'adsorber sur une surface d'adsorbant. En comparaison, H<sub>2</sub>S présente également une réactivité élevée avec un  $\Delta E_{\text{gap}}$  de 10.33 eV, tandis que NH<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub> montrent une stabilité accrue, avec des  $\Delta E_{\text{gap}}$  de 12.83 eV et 13.94 eV respectivement, indiquant une moindre réactivité et une plus grande stabilité chimique.

H<sub>2</sub>S a un moment dipolaire de 1.81 D, ce qui indique une certaine polarité. Cette polarité modérée est due à la géométrie en V et à la différence d'électronégativité entre le soufre et l'hydrogène, tel qu'indiqué dans le Tableau III.1

Selon les résultats présentés dans le Tableau III.1, SO<sub>2</sub> a le plus grand moment dipolaire de 2.29 D parmi les molécules étudiées, ce qui reflète une polarité élevée. La structure en V de SO<sub>2</sub> et la grande différence d'électronégativité entre le soufre et les oxygènes contribuent à cette polarité importante, augmentant ainsi sa capacité à interagir avec d'autres molécules ou surfaces.

CO<sub>2</sub> a un moment dipolaire de 0.00 D, indiquant qu'il est non polaire malgré la présence de liaisons polaires C=O. La géométrie linéaire de CO<sub>2</sub> permet une compensation des moments dipolaires individuels, résultant en une absence de moment dipolaire global.

À partir des données fournies dans le Tableau III.1, NH<sub>3</sub> possède un moment dipolaire de 2.24 D, ce qui indique également une polarité élevée. La géométrie pyramidale trigonale de NH<sub>3</sub> et la différence d'électronégativité entre l'azote et l'hydrogène contribuent à son moment dipolaire notable, ce qui le rend très réactif dans des interactions polaires.

Cependant, L'indice d'électrophilie globale ( $\omega$ ) est un paramètre crucial qui caractérise la capacité d'une molécule à accepter ou à donner des électrons. Une valeur élevée de ( $\omega$ ) indique que la molécule est un bon électrophile (accepteur), tandis qu'une faible valeur suggère qu'elle est un bon nucléophile (donneur) [4,5].

H<sub>2</sub>S a un indice d'électrophilie globale ( $\omega$ ) de 0.90. Cette valeur relativement faible indique que H<sub>2</sub>S est un bon nucléophile, c'est-à-dire qu'il est plus enclin à donner des électrons qu'à en accepter. Cela est cohérent avec sa réactivité plus élevée observée à partir de  $\Delta E_{\text{gap}}$ .

SO<sub>2</sub> présente le plus grand indice d'électrophilie globale ( $\omega$ ) de 5.78, ce qui en fait un excellent électrophile. Cette valeur élevée suggère que SO<sub>2</sub> est très susceptible d'accepter des

électrons, en accord avec sa réactivité chimique élevée. Sa capacité à accepter des électrons en fait un bon candidat pour des réactions où il joue le rôle d'accepteur d'électrons.

CO<sub>2</sub> a un indice d'électrophilie globale ( $\omega$ ) de 1.57. Bien que cette valeur soit plus élevée que celle de H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub>, elle reste inférieure à celle de SO<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> est donc un électrophile modéré, avec une capacité intermédiaire à accepter des électrons par rapport aux autres molécules étudiées.

NH<sub>3</sub> affiche le plus bas indice d'électrophilie globale ( $\omega$ ) de 0.35, ce qui signifie que NH<sub>3</sub> est le meilleur nucléophile parmi les molécules examinées. Cette faible valeur indique que NH<sub>3</sub> a une forte tendance à donner des électrons plutôt qu'à les accepter, en ligne avec son comportement observé en termes de polarité et de réactivité.

Récemment, deux nouveaux indicateurs globaux de réactivité chimique ont été proposés par Gázquez et al. [6] pour calculer les pouvoirs d'électrodonneur ( $\omega^-$ ) et d'électroaccepteur ( $\omega^+$ ) qui indiquent respectivement la capacité d'une molécule à donner et à accepter une petite quantité fractionnelle de charge. En outre, Chattaraj et al [7] ont récemment proposé le concept d'électrophilie nette ( $\Delta\omega^\pm$ ), qui évalue et compare l'électrophilie d'une molécule par rapport à sa propre nucléophilie.

La rétro-donation ( $\Delta E_{\text{back-d}}$ ) est une propriété clé de la réactivité chimique, utilisée pour comparer des molécules dérivées au sein d'une famille de molécules similaires afin d'estimer la charge que chaque molécule peut accepter. Le  $\Delta E_{\text{back-d}}$  a été estimé à l'aide de l'équation (I.12 et I.13), proposée par Gómez et al. [8].

H<sub>2</sub>S montre un pouvoir d'électrodonneur ( $\omega^-$ ) modéré, ce qui signifie qu'il a une capacité raisonnable à donner des électrons. Son pouvoir d'électroaccepteur ( $\omega^+$ ) est très faible, ce qui indique une faible tendance à accepter des électrons. L'électrophilie nette ( $\Delta\omega^\pm$ ) est également modérée, indiquant que H<sub>2</sub>S est relativement équilibré en termes de réactivité. La valeur de  $\Delta n_{\text{back-d}}$  négative suggère une interaction de retour d'électron relativement faible.

SO<sub>2</sub> a un fort pouvoir d'électrodonneur ( $\omega^-$ ), ce qui signifie qu'il est très efficace pour donner des électrons. Son pouvoir d'électroaccepteur ( $\omega^+$ ) est également élevé, indiquant une bonne capacité à accepter des électrons. La grande valeur de  $\Delta\omega^\pm$  montre que SO<sub>2</sub> est fortement électrophile par rapport à sa nucléophilie. La valeur négative de  $\Delta n_{\text{back-d}}$  suggère une interaction de retour d'électron légèrement modérée.

Les observations tirées du Tableau III.1 révèlent que, la molécule de CO<sub>2</sub> présente un pouvoir d'électrodonneur modéré ( $\omega^-$ ) et un pouvoir d'électroaccepteur très faible ( $\omega^+$ ), ce qui indique qu'il est plus apte à donner des électrons qu'à les accepter. L'électrophilie nette ( $\Delta\omega^\pm$ ) est également modérée, montrant un équilibre entre ses capacités d'électrodonneur et d'électroaccepteur. La valeur négative de  $\Delta n_{\text{back-d}}$  est la plus faible parmi les molécules, suggérant une faible interaction de retour d'électron.

NH<sub>3</sub> a le plus faible pouvoir d'électrodonneur ( $\omega^-$ ) parmi les molécules examinées et un pouvoir d'électroaccepteur très faible ( $\omega^+$ ), indiquant une tendance marquée à donner des électrons plutôt qu'à les accepter. L'électrophilie nette ( $\Delta\omega^\pm$ ) est la plus faible, ce qui reflète un caractère plus nucléophile par rapport à son caractère électrophile. La valeur de  $\Delta n_{\text{back-d}}$  est élevée, ce qui suggère une interaction de retour d'électron modérée à faible, Comme détaillé dans le Tableau III.1.

### III.2.3. Orbitales moléculaires frontières "H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>"

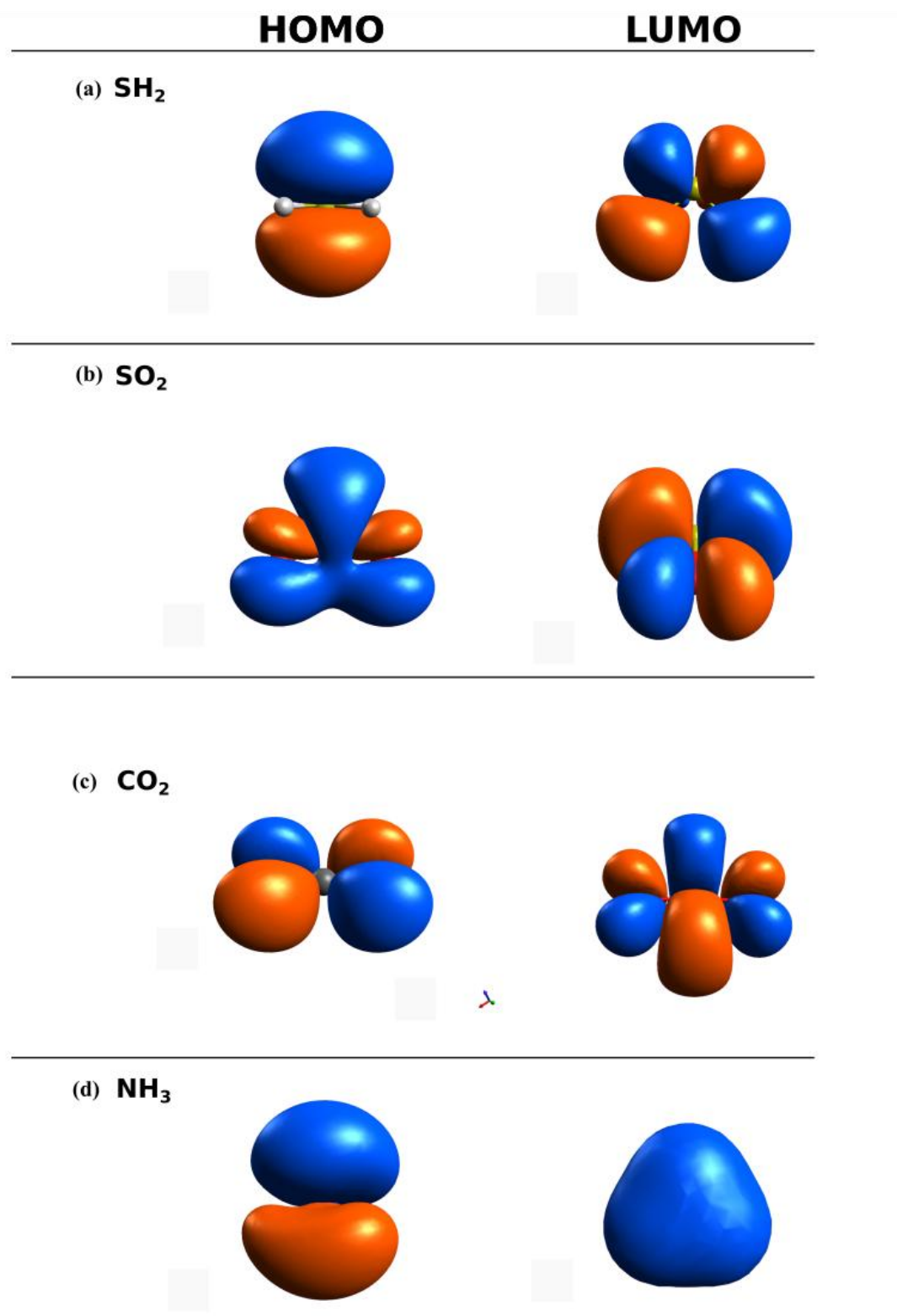
Les orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) pour les structures électroniques de H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>, optimisées au niveau théorique PBEh-3c, sont présentées dans la Figure III.3.

Un comportement similaire est observé pour les molécules H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub>, où la densité de la HOMO (la plus haute orbitale moléculaire occupée) est localisée principalement sur les hétéroatomes de soufre (S) et d'azote (N), respectivement.

Cela signifie que ces atomes jouent un rôle clé dans la réactivité de chaque molécule.

En H<sub>2</sub>S, le soufre est le principal site donneur d'électrons, tandis qu'en NH<sub>3</sub>, l'azote assume également ce rôle. Cette localisation de la HOMO suggère que ces hétéroatomes sont les centres les plus réactifs et les plus susceptibles de participer à des interactions chimiques, facilitant le transfert d'électrons vers d'autres espèces chimiques.

Cette caractéristique renforce leur rôle en tant qu'excellents nucléophiles dans les réactions chimiques.



**Fig. III.3.** Distribution des densités des orbitales moléculaires frontalières (HOMO et LUMO) de H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>.

### III.3. Adsorption sur le borophène B<sub>36</sub> pure

Dans cette section, l'adsorption de molécules hétéroatomiques H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sur la surface de nano-feuille B<sub>36</sub> non dopée a été étudiée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la même méthode PBEh-3c que celle appliquée pour les molécules isolées.[9]

Deux configurations initiales ont été étudiées, où nous avons placé les molécules hétéroatomiques H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, et CO<sub>2</sub> à la fois sur le bord et sur la surface convexe de la nanofeuille B<sub>36</sub>.

Les configurations d'adsorption les plus stables des molécules H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sur la surface de nano-feuille B<sub>36</sub> non dopée, où les hétéroatomes S, O et N se lient (potentiellement par liaison covalente) aux atomes de B sur la surface B<sub>36</sub>, ont été recherchées et identifiées.

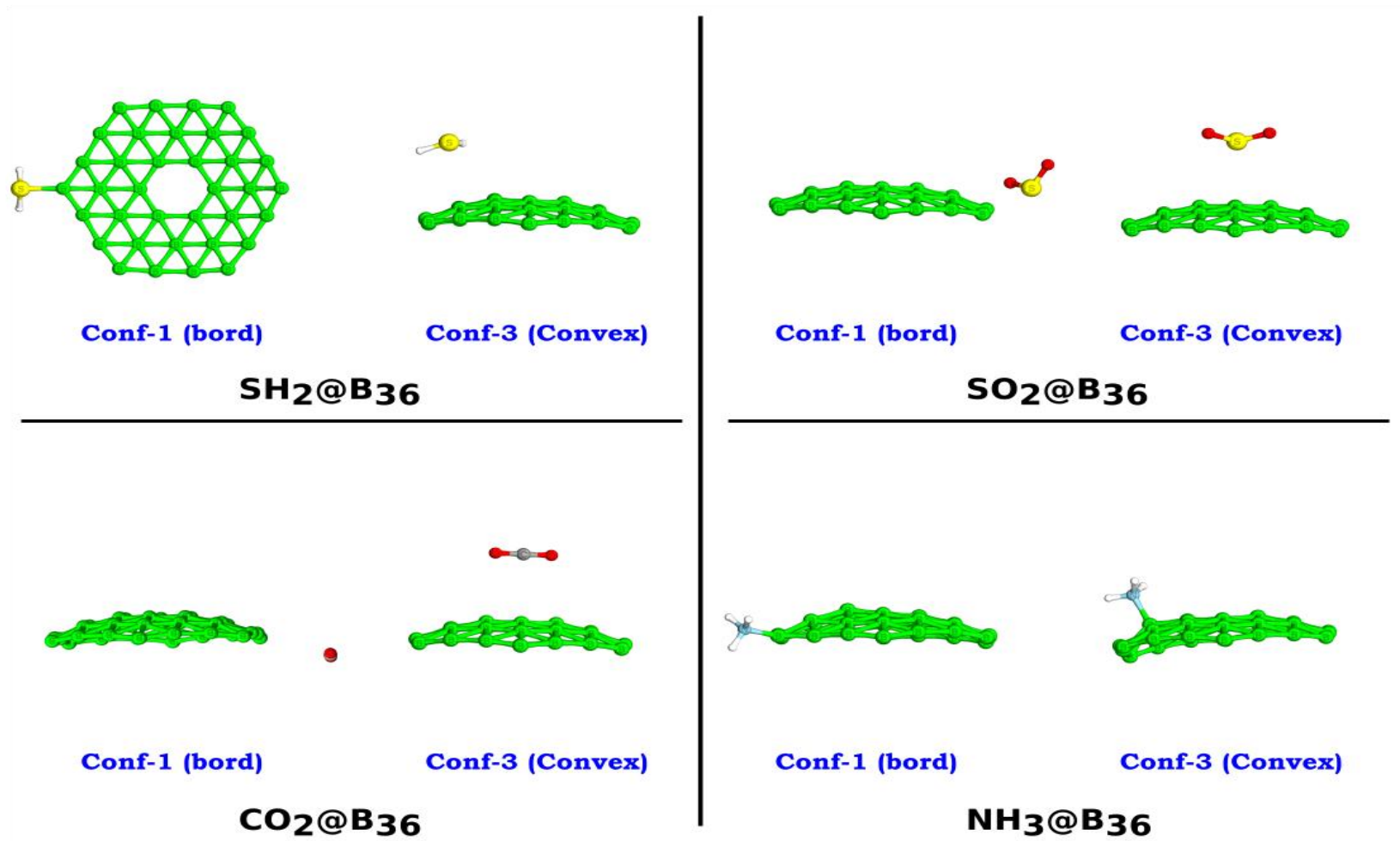
L'énergie d'adsorption, les paramètres géométriques, et les indices chimiques ont été calculés pour décrire le comportement d'adsorption des molécules hétéroatomiques H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sur la surface de nano-feuille B<sub>36</sub> non dopée.

#### III.3.1. Géométries optimisées

Les configurations d'adsorption les plus stables des molécules H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> la surface de nano-feuille B<sub>36</sub> non dopée sont montrées sur la Figure. III.4.

D'après les résultats de l'adsorption des molécules hétéroatomiques H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sur la surface de nanofeuille B<sub>36</sub> non dopée (Figure. III.4), optimisée par la récente méthode PBEh-3c, on peut constater que les molécules H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub> s'adsorbent sur la B<sub>36</sub> avec la formation de liaisons S-B et N-B, respectivement pour les complexes H<sub>2</sub>S@B<sub>36</sub> et NH<sub>3</sub>@B<sub>36</sub>, suggérant une adsorption chimique (chimiosorption).

En revanche, pour les molécules SO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>, les calculs DFT utilisant la méthode PBEh-3c montrent que la configuration d'adsorption la plus stable ne présente pas de formation de liaisons chimiques. Il s'agit plutôt d'une interaction physique (physisorption) entre les molécules SO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> et la surface de la nanofeuille B<sub>36</sub> non dopée, illustré sur la Figure. III.4.



**Fig. III.4.** Configurations d'adsorption les plus stables des molécules H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sur la surface de nano-feuille B<sub>36</sub> non dopée.

La molécule de H<sub>2</sub>S peut se fixer au bord de la surface de nanofeuille B<sub>36</sub> en formant une liaison covalente S-B de 1,946 Å. En revanche, lorsqu'elle est placée sur la surface convexe, la molécule de H<sub>2</sub>S est adsorbée sur B<sub>36</sub> par un processus d'adsorption physique, avec une distance d'environ 3,184 Å.

La molécule de NH<sub>3</sub> peut se fixer au bord de la surface de la nanofeuille B<sub>36</sub> en formant une liaison covalente N-B avec une distance de 1,590 Å. De plus, lorsqu'elle est placée sur la surface convexe, la molécule de NH<sub>3</sub> est adsorbée sur B<sub>36</sub> par un processus d'adsorption chimique, avec une distance d'environ 1,627 Å. Cette adsorption chimique suggère une interaction plus forte et plus spécifique entre NH<sub>3</sub> et la surface B<sub>36</sub> par rapport à l'adsorption physique observée dans d'autres configurations étudiées.

Cependant, les molécules SO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>, qu'elles soient placées au bord ou sur la surface convexe de la nano-feuille B<sub>36</sub>, s'adsorbent sans formation de liaison covalente. Ce phénomène d'adsorption se déroule par un processus d'adsorption physique, indiquant une interaction moins forte et plus réversible avec la surface. Cette observation est illustrée dans la Figure III.4.

### III.3.2. Descripteurs globaux

Les résultats des descripteurs quantiques globaux de réactivité calculés pour l'adsorption des molécules hétéroatomiques H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sur la surface de nano-feuille B<sub>36</sub> non dopée sont listés dans les Tableaux III.2 et III.3, respectivement.

L'analyse des résultats obtenus après l'adsorption des molécules H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sur la surface du borophène B<sub>36</sub> met en lumière des variations notables des propriétés électroniques, en fonction des configurations de bord et convexe.

L'intervalle énergétique ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ), qui représente la différence entre les énergies des orbitales moléculaires les plus hautes occupées ( $E_{\text{HOMO}}$ ) et les plus basses inoccupées ( $E_{\text{LUMO}}$ ), joue un rôle central dans cette étude. Ce paramètre est crucial pour évaluer la réactivité chimique des molécules adsorbées, influençant ainsi directement leur capacité d'interaction avec la surface du borophène B<sub>36</sub>.

**Tableau III.2.**

Descripteurs de réactivité des complexes  $\text{H}_2\text{S}@B_{36}$ ,  $\text{SO}_2@B_{36}$ ,  $\text{CO}_2@B_{36}$  et  $\text{NH}_3@B_{36}$  (configurations du bord).

Paramètres (bord)	$\text{H}_2\text{S}@B_{36}$	$\text{SO}_2@B_{36}$	$\text{CO}_2@B_{36}$	$\text{NH}_3@B_{36}$
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-5.99	-6.66	-6.52	-5.87
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-3.24	-3.76	-3.61	-3.11
$\Delta E_{\text{gap}}$	2.75	2.90	2.91	2.75
Ionisation (eV)	5.99	6.66	6.52	5.87
Affinité (eV)	3.24	3.76	3.61	3.11
$\mu$ (Debye)	10.59	1.68	1.61	12.95
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	615.51	615.74	596.15	599.45
ET (Eh)	-1291.06	-1439.94	-1080.30	-948.60
électronégativité ( $\chi$ )	4.62	5.21	5.07	4.49
Potentiel Chimique ( $\pi$ )	-4.62	-5.21	-5.07	-4.49
Dureté chimique ( $\eta$ )	1.37	1.45	1.46	1.38
Mollesse chimique ( $\sigma$ )	0.73	0.69	0.69	0.73
Électrophilicité globale ( $\omega$ )	7.75	9.35	8.81	7.32
$\omega^-$	10.23	12.14	11.53	9.73
$\omega^+$	5.62	6.93	6.46	5.25
$\Delta\omega^\pm$	15.85	19.06	17.99	14.98
$\Delta\omega^\pm$	5.52	6.84	6.37	5.14
$\Delta n_{\text{back-d}}$	-0.34	-0.36	-0.36	-0.34

Dans la configuration de bord, les molécules  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{NH}_3$  affichent un  $\Delta E_{\text{gap}}$  de 2.75 eV, ce qui suggère une réactivité modérée, indiquant une interaction équilibrée avec la surface du borophène. À l'inverse, les molécules  $\text{SO}_2$  et  $\text{CO}_2$  présentent des valeurs de  $\Delta E_{\text{gap}}$  légèrement plus élevées, respectivement de 2.90 eV et 2.91 eV. Cela suggère une réactivité légèrement différente, bien que toujours significative, pour l'adsorption sur le bord du borophène  $B_{36}$ . Cette légère variation pourrait être attribuée à des interactions spécifiques entre les sites actifs du bord du borophène et les propriétés chimiques uniques de  $\text{SO}_2$  et  $\text{CO}_2$ .

Dans la configuration convexe, une dynamique légèrement différente émerge. Pour  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{CO}_2$ , le  $\Delta E_{\text{gap}}$  augmente à 2.91 eV, ce qui peut indiquer une stabilité électronique accrue lorsqu'elles sont adsorbées sur cette surface. Cette augmentation suggère que la configuration convexe pourrait offrir un environnement d'adsorption plus stable, mais potentiellement moins réactif pour ces molécules. En revanche, pour  $\text{SO}_2$ , le  $\Delta E_{\text{gap}}$  reste presque identique entre les deux configurations, ce qui pourrait indiquer que la réactivité de  $\text{SO}_2$  est peu

affectée par la nature de la surface du borophène. Cela pourrait souligner la robustesse de l'interaction de SO<sub>2</sub> avec le borophène, indépendamment de la configuration de surface.

**Tableau III.3.**

Descripteurs de réactivité des complexes H<sub>2</sub>S@B<sub>36</sub>, SO<sub>2</sub>@B<sub>36</sub>, CO<sub>2</sub>@B<sub>36</sub> et NH<sub>3</sub>@B<sub>36</sub> (configurations latérales convexes).

Paramètres (convex)	H <sub>2</sub> S@B <sub>36</sub>	SO <sub>2</sub> @B <sub>36</sub>	CO <sub>2</sub> @B <sub>36</sub>	NH <sub>3</sub> @B <sub>36</sub>
E <sub>HOMO</sub> (eV)	-6.49	-6.63	-6.56	-5.94
E <sub>LUMO</sub> (eV)	-3.58	-3.74	-3.65	-3.36
ΔE <sub>gap</sub>	2.91	2.89	2.91	2.58
Ionisation (eV)	6.49	6.63	6.56	5.94
Affinité (eV)	3.58	3.74	3.65	3.36
μ (Debye)	2.74	1.13	1.71	9.24
< α > (a.u.)	594.83	592.07	584.95	588.38
ET (Eh)	-1291.04	-1439.94	-1080.30	-948.57
électronégativité (χ)	5.03	5.19	5.10	4.65
Potentiel Chimique (π)	-5.03	-5.19	-5.10	-4.65
Dureté chimique (η)	1.45	1.45	1.46	1.29
Mollesse chimique (σ)	0.69	0.69	0.69	0.78
Électrophilicité globale (ω)	8.71	9.30	8.93	8.39
ω <sup>-</sup>	11.40	12.07	11.67	10.88
ω <sup>+</sup>	6.37	6.88	6.56	6.23
Δω <sup>±</sup>	17.78	18.95	18.23	17.11
Δω <sup>±</sup>	6.28	6.80	6.48	6.14
Δn <sub>back-d</sub>	-0.36	-0.36	-0.36	-0.32

La molécule NH<sub>3</sub> montre un comportement distinct, avec une réduction du ΔE<sub>gap</sub> à 2.58 eV dans la configuration convexe. Cette diminution suggère une réactivité accrue, ce qui pourrait indiquer une interaction plus forte avec cette configuration de surface.

La différence notable entre les configurations de bord et convexe pour NH<sub>3</sub> pourrait être due à des modifications dans la géométrie ou l'alignement électronique de la molécule lorsqu'elle est adsorbée sur une surface convexe par rapport à une surface de bord.

D'après les résultats (Tableau III.4) de l'énergie d'adsorption, on observe des variations significatives entre les différentes configurations de bord et convexe pour les complexes H<sub>2</sub>S@B<sub>36</sub>, SO<sub>2</sub>@B<sub>36</sub>, CO<sub>2</sub>@B<sub>36</sub> et NH<sub>3</sub>@B<sub>36</sub>.

**Tableau III.4.**

Energie d'adsorption des molécules de H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sur le convexe B<sub>36</sub> pure (kcal/mol).

Configuration	H <sub>2</sub> S@B <sub>36</sub>	SO <sub>2</sub> @B <sub>36</sub>	CO <sub>2</sub> @B <sub>36</sub>	NH <sub>3</sub> @B <sub>36</sub>
<b>Bord</b>	-17.7148	-5.16461	-5.16461	-42.8152
<b>Convexe</b>	-5.16461	-5.16461	-5.16461	-23.9899

Dans la configuration du bord, l'adsorption de H<sub>2</sub>S sur B<sub>36</sub> présente une énergie d'adsorption de -17.7148 kcal/mol, tandis que pour SO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>, l'énergie est identique, à -5.16461 kcal/mol.

En revanche, NH<sub>3</sub> montre une adsorption beaucoup plus forte, avec une énergie de -42.8152 kcal/mol, suggérant une interaction particulièrement forte avec la surface de B<sub>36</sub> dans cette configuration.

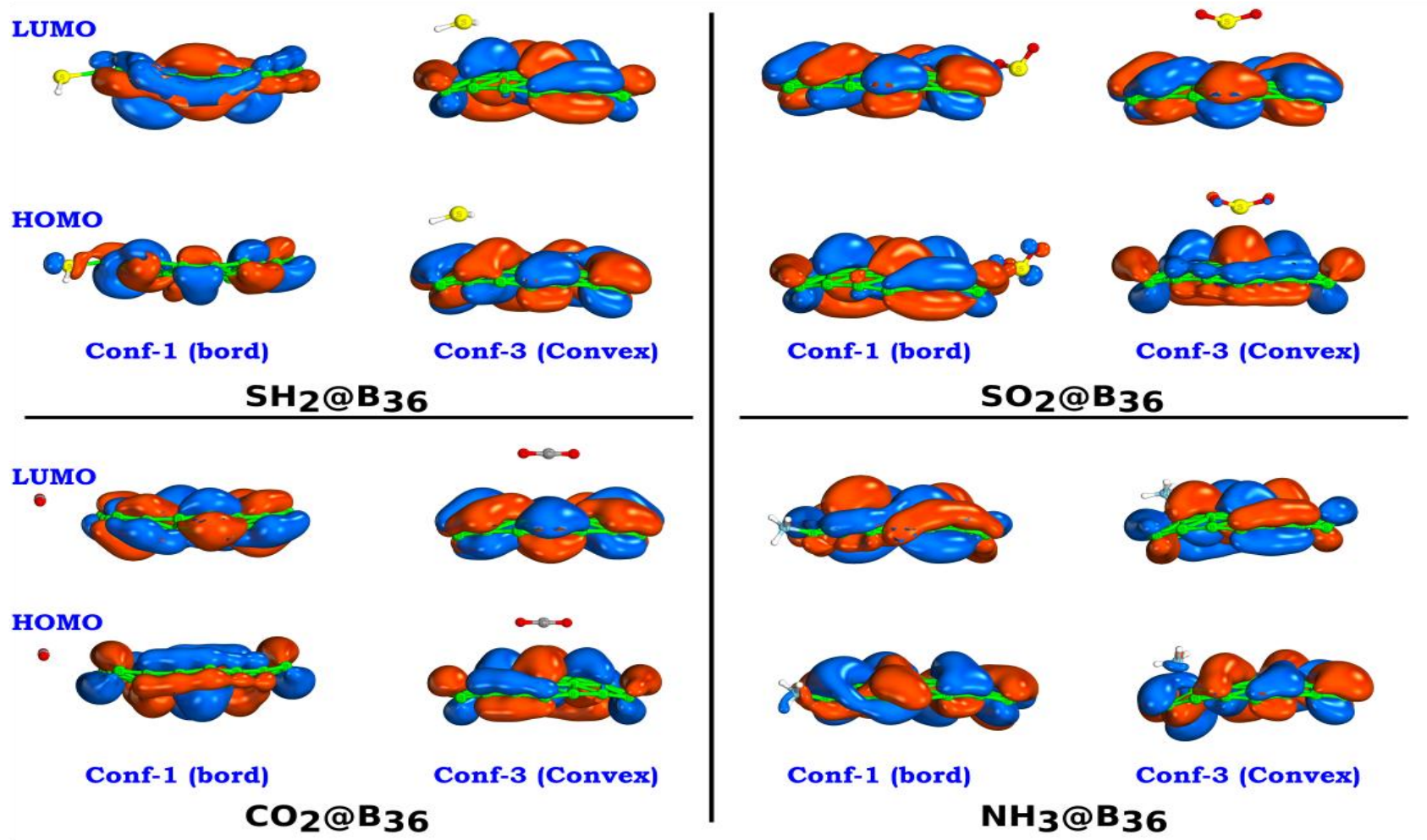
Pour la configuration convexe, l'énergie d'adsorption de H<sub>2</sub>S chute considérablement à -5.16461 kcal/mol, égale à celle de SO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>, indiquant une adsorption plus faible par rapport au bord.

Cependant, l'énergie d'adsorption de NH<sub>3</sub> reste relativement élevée à -23.9899 kcal/mol, bien qu'inférieure à celle du bord, suggérant que NH<sub>3</sub> interagit encore fortement avec la surface convexe, mais moins intensément qu'avec le bord.

Ces résultats mettent en évidence que la configuration de bord offre, dans l'ensemble, des énergies d'adsorption plus fortes, notamment pour NH<sub>3</sub>, ce qui suggère que la topologie de la surface joue un rôle important dans la force d'adsorption des molécules sur B<sub>36</sub>.

### III.3.3. Orbitales moléculaires frontières

Basée sur l'analyse des distributions des densités des orbitales moléculaires frontalières, à savoir la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale non occupée (LUMO), comme illustré dans la Figure III.5, il est clair que tous les complexes H<sub>2</sub>S@B<sub>36</sub>, SO<sub>2</sub>@B<sub>36</sub>, CO<sub>2</sub>@B<sub>36</sub> et NH<sub>3</sub>@B<sub>36</sub>, qu'ils soient adsorbés sur la configuration du bord ou sur le côté convexe du borophène B<sub>36</sub>, présentent des distributions des orbitales HOMO et LUMO qui sont entièrement localisées sur la surface de la nano-feuille de B<sub>36</sub>.



**Fig. III.5.** Orbitales frontières (HOMO et LUMO) configurations d'adsorption les plus stables des molécules H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sur la surface de nano-feuille B<sub>36</sub> non dopée.

Cette observation indique que la surface de  $B_{36}$  joue un rôle crucial en tant que site réactif dans ces complexes même après l'adsorption de la première molécule.

La localisation complète des orbitales HOMO sur la surface du borophène suggère que le  $B_{36}$  possède une densité électronique élevée dans cette région, ce qui le rend capable de céder des électrons.

En d'autres termes, le borophène peut agir comme un site donneur d'électrons en raison de sa capacité à fournir des électrons depuis sa densité HOMO localisée.

Parallèlement, la localisation de la distribution LUMO sur la surface de  $B_{36}$  révèle que cette région est également capable d'accepter des électrons. La présence de la densité LUMO sur le borophène indique que la surface peut jouer le rôle de site accepteur d'électrons. Ainsi, la surface de  $B_{36}$  offre un double potentiel réactif, agissant à la fois comme donneur et accepteur d'électrons.

Cette capacité duale rend la surface du borophène particulièrement intéressante même après l'adsorption de la première molécule pour les applications catalytiques et pour le développement de matériaux électroniques. [10]

En étant capable de participer à des processus de transfert d'électrons dans les deux directions, le borophène  $B_{36}$  pourrait jouer un rôle clé dans divers processus chimiques et électroniques où la réactivité et l'interaction avec les molécules sont essentielles.

#### **III.4. La nano-feuille de borophène $B_{36}$ dopée par Ti**

La nanofeuille  $B_{36}$  a une forme de bol avec une cavité hexagonale centrale. Cet anneau central est sélectionné pour le dopage avec des métaux de transition. Étant donné que  $B_{36}$  présente des côtés convexes et concaves, le dopage de Ti sur les deux côtés a été examiné.

Les calculs DFT ont été réalisés pour déterminer l'état de spin le plus stable des nanofeuilles  $B_{36}$  dopées avec du titane (Ti).

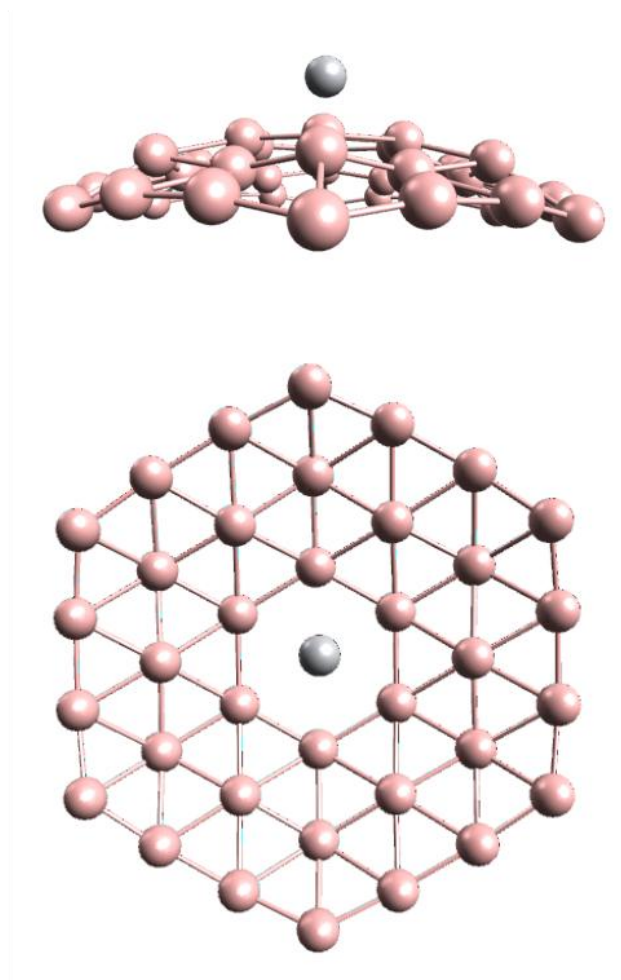
Les résultats montrent que les distances entre les atomes varient entre 2,00 et 2,50 Å. En particulier, les distances sont plus raisonnables pour le dopage du Ti sur le côté convexe par rapport au côté concave. Cela suggère que les atomes de Ti interagissent effectivement avec

les atomes de bore sur le côté concave, ce qui est en accord avec les rapports précédents sur l'adsorption de  $O_3$  sur  $B_{36}$  [11].

#### III.4.1. Géométries optimisées " $B_{36}$ -Ti"

D'après les calculs DFT réalisés avec la méthode PBEh-3c, l'atome de Ti se positionne précisément au centre de la cavité hexagonale centrale de la nanofeuille de borophène  $B_{36}$ . À cette position, il établit des contacts avec les atomes de bore formant le cycle hexagonal, à une distance homogène de 2,192 Å.

Cette configuration suggère une interaction stable entre l'atome de Ti et la structure de la surface  $B_{36}$ , ce qui pourrait influencer les propriétés électroniques et réactives de l'ensemble du système.



**Fig. III.6.** Géométries optimisées de sur la surface de nano-feuille  $B_{36}$  dopée par l'atome du Ti.

### III.4.2. Descripteurs globaux "B<sub>36</sub>-Ti"

Le Tableau III.5 ci-dessous récapitule les différents descripteurs chimiques de réactivité de la surface de la nano-feuille B<sub>36</sub> dopée par Ti.

**Tableau III.5.**

Descripteurs de réactivité de la surface de la nano-feuille B<sub>36</sub> dopée par Ti (B<sub>36</sub>-Ti)

Paramètres	B <sub>36</sub> -Ti
E <sub>HOMO</sub> (eV)	-5.44
E <sub>LUMO</sub> (eV)	-4.72
$\Delta E_{\text{gap}}$	0.72
Ionisation (eV)	5.44
Affinité (eV)	4.72
$\mu$ (Debye)	7.57
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	604.65
GEPOL_Volume	604.65
GEPOL_surface_area	604.65
ET (Eh)	-1743.59
électronégativité ( $\chi$ )	5.08
Potentiel Chimique ( $\pi$ )	-5.08
Dureté chimique ( $\eta$ )	0.36
Mollesse chimique ( $\sigma$ )	2.76
Électrophilicité globale ( $\omega$ )	35.60
$\omega^-$	38.18
$\omega^+$	33.10
$\Delta\omega^\pm$	71.29
$\Delta\omega^\pm$	33.08
$\Delta n_{\text{back-d}}$	-0.09

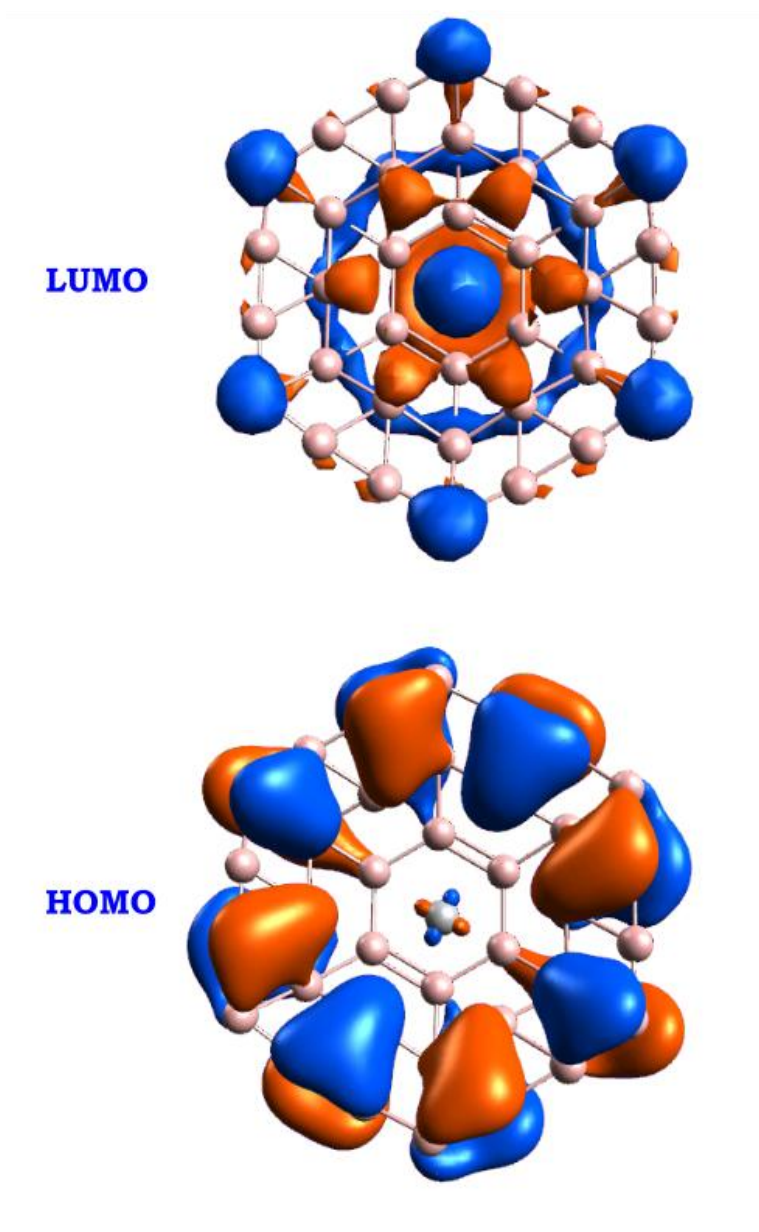
L'étude comparative entre les nanofeuilles de B<sub>36</sub> non dopées et celles dopées au titane (Ti) met en lumière des différences notables dans leurs propriétés électroniques, notamment en ce qui concerne les énergies des orbitales moléculaires frontalières et l'écart énergétique ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ).

Pour le B<sub>36</sub> non dopé, les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO sont respectivement de -6.5651 eV et -3.6492 eV, ce qui donne un  $\Delta E_{\text{gap}}$  de 2.9159 eV. Cet écart énergétique relativement large suggère une stabilité accrue et une réactivité chimique modérée, en raison de la séparation significative entre les niveaux d'énergie occupés et inoccupés.

En revanche, le dopage au titane modifie considérablement ces propriétés. Les énergies HOMO et LUMO du B<sub>36</sub> dopé sont respectivement de -5.44 eV et -4.72 eV, réduisant ainsi le  $\Delta E_{\text{gap}}$  à seulement 0.72 eV.

Cette diminution de l'écart énergétique indique une augmentation significative de la réactivité de la surface dopée. Un  $\Delta E_{\text{gap}}$  réduit facilite le passage des électrons de l'orbitale HOMO à l'orbitale LUMO, augmentant ainsi la propension de la surface dopée à participer à des réactions chimiques, notamment celles impliquant des échanges d'électrons.

### III.4.3. Orbitales moléculaires frontières "B<sub>36</sub>-Ti"



**Fig. III.7.** Orbitales frontières (HOMO et LUMO) de la surface de la nano-feuille B<sub>36</sub> dopée par Ti (B<sub>36</sub>-Ti).

D'après les résultats des orbitales frontières (HOMO et LUMO) de la surface de la nanofeuille  $B_{36}$  dopée par Ti, les distributions de densité de l'orbitale HOMO, représentant les sites réactifs riches en électrons, sont principalement localisées sur l'atome de Ti.

Cela indique que cet atome joue un rôle crucial dans les interactions électroniques et les transferts d'électrons.

En revanche, les orbitales LUMO, qui représentent les éventuels sites d'acceptation, sont localisées sur la surface du borophène  $B_{36}$ . Cette configuration suggère que la surface de la nano-feuille agit comme récepteur d'électrons dans des processus d'adsorption ou d'interaction chimique.

### **III.5. Adsorption sur le borophène $B_{36}$ dopée par Ti**

L'adsorption de quatre molécules hétéroatomiques,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$  et  $NH_3$ , sur la surface de la nano-feuille  $B_{36}$  dopée au Ti a également été étudiée.

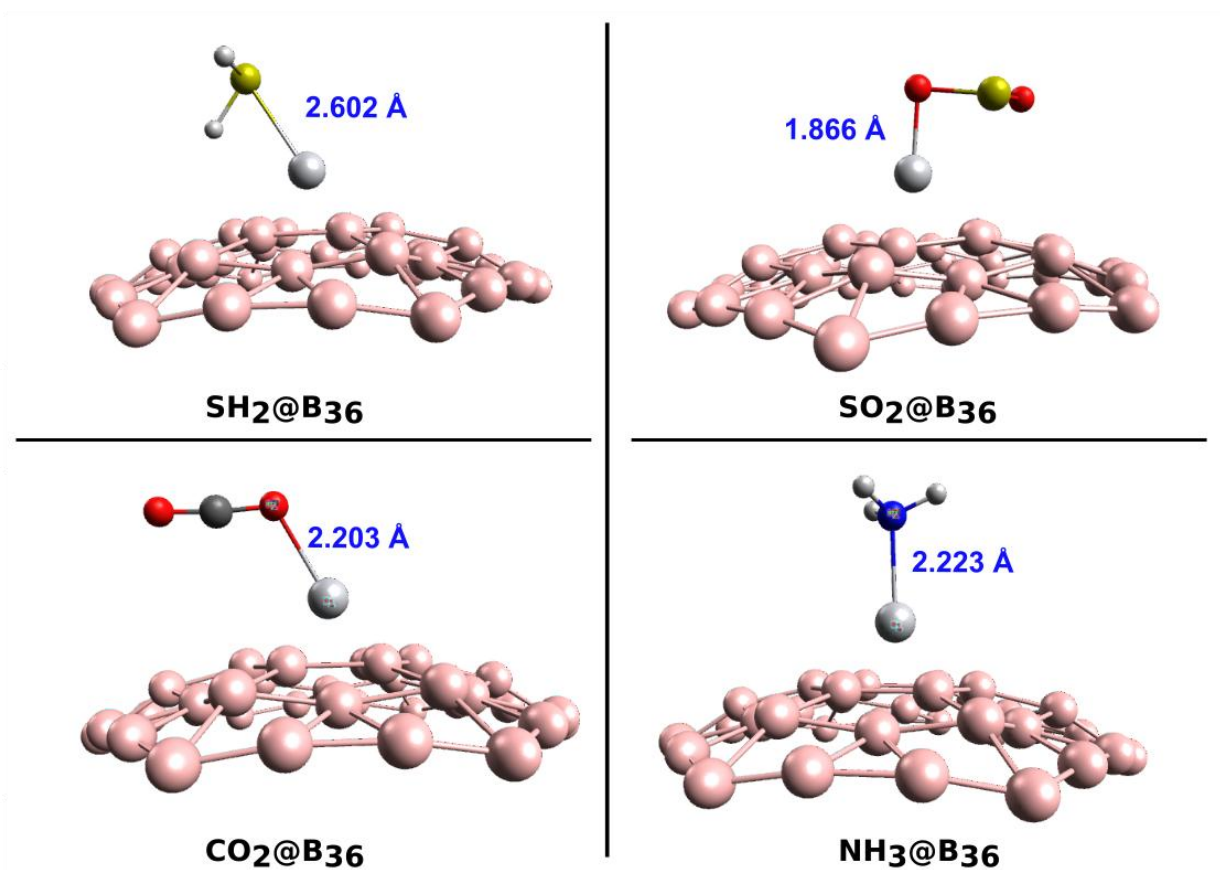
Nous avons procédé en plaçant chaque molécule au-dessus de l'atome de Ti à une distance de 3,5 Å, puis effectué des calculs DFT en utilisant la même méthode, PBEh-3c.

Les molécules  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$  et  $NH_3$  ont été placées avec plusieurs orientations par rapport à la surface de la nano-feuille  $B_{36}$  dopée au Ti, mais seule la structure adsorbée la plus stable a été prise en compte.

#### **III.5.1. Géométries optimisées**

Les géométries les plus stables de l'adsorption des molécules  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$  et  $NH_3$  sur la surface de la nano-feuille  $B_{36}$  dopée au Ti (complexes  $H_2S@B_{36}Ti$ ,  $SO_2@B_{36}Ti$ ,  $CO_2@B_{36}Ti$  et  $NH_3@B_{36}Ti$ ) sont illustrées sur la Figure III.8.

Les résultats optimisés au niveau théorique PBEh-3c montrent que les quatre molécules étudiées peuvent toutes s'adsorber sur la surface de la nano-feuille  $B_{36}$ -Ti par la formation de liaisons covalentes via l'hétéroatome, formant ainsi des liaisons S-Ti, S-Ti, O-Ti et N-Ti



**Fig. III.8.** Géométries d'adsorption  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{NH}_3$ , sur la surface de la nano-feuille  $\text{B}_{36}$  dopée au Ti.

L'adsorption des molécules  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , et  $\text{NH}_3$  sur le  $\text{B}_{36}$  dopé au Ti montre des variations significatives en termes de longueurs de liaison, ce qui permet de comparer la force des interactions entre ces molécules et le Ti.

La molécule  $\text{H}_2\text{S}$  forme une liaison S-Ti de 2.602 Å, indiquant une interaction relativement faible, probablement en raison de la faible électronégativité du soufre dans cette molécule.

En revanche, la molécule  $\text{SO}_2$  forme une liaison S-Ti beaucoup plus courte de 1.866 Å, reflétant une interaction plus forte, possiblement due à la double liaison présente dans sa structure. Pour la molécule  $\text{CO}_2$ , la liaison O-Ti mesurant 2.203 Å suggère une interaction modérée, où l'oxygène joue un rôle clé en raison de sa forte électronégativité.

Enfin, la molécule  $\text{NH}_3$  forme une liaison N-Ti de 2.223 Å, indiquant une interaction similaire à celle de  $\text{CO}_2$ . Dans l'ensemble, l'ordre de la force des interactions suit le schéma suivant :  $\text{SO}_2 > \text{CO}_2 \approx \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{S}$ .

**Tableau III.6.**

Energie d'adsorption des molécules de H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sur le convexe B<sub>36</sub> dopé au Ti (kcal/mol).

Configuration	H <sub>2</sub> S@B <sub>36</sub> Ti	SO <sub>2</sub> @B <sub>36</sub> Ti	CO <sub>2</sub> @B <sub>36</sub> Ti	NH <sub>3</sub> @B <sub>36</sub> Ti
	-87.657	-55.666	-53.208	-101.501

La molécule NH<sub>3</sub> présente l'énergie d'interaction la plus négative (-101.501 kJ/mol), indiquant une interaction la plus forte avec le Ti dopé. Elle est suivie de H<sub>2</sub>S, avec une énergie d'interaction de -87.657 kJ/mol, montrant une liaison relativement forte également.

En revanche, les molécules CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> affichent des énergies d'interaction moins négatives, respectivement de -33.208 kJ/mol et -30.666 kJ/mol, suggérant des interactions plus faibles avec la surface. Ainsi, l'ordre décroissant de la force des interactions est le suivant : **NH<sub>3</sub> > H<sub>2</sub>S > CO<sub>2</sub> > SO<sub>2</sub>**. Cela montre que NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>S se lient plus fortement à la surface dopée au Ti, tandis que CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> ont des interactions plus modérées.

### III.5.2. Descripteurs globaux

Les descripteurs chimiques quantiques globaux détaillés dans le Tableau III.7 incluent notamment l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus occupée (E<sub>HOMO</sub>) et de l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (E<sub>LUMO</sub>), l'écart énergétique entre LUMO et HOMO ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ), le moment dipolaire ( $\mu$ ), et la polarisabilité ( $\alpha$ ). Sont également pris en compte l'énergie totale (ET), l'électronégativité ( $\chi$ ), la dureté ( $\eta$ ), la douceur globale ( $\sigma$ ), l'électrophilie globale ( $\omega$ ), le pouvoir électrodonneur ( $\omega^-$ ), le pouvoir électroacceptant ( $\omega^+$ ), l'électrophilie nette ( $\Delta\omega_{\pm}$ ), ainsi que la rétrocession d'électrons ( $\Delta n_{\text{back-d}}$ ).

NH<sub>3</sub> présente la plus grande énergie E<sub>HOMO</sub> (-5.21 eV), ce qui indique une capacité légèrement plus élevée à céder des électrons, tandis que l'orbital HOMO de la molécule SO<sub>2</sub> (-5.74 eV), reflétant une moindre tendance à le faire.

En ce qui concerne l'énergie de l'orbital LUMO de la molécule NH<sub>3</sub> a la valeur la plus élevée (-4.12 eV), indiquant une meilleure capacité à accepter des électrons par rapport aux autres molécules.

En ce qui concerne l'énergie E<sub>LUMO</sub>, SO<sub>2</sub> a la valeur la plus basse (-5.08 eV), indiquant une meilleure capacité à accepter des électrons par rapport aux autres molécules. À l'inverse,

NH<sub>3</sub> a l'énergie de l'orbital E<sub>LUMO</sub> le plus élevé (-4.12 eV), ce qui indique une moindre affinité pour les électrons..

**Tableau III.7.**

Descripteurs de réactivité des complexes H<sub>2</sub>S@B<sub>36</sub>Ti, SO<sub>2</sub>@B<sub>36</sub>Ti, CO<sub>2</sub>@B<sub>36</sub>Ti et NH<sub>3</sub>@B<sub>36</sub>Ti

Paramètres	H <sub>2</sub> S@B <sub>36</sub> Ti	SO <sub>2</sub> @B <sub>36</sub> Ti	CO <sub>2</sub> @B <sub>36</sub> Ti	NH <sub>3</sub> @B <sub>36</sub> Ti
E <sub>HOMO</sub> (eV)	-5.38	-5.74	-5.39	-5.21
E <sub>LUMO</sub> (eV)	-4.50	-5.08	-4.56	-4.12
ΔE gap	0.89	0.67	0.83	1.08
Ionisation (eV)	5.38	5.74	5.39	5.21
Affinité (eV)	4.50	5.08	4.56	4.12
μ (Debye)	8.81	1.51	8.60	12.61
< α > (a.u.)	634.08	649.97	622.40	620.95
GEPOL_Volume	634.08	649.97	622.40	620.95
GEPOL_surface_area	634.08	649.97	622.40	620.95
ET (Eh)	-2142.99	-2292.26	-1932.19	-1800.20
électronégativité (χ)	4.94	5.41	4.98	4.67
Potentiel Chimique (π)	-4.94	-5.41	-4.98	-4.67
Dureté chimique (η)	0.44	0.33	0.42	0.54
Mollesse chimique (σ)	2.25	3.01	2.40	1.85
Électrophilicité globale (ω)	27.48	43.94	29.79	20.11
ω <sup>-</sup>	30.00	46.69	32.33	22.51
ω <sup>+</sup>	25.06	41.28	27.35	17.85
Δω <sup>±</sup>	55.07	87.97	59.68	40.36
Δω <sup>±</sup>	25.03	41.26	27.32	17.80
Δn <sub>back-d</sub>	-0.11	-0.08	-0.10	-0.14

### III.5.3. Orbitales moléculaires frontières

Le dopage modifie les propriétés électroniques des matériaux en ajustant les niveaux d'énergie tels que HOMO (l'orbital occupé le plus élevé) et LUMO (l'orbital libre le plus bas), comme illustré dans la Figure III.9

Dans le contexte des matériaux adsorbants, le dopage de HOMO peut accroître l'énergie de cet orbital, améliorant ainsi la capacité du matériau à accepter des électrons, ce qui peut augmenter son efficacité d'adsorption. En revanche, le dopage de LUMO abaisse l'énergie de cet orbital, facilitant la libération des électrons et influençant l'interaction du matériau avec les molécules adsorbées. Ces modifications permettent d'optimiser les propriétés adsorbantes pour des applications spécifique.

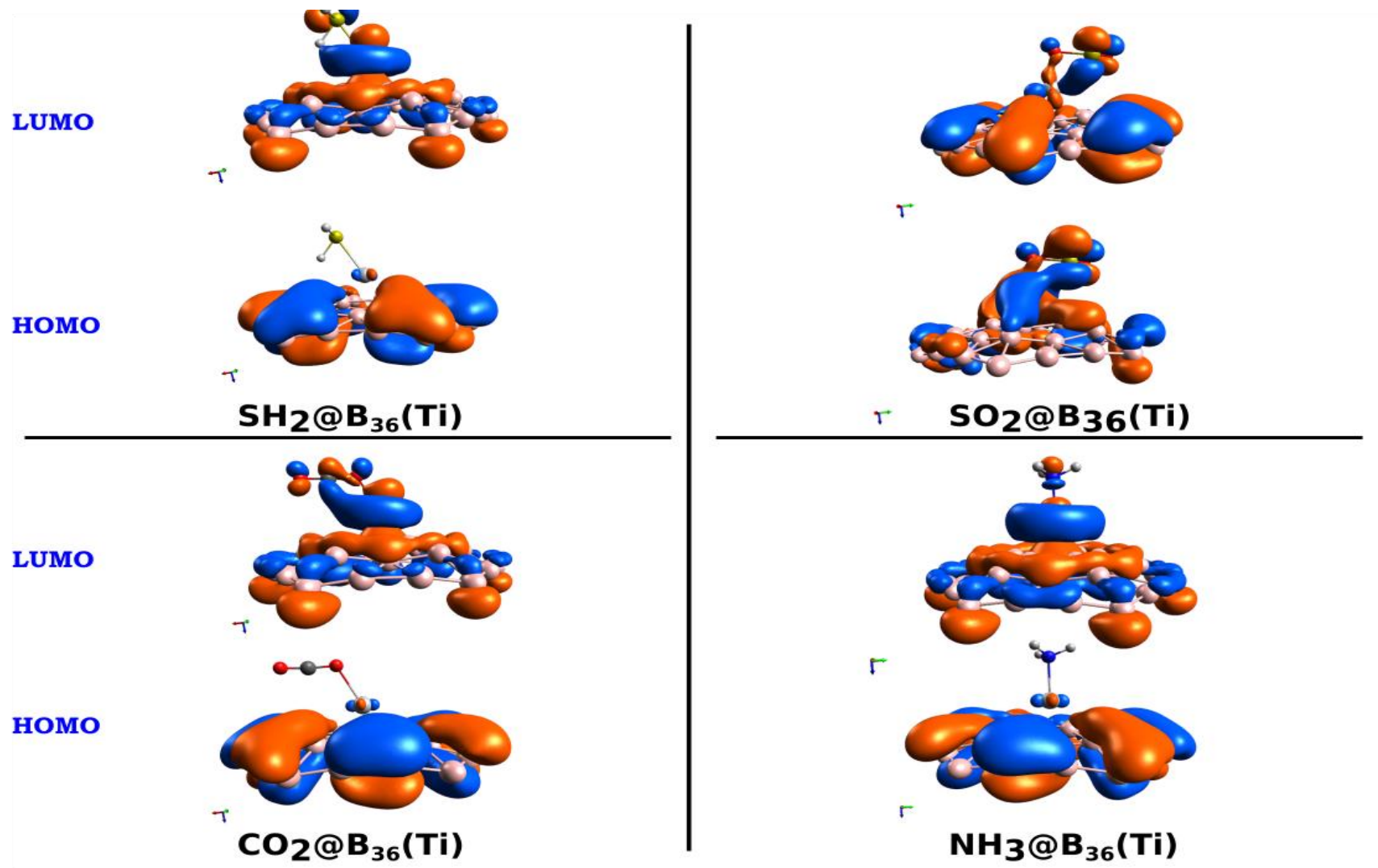


Fig. III.9. Orbitales des complexes  $\text{H}_2\text{S}@B_{36}\text{Ti}$ ,  $\text{SO}_2@B_{36}\text{Ti}$ ,  $\text{CO}_2@B_{36}\text{Ti}$  et  $\text{NH}_3@B_{36}\text{Ti}$

La distribution des orbitales HOMO et LUMO révèle des comportements d'adsorption distincts pour chaque complexe étudié. Dans le cas du  $\text{H}_2\text{S}@B_{36}(\text{Ti})$ , le HOMO est principalement localisé autour de l'atome de soufre, tandis que le LUMO s'étend au-dessus de la surface de  $B_{36}(\text{Ti})$ , indiquant une adsorption chimique solide grâce à une interaction électronique directe. Pour le complexe  $\text{SO}_2 @ B_{36}(\text{Ti})$ , le HOMO se concentre sur les atomes de soufre et d'oxygène, renforçant l'idée d'une forte adsorption chimique, bien que le LUMO soit légèrement éloigné. En revanche, pour  $\text{CO}_2 @ B_{36}(\text{Ti})$ , le HOMO est centré sur les atomes de carbone et d'oxygène, mais le LUMO est principalement étendu sur la surface de  $B_{36}(\text{Ti})$ , suggérant une adsorption physique plus faible en raison de l'interaction limitée. Quant à  $\text{NH}_3 @ B_{36}(\text{Ti})$ , le HOMO est centré sur l'atome d'azote avec un LUMO qui s'étend sur la surface  $B_{36}(\text{Ti})$ , ce qui indique une possible adsorption chimique due à l'interaction forte entre l'azote et le substrat nano-feuille  $B_{36}$  dopée.

### III.6. Conclusion

Cette étude utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a évalué l'adsorption des molécules  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , et  $\text{NH}_3$  sur la surface de nano-feuille  $B_{36}$  pur et dopée par le titane  $B_{36}@\text{Ti}$ . Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

Les molécules  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{NH}_3$  peuvent former des liaisons covalentes avec le bord de la surface  $B_{36}$ , tandis que  $\text{SO}_2$  et  $\text{CO}_2$  sont adsorbées par un processus physique sans formation de liaisons covalentes.

La réactivité, indiquée par les variations de  $\Delta E_{\text{gap}}$ , diffère selon les molécules et les configurations.  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{NH}_3$  montrent une réactivité modérée, alors que  $\text{SO}_2$  et  $\text{CO}_2$  présentent une réactivité légèrement plus faible.

La surface de  $B_{36}$  possède des orbitales HOMO, qui agissent comme donneur d'électrons, et LUMO, qui fonctionnent comme accepteur d'électrons, conférant à  $B_{36}$  une capacité de réactivité duale.

Le dopage au titane (Ti) réduit l'écart énergétique  $\Delta E_{\text{gap}}$  de 2,9159 eV à 0,72 eV, ce qui augmente considérablement la réactivité de la surface  $B_{36}$  dopée.

- Les molécules H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> s'adsorbent sur la surface dopée au Ti en formant des liaisons covalentes avec leurs hétéroatomes respectifs, comme les liaisons S-Ti, O-Ti et N-Ti.

- L'intensité des interactions varie selon les molécules, avec l'ordre suivant : SO<sub>2</sub> > CO<sub>2</sub> ≈ NH<sub>3</sub> > H<sub>2</sub>S, selon les longueurs de liaison observées avec l'atome de Ti.

- NH<sub>3</sub> présente l'énergie d'interaction la plus élevée à -101,501 kJ/mol, suivie de H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>, montrant ainsi des différences notables dans la stabilité des complexes adsorbés.

- L'atome de Ti joue un rôle crucial dans les interactions réactives, les orbitales HOMO étant localisées sur Ti et les orbitales LUMO sur la surface de B36, facilitant les transferts d'électrons.

- L'énergie d'adsorption augmente notablement pour **NH<sub>3</sub> > H<sub>2</sub>S > SO<sub>2</sub> > CO<sub>2</sub>** sur la surface dopée, indiquant une adsorption plus stable et efficace. Le dopage améliore donc les propriétés d'adsorption des matériaux pour diverses applications.

- Grâce à ses propriétés électroniques améliorées, le B36 dopé au Ti est particulièrement prometteur pour des applications dans les domaines de la catalyse et des matériaux électroniques avancés.

### III.7.Références

- [1] D. Devi, M.M.A. Arasu, A.M. Girija, Spectroscopic (FTIR, UV-Vis, NMR) investigations, DFT predictions of global reactivity descriptors and efficient corrosion inhibitors of N-carbobenzoxy-L-ValineSuccinimidyl Ester, *Journal of the Indian Chemical Society* 99 (2022) 100400. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100400>.
- [2] S.M. Monavari, N. Memarian, A DFTB study on the electronic response of encapsulated DNA nucleobases onto chiral CNTs as a sequencer, *Sci Rep* 14 (2024) 10826. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-61677-0>.
- [3] C. Ramírez-Martínez, L.A. Zárate-Hernández, R.L. Camacho-Mendoza, S. González-Montiel, A. Meneses-Viveros, J. Cruz-Borbolla, The use of global and local reactivity descriptors of conceptual DFT to describe toxicity of benzoic acid derivatives, *Computational and Theoretical Chemistry* 1226 (2023) 114211. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2023.114211>.
- [4] N. Benabila, H. Merouani, N. Latelli, A.A. May, C. Morell, L. Merzoud, H. Chermette, DFT study of the condensation products of 2-chloro-3-formylquinolines with o-aminophenol, o-aminothiophenol and o-phenylenediamine, *Theor Chem Acc* 142 (2023) 111. <https://doi.org/10.1007/s00214-023-03052-2>.
- [5] Ordering the relative power of electrophilic fluorinating, trifluoromethylating, and trifluoromethylthiolating reagents: A summary of recent efforts, *Tetrahedron Letters* 59 (2018) 1278–1285. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.02.039>.
- [6] J.L. Gázquez, A. Cedillo, A. Vela, Electrodonating and Electroaccepting Powers, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 1966–1970.
- [7] P.K. Chattaraj, A. Chakraborty, S. Giri, Net Electrophilicity, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 10068–10074.
- [8] B. Gómez, N.V. Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, R. Martínez-Palou, A. Vela, J.L. Gázquez, Quantum Chemical Study of the Inhibitive Properties of 2-Pyridyl-Azoles, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8928–8934.
- [9] Š. Masys, V. Jonauskas, Z. Rinkevicius, Geometries of defects in nanodiamonds optimized with the low-cost methods: How good are they for the electronic g-tensor calculations?, *Diamond and Related Materials* 136 (2023) 110009. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110009>.
- [10] H. Soleymanabadi, M. Karimkhani, A. Taghva Manesh, Development of electronic nanosensor using B36 borophene nanosheets to detect phosgene: A molecular quantum mechanics approach, *Computational and Theoretical Chemistry* 1241 (2024) 114843. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2024.114843>.
- [11] E. Tahmasebi, Z. Biglari, E. Shakerzadeh, In silico investigation of the ozone (O<sub>3</sub>) binding behavior to the B 36 bowl-shaped structure, *Adsorption* 23 (2017) 879–886.

## Conclusion générale

Dans cette thèse, une étude théorique a été réalisée pour simuler et comprendre les caractéristiques d'adsorption et de réactivité en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cadre de la méthode PBEh-3c.

Nous avons consacré la première partie de notre simulation à l'analyse de la réactivité et de la régiosélectivité. La deuxième étude porte sur l'adsorption sur les nano-feuilles de B<sub>36</sub> borophène en tant que capteurs pour détecter la molécule de bromoacétone (BCT), ainsi que sur l'adsorption des molécules hétéroatomiques telles que H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sur la surface des nano-feuilles de B<sub>36</sub> borophène pur et dopée par le titane B<sub>36</sub>@Ti.

En conclusion, nos résultats montrent que :

- Les nanosheets de borophène B<sub>36</sub> sont capables de détecter efficacement la molécule de BCT, en adsorbant jusqu'à cinq molécules de BCT par un processus exothermique.

- Les calculs basés sur la DFT ont montré que les configurations les plus stables parmi les complexes formés sont celles de BCT@B<sub>36</sub> en bordure, concave et convexe. L'adsorption de la molécule de BCT se fait principalement par la formation d'une liaison B–O entre l'atome d'oxygène du groupe carbonyle de la BCT et les atomes de bore situés aux bords du borophène B<sub>36</sub>, révélant ainsi un processus de chimisorption.

- La molécule de BCT peut également être adsorbée de manière physique sur les côtés concave et convexe des nanosheets de B<sub>36</sub>, en raison des interactions de van der Waals.

- les résultats de la dynamique moléculaire ab initio (AIMD) ont confirmé la stabilité thermique des complexes BCT@B<sub>36</sub> concave et BCT@B<sub>36</sub> convexe à des températures de 300 K et 400 K.

Le borophène B<sub>36</sub> est une surface active grâce à la présence des orbitales HOMO et LUMO, lui permettant d'agir comme donneur ou accepteur d'électrons.

- Des molécules comme H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub> interagissent avec la surface B<sub>36</sub> en formant des liaisons covalentes, tandis que SO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> sont adsorbées via des interactions physiques sans formation de liaisons covalentes.

- Le dopage du  $B_{36}$  avec du titane réduit l'écart énergétique  $\Delta E_{\text{gap}}$  de 2,9159 eV à 0,72 eV, augmentant ainsi la réactivité de la surface. et permet la formation de liaisons covalentes entre la surface  $B_{36}$  et les molécules adsorbées via leurs hétéroatomes (S, O, N).

- Le borophène  $B_{36}$  dopé au titane présente un potentiel prometteur dans les domaines de la catalyse et des matériaux électroniques avancés.

# Annexe. I

**Tableau I.1** Descripteurs de réactivité de la molécule du borophène B<sub>36</sub> M06L def2-TZVPP(0%)

<b>Paramètres</b>	
<b>E<sub>HOMO</sub> (eV)</b>	-6.363
<b>E<sub>LUMO</sub> (eV)</b>	-1.402
<b>ΔE<sub>gap</sub></b>	4.961
<b>Ionisation (eV)</b>	6.363
<b>Affinité (eV)</b>	1.402
<b>μ (Debye)</b>	5.569
<b>&lt; α &gt; (a.u.)</b>	74.556
<b>ET (Eh)</b>	-2766.670
<b>électronégativité (χ)</b>	3.882
<b>Potentiel Chimique (π)</b>	-3.882
<b>Dureté chimique (η)</b>	2.480
<b>Mollesse chimique (σ)</b>	0.403
<b>Électrophilicité globale (ω)</b>	3.038
<b>ω<sup>-</sup></b>	5.290
<b>ω<sup>+</sup></b>	1.407
<b>Δω<sup>±</sup></b>	6.697
<b>Δω<sup>±</sup></b>	1.218
<b>Δn<sub>back-d</sub></b>	-0.620

**Tableau I.2** Descripteurs de réactivité de la molécule du borophène B<sub>36</sub> M06 def2-TZVPP(27%)

<b>Paramètres</b>	
	-7.747
<b>E<sub>HOMO</sub> (eV)</b>	-0.522
<b>E<sub>LUMO</sub> (eV)</b>	7.224
<b>ΔE<sub>gap</sub></b>	7.747
<b>Ionisation (eV)</b>	0.522
<b>Affinité (eV)</b>	5.597
<b>μ (Debye)</b>	74.438
<b>&lt; α &gt; (a.u.)</b>	-2766.574
<b>ET (Eh)</b>	4.134
<b>électronégativité (χ)</b>	-4.134
<b>Potentiel Chimique (π)</b>	3.612
<b>Dureté chimique (η)</b>	0.276
<b>Mollesse chimique (σ)</b>	2.366
<b>Électrophilicité globale (ω)</b>	4.885
<b>ω<sup>-</sup></b>	0.750
<b>ω<sup>+</sup></b>	5.635
<b>Δω<sup>±</sup></b>	0.545
<b>Δω<sup>±</sup></b>	-0.903
<b>Δn<sub>back-d</sub></b>	

**Tableau I.3** Descripteurs de réactivité de la molécule du borophène B<sub>36</sub> M062X def2-TZVPP(54%)

<b>Paramètres</b>	
<b>E<sub>HOMO</sub> (eV)</b>	-9.155
<b>E<sub>LUMO</sub> (eV)</b>	0.454
<b>ΔE<sub>gap</sub></b>	9.609
<b>Ionisation (eV)</b>	9.155
<b>Affinité (eV)</b>	-0.454
<b>μ (Debye)</b>	5.769
<b>&lt; α &gt; (a.u.)</b>	73.493
<b>ET (Eh)</b>	-2766.743
<b>électronégativité (χ)</b>	4.350
<b>Potentiel Chimique (π)</b>	-4.350
<b>Dureté chimique (η)</b>	4.804
<b>Mollesse chimique (σ)</b>	0.208
<b>Électrophilicité globale (ω)</b>	1.969
<b>ω<sup>-</sup></b>	4.745
<b>ω<sup>+</sup></b>	0.394
<b>Δω<sup>±</sup></b>	5.140
<b>Δω<sup>±</sup></b>	0.184
<b>Δn<sub>back-d</sub></b>	-1.201

**Tableau I.4** Descripteurs de réactivité de la molécule du borophène B<sub>36</sub> TPSSh def2-TZVPP(10%)

<b>Paramètres</b>	
<b>E<sub>HOMO</sub> (eV)</b>	-6.849
<b>E<sub>LUMO</sub> (eV)</b>	-1.233
<b>ΔE<sub>gap</sub></b>	5.615
<b>Ionisation (eV)</b>	6.849
<b>Affinité (eV)</b>	1.233
<b>μ (Debye)</b>	5.758
<b>&lt; α &gt; (a.u.)</b>	75.931
<b>ET (Eh)</b>	-2766.713
<b>électronégativité (χ)</b>	4.041
<b>Potentiel Chimique (π)</b>	-4.041
<b>Dureté chimique (η)</b>	2.807
<b>Mollesse chimique (σ)</b>	0.356

Électrophilicité globale ( $\omega$ )	2.908
$\omega^-$	5.280
$\omega^+$	1.238
$\Delta\omega^\pm$	6.519
$\Delta\omega^\pm$	1.049
$\Delta n_{\text{back-d}}$	-0.701

**Tableau** Descripteurs des trois complexes les plus stables BCT@B<sub>36</sub> bord, (b) BCT@B<sub>36</sub> concave, et (c) BCT@B<sub>36</sub> convex. B97M-D4 def2-mtzvpp

Descriptors	BCT@ B <sub>36</sub> bord	BCT@B <sub>36</sub> concave	BCT@B <sub>36</sub> convex
E <sub>HOMO</sub> (eV)	-4.99	-5.44	-5.46
E <sub>LUMO</sub> (eV)	-4.42	-4.21	-4.21
$\Delta E_{\text{gap}}$ (eV)	0.56	1.22	1.25
$\mu$ (Debye)	10.89	1.84	4.49
TE (a.u.)	-3662.58	-3662.57	-3662.56

**Tableau** Descripteurs des trois complexes les plus stables BCT@B<sub>36</sub> bord, (b) BCT@B<sub>36</sub> concave, et (c) BCT@B<sub>36</sub> convex. wB97M-D4 def2-mTZVPP

Descriptors	BCT@B <sub>36</sub> bord	BCT@B <sub>36</sub> concave	BCT@B <sub>36</sub> convex
E <sub>HOMO</sub> (eV)	-6.71	-7.38	-7.40
E <sub>LUMO</sub> (eV)	-1.93	-2.32	-2.,32
$\Delta E_{\text{gap}}$ (eV)	4.78	5.05	5.07
$\mu$ (Debye)	14.23	1.84	4.11
TE (a.u.)	-3661.73	-3661.73	-3661.72

**Tableau** Descripteurs des trois complexes les plus stables BCT@B<sub>36</sub> bord, (b) BCT@B<sub>36</sub> concave, et (c) BCT@B<sub>36</sub> convexe. wB97X-D4 def2-mTZVPP

<b>Descriptors</b>	<b>BCT@B<sub>36</sub> bord</b>	<b>BCT@B<sub>36</sub> concave</b>	<b>BCT@B<sub>36</sub> convex</b>
<b>E<sub>HOMO</sub> (eV)</b>	-6.78	-7.46	-7.47
<b>E<sub>LUMO</sub> (eV)</b>	-1.87	-2.27	-2.25
<b>ΔE<sub>gap</sub>(eV)</b>	4.90	5.19	5.21
<b>μ (Debye)</b>	14.28	1.89	4.36
<b>TE (a.u.)</b>	-3661.91	-3661.91	-3661.90

**Tableau** Descripteurs des trois complexes les plus stables BCT@B<sub>36</sub> bord, (b) BCT@B<sub>36</sub> concave, et (c) BCT@B<sub>36</sub> convexe. r2SCAN-3c def2-mTZVPP

<b>Descriptors</b>	<b>BCT@B<sub>36</sub> bord</b>	<b>BCT@B<sub>36</sub> concave</b>	<b>BCT@B<sub>36</sub> convex</b>
<b>E<sub>HOMO</sub> (eV)</b>	-5.10	-5.56	-5.59
<b>E<sub>LUMO</sub> (eV)</b>	-4.53	-4.37	-4.38
<b>ΔE<sub>gap</sub>(eV)</b>	0.56	1.19	1.21
<b>μ (Debye)</b>	11.01	1.86	4.58
<b>TE (a.u.)</b>	-3660.79	-3660.78	-3660.77

# Annexe. II



## A computational investigation on the adsorption behavior of bromoacetone on B<sub>36</sub> borophene nanosheets

Meriem Taler<sup>1,7</sup> · Hamza Alal<sup>2,3</sup> · Salim Bousba<sup>2,6</sup> · Fathi Bouhadiouche<sup>1,7</sup> · Soumeia Maza<sup>2,3</sup> · Maamar Damous<sup>2,3</sup> · Ahlem Boussadia<sup>2,6</sup>

Received: 2 January 2024 / Accepted: 13 June 2024

© The Author(s), under exclusive license to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2024

### Abstract

Density functional theory (DFT) methods are employed to investigate the capability of B<sub>36</sub> borophene nanosheets as sensors for detecting the bromoacetone (BCT) molecule. An evaluation of the structural and electronic properties of both BCT and B<sub>36</sub> borophene is conducted. Subsequently, through computed metrics such as adsorption energy, charge density difference, and density of states, the interaction between B<sub>36</sub> and the BCT molecule is examined via dispersion-corrected density functional theory (DFT). Employing the reduced density gradient approach for the analysis of non-covalent interactions, we further explored the nature of these interactions. The obtained results illustrate that B<sub>36</sub> borophene nanosheets serve as effective sensors for the BCT molecule, showcasing their ability to adsorb up to five BCT molecules through an exothermic process. BCT molecules chemisorb onto B<sub>36</sub> borophene by forming B–O covalent bonds, engaging the oxygen atom of the carbonyl group in BCT with the edge boron atoms of B<sub>36</sub> borophene. Additionally, BCT molecules physisorb on both the concave and convex sides of B<sub>36</sub> borophene, facilitated by van der Waals interactions. Ab-initio molecular dynamic simulations confirm the thermal stability of the BCT@B<sub>36</sub> concave and convex complexes at both 300 K and 400 K.

**Keywords** DFT · B<sub>36</sub> borophene · Bromoacetone · Sensor · Adsorption

## 1 Introduction

Harmful and hazardous substances may infiltrate the environment through various routes, including industrial emissions, agricultural runoff, and the use of consumer products [1–3]. These compounds possess the potential to pose risks to human health and the environment, leading to issues such as cancer, birth defects, neurological damage, and other health concerns [4, 5]. The removal of toxic and hazardous substances from the environment involves a range of procedures and approaches aimed at reducing or eliminating pollutants that pose threats to ecosystems and human well-being.

Adsorption is one of the techniques used to remove poisonous and dangerous chemicals from various mediums like air and water [6–10]. This method involves the adhesion of these substances (adsorbate) to the surface of a solid material (adsorbent), which could be activated carbon [11], zeolites [12], silica gel [13], clay minerals [14–16], activated alumina [17], molecular sieves [18], graphene and carbon nanotubes [19], germanene [20], or other specifically designed materials. Nevertheless, owing to their distinctive

✉ Hamza Alal  
hamzaalal.ariiv@gmail.com

<sup>1</sup> Faculty of Technology, 20 August 1955 University of Skikda, El Hachik Road, P.O. Box 26, Skikda, Algeria

<sup>2</sup> Research Unit of Environmental Chemistry and Molecular Structural (CHEMS), University of Constantine 1 (Monsieur), Constantine, Algeria

<sup>3</sup> Department of Process Engineering, Faculty of Process Engineering, University of Salah Bouhadiouche Constantine 3, Constantine, Algeria

<sup>4</sup> Laboratoire de Recherche Sur le Médicament et le Développement Durable –ReMedD–, Université Salah Bouhadiouche Constantine 3, Constantine, Algeria

<sup>5</sup> Department of Chemistry, Faculty of Exact Sciences, University of Constantine 1 (Monsieur), Constantine, Algeria

<sup>6</sup> Ecole Nationale Supérieure de Biotechnologie Tassoult, Khasnadja (ENSB), Université Ali Mendjeli, Constantine 3, Constantine, Algeria

<sup>7</sup> LRPCS1-Laboratoire de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces, Université 20 Août 1955, Skikda, Algeria

## 2 Computational details

### 2.1 Quantum chemical calculations

All geometry optimizations in this study were carried out using ORCA program package (version 5.0.0 and 5.0.4) [38]. Firstly, the isolated electronic structures of BCT and  $B_{30}$  have been optimized at B3LYP-D3Mef2-TZVPP [39, 40] of level theory, and then after, several configurations of interactions between BCT and  $B_{30}$  were investigated and analyzed. Different functionals of the Head-Gordon group [41] were also performed such as B97M,  $\omega$ B97X, and  $\omega$ B97M [42] in combination with the D4 dispersion correction, and using the modified triple- $\zeta$  basis sets def2-mTZVP [43]. Further, in order to predict and compare behavior of interaction between BCT and  $B_{30}$ , we include the recent r2SCAN-3c composite method [44], based on the r2SCAN [45, 46] meta-GGA combined with the D4 dispersion correction [47] and geometrical counter-poise-correction [48].

The molecular electrostatic potential (MEP) [49] was performed by ORCA package and visualized using the UCSF Chimera program (version 1.10.2) [50]. Reduced density gradient (RDG) and density of state (DOS) analyses were adopted by Multiwfn program [51]. However, Fukui function isosurface plots (electrophilic ( $f^-$ ) and nucleophilic ( $f^+$ )) were visualized by VMD program [52] based on the cube files generated by Multiwfn software.

The conceptual DFT-based global and local reactivity descriptors were estimated to predict the reactivity and reactive sites on the BCT and  $B_{30}$  molecules. The global reactivity descriptors such as highest occupied molecular orbital ( $E_{\text{HOMO}}$ ) and the lowest unoccupied molecular orbital ( $E_{\text{LUMO}}$ ), energy gap ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ), global hardness ( $\eta$ ), global softness ( $\sigma$ ), global electrophilicity ( $\omega$ ), electro-donating power ( $\omega^+$ ), electro-accepting power ( $\omega^-$ ), net electrophilicity ( $\Delta\omega^+$ ), and back-donation ( $\Delta E_{\text{back-d}}$ ) were calculated according to the following equation:

$$\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2} \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} = \frac{2}{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}} \quad (3)$$

$$\omega = \frac{f^+}{2\eta} \quad (4)$$

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (5)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (6)$$

$$\omega^+ = \frac{(3I + A)^2}{16(I - A)} \quad (7)$$

$$\omega^- = \frac{(I + 3A)^2}{16(I - A)} \quad (8)$$

$$\Delta\omega^+ = (\omega^+ - (-\omega^-)) \text{ or } \Delta\omega^+ = \left( \omega^+ - \left( \frac{1}{\omega^+} \right) \right) \quad (9)$$

$$\Delta E_{\text{back-d}} = -\frac{\eta}{4} \quad (10)$$

Furthermore, the local reactivity for both BCT and  $B_{30}$  molecules was examined through the Fukui indices according to the following equations [53–55]:

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \text{ (Nucleophilic attack)} \quad (11)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \text{ (Electrophilic attack)} \quad (12)$$

where  $q_k$  is the gross charge of atom  $k$  at the molecule and  $N$  is the number of electrons. Therefore  $q_k(N)$ ,  $q_k(N + 1)$ , and  $q_k(N - 1)$  are charge values of atom  $k$  for neutral, cation, and anion, respectively. Local electrophilicity ( $\omega_k^+$ ,  $\omega_k^-$ ) and local softness ( $\delta_k^+$ ,  $\delta_k^-$ ) indexes are calculated by the following equations:

$$\omega_k^+ = \omega_k^+ \text{ (Nucleophilic attack)} \quad (13)$$

$$\omega_k^- = \omega_k^- \text{ (Electrophilic attack)} \quad (14)$$

$$\delta_k^+ = \delta_k^+ \text{ (Nucleophilic attack)} \quad (15)$$

$$\delta_k^- = \delta_k^- \text{ (Electrophilic attack)} \quad (16)$$

The expression used to calculate the adsorption energy is as follows [27–29]:

$$E_{\text{ad}} = (E_{[\text{B}_{30}\text{@BCT}]_n} - E_{\text{B}_{30}} - nE_{\text{BCT}}) / n \quad (17)$$

$E_{[\text{B}_{30}\text{@BCT}]_n}$  represents the total energy of the  $B_{30}$ @(BCT) $_n$  complex,  $E_{\text{B}_{30}}$  denotes the energy of the isolated  $B_{30}$  nanosheet, and  $E_{\text{BCT}}$  stands for the energy of the isolated single BCT molecule. The thermal stability of BCT@ $B_{30}$  complex is also examined by conducting the *ab-initio* molecular dynamic (AIMD) simulations at 300 K and 400 K.

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Structure properties of $B_{36}$ and BCT

It has been reported in the literature [56–62] that the interaction between two molecular systems, specifically between an adsorbate and adsorbent surface, is highly dependent on the respective donor and acceptor abilities of the molecules involved. Molecules with high  $E_{\text{HOMO}}$  values tend to donate electrons to a low  $E_{\text{LUMO}}$  of suitable acceptor molecule. Charge transfer in molecular systems depends on the energy gap between  $E_{\text{HOMO}}$  and  $E_{\text{LUMO}}$ , a larger  $\Delta E_{\text{gap}}$  is indicative of a lower reactivity, while a smaller  $\Delta E_{\text{gap}}$  values is associated with higher reactivity of a chemical species.

The calculated global reactivity descriptors such as highest occupied molecular orbital energy ( $E_{\text{HOMO}}$ ), lowest

unoccupied molecular orbital energy ( $E_{\text{LUMO}}$ ), energy gap ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ), global hardness ( $\chi$ ), global softness ( $\sigma$ ), global electrophilicity ( $\omega$ ), and back-donations of electrons ( $\Delta E_{\text{back-d}}$ ) are listed in Table 1. Based on the calculated reactivity descriptors, the  $B_{36}$  borophene exhibits high reactivity associated with low energy gap (1.881 eV) and high softness values (1.06 eV). DFT calculations revealed also that the  $B_{36}$  borophene has the high electrophilicity index ( $\omega$ ) compared to BCT molecule, which means a good acceptor behavior to interact with BCT.

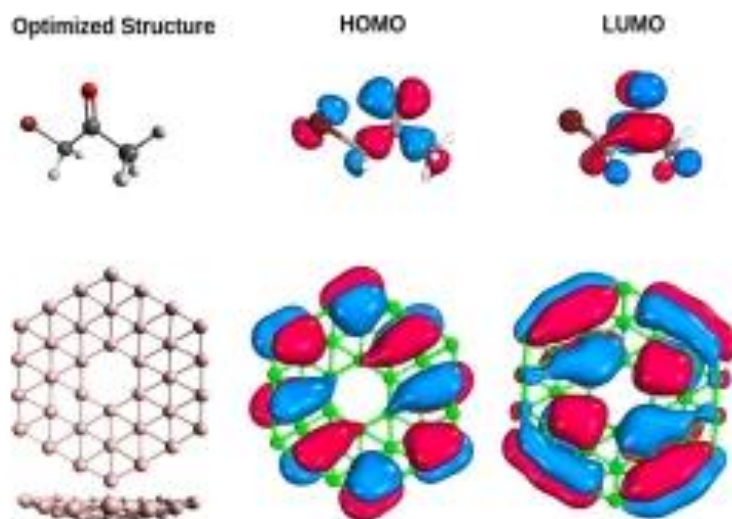
The frontier molecular orbitals HOMO and LUMO were used to explain and to understand the chemical reactivity of the BCT and  $B_{36}$  structures. Optimized BCT and  $B_{36}$  electronic structures at B3LYP-D3/def2-TZVPP level of theory associated with their frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO) are shown in Fig. 2.

One observation that can be made is that in the BCT structure, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) was primarily found to be localized on the carbonyl bond (C=O), while the highest occupied molecular orbital (HOMO) is spread out over the entire molecule but has a particularly high concentration on the oxygen atom in the carbonyl group and on the bromo atom. This indicates that these atoms may be able to interact effectively with the  $B_{36}$  surface by providing electrons. In contrast, in the  $B_{36}$  structure, the electron densities of both the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) are mainly spread across the surface of the  $B_{36}$  molecule, with a significant contribution from the boron atoms on the sides. This suggests that the

**Table 1** Calculated global reactivity descriptors

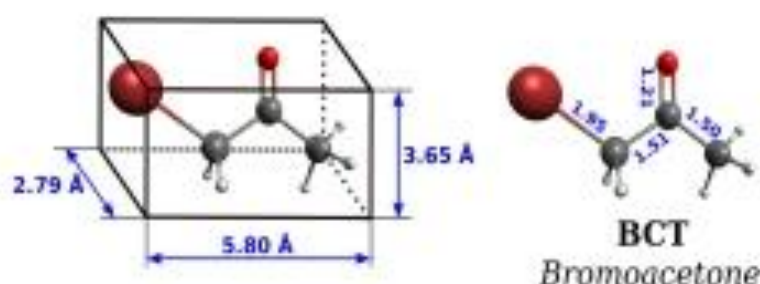
Descriptors	BCT	$B_{36}$
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-7.208	-5.732
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-0.829	-3.851
$\Delta E_{\text{gap}}$ (eV)	6.379	1.881
TI (a.u.)	-2785.997	-895.101
$\chi$	4.618	4.791
$\sigma$	3.189	0.941
$\omega$	0.314	1.063
$\omega$	2.531	12.204

**Fig. 2** Optimized structures and frontier molecule orbital density distribution (HOMO and LUMO) of BCT and  $B_{36}$  borophene nanosheet obtained at B3LYP/def2-TZVPP level



Springer

**Fig. 3** Optimized structure of the BCT molecule



most reactive sites for both electrophilic and nucleophilic attacks are located in these regions. Furthermore, the molecular electrostatic potential (MEP) analysis corroborates with the results of frontier molecular orbitals suggesting that the most reactive site on the  $B_{36}$  borophene are the lateral atoms of  $B_{36}$  structure indicated by negative charge (red surface color), although the most reactive site of the BCT molecule is the oxygen atom into the carbonyl group, as shown in Fig. 3.

In addition, the Fukui function was used to analyze the local reactivity of  $B_{36}$  and BCT molecules, in order to provide information on the preferential sites for electrophilic and nucleophilic attacks. The calculated condensed Fukui function, local electrophilicity, and local softness of  $B_{36}$  and BCT using Hirshfeld atomic charges are summarized in supplementary data Tables S1 and S2 respectively. However, the isosurface Fukui maps of the electrophilic and nucleophilic attacks are shown in Fig. 4, associated with the most high values of calculated Fukui indices  $f_i^+$  (red) and  $f_i^-$  (blue). Upon examining the isosurface Fukui maps presented in Fig. 4, it becomes apparent that in the case of BCT, the oxygen and bromo atoms serve as favorable sites for both nucleophilic and electrophilic attacks. Concerning the  $B_{36}$  surface, the boron atoms B21, B24, B27, B30, B33, and B36 are identified as preferred sites for nucleophilic attacks, while B27, B28, B29, B30, B33, and B36 atoms are deemed suitable for electrophilic attacks, as illustrated in Fig. 4.

### 3.2 Adsorption of single BCT molecule on the $B_{36}$ nanosheet

Based on the results of DFT calculations, we have considered and compared three most stable adsorption configurations, as summarized and shown in Fig. 5a–c, the corresponding frontier molecular orbitals HOMO and LUMO are illustrated in Fig. 6.

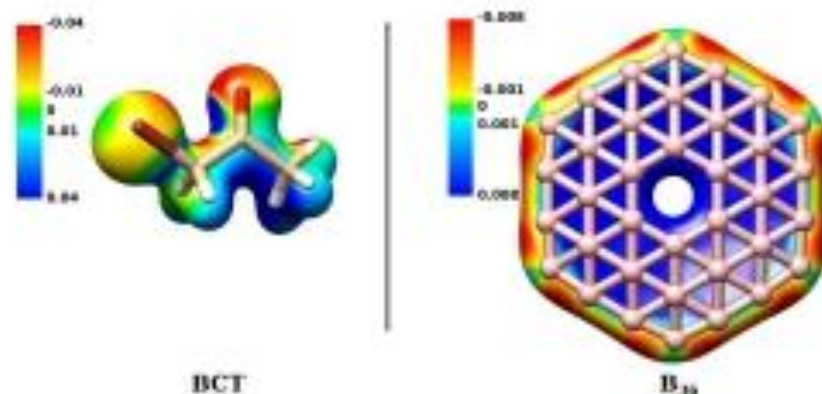
The BCT molecule can adsorb on the  $B_{36}$  borophene nanosheet with the formation of B–O bond at the edge side of the  $B_{36}$  borophene associated with an adsorption energy of  $-95.08$  kJ/mol. The B–O bond established between the BCT molecule and the  $B_{36}$  nanosheet, with a length of  $1.48$  Å is slightly shorter than the sum of O–B covalent radii ( $r_O^{cov} + r_B^{cov} = 0.66 + 0.84 = 1.50$  Å) [63], and considerably shorter than the van der Waals sum ( $r_O^{vdw} + r_B^{vdw} = 1.40 + 1.74 = 3.14$  Å) [64], which implies the potential implication of a chemisorption process as a feasible mechanism for inhibition.

On the other hand, the BCT molecule can also interact with  $B_{36}$  borophene without formation of any covalent bonds between them. This interaction can occur through two distinct stable complexes: one situated at the concave side (Fig. 5b) with an interaction energy of approximately  $-78.16$  kJ/mol and the other at the convex side with an energy of approximately  $-50.07$  kJ/mol.

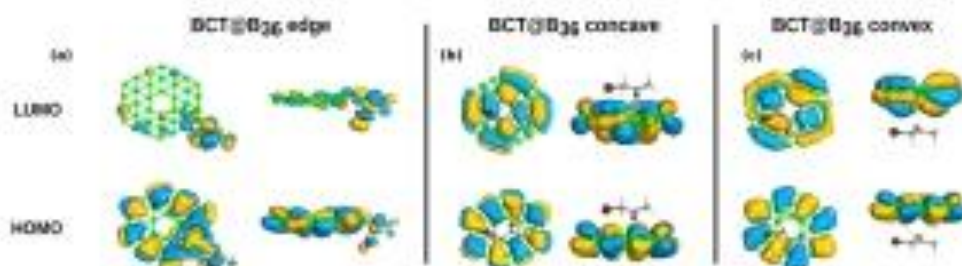
The computed distances between the atoms of BCT molecule (C, H, O, and Br atoms) and the closest boron atoms of  $B_{36}$  borophene in BCT@ $B_{36}$  concave and BCT@ $B_{36}$  convex complexes fall within the range of  $3.06$ – $3.10$  Å. These interactions exhibit lengths that are notably surpassing the sum of the covalent radii of B–O ( $1.50$  Å), B–H ( $1.15$  Å), B–C ( $1.69$  Å), and B–Br ( $2.04$  Å) [63]. Furthermore, these lengths are comparatively longer than the van der Waals sum of the selected atoms B–O ( $3.14$  Å), B–H ( $2.94$  Å), B–C ( $3.44$  Å), and B–Br ( $3.69$  Å) [64]. Consequently, these interactions involve weak attractive forces between the BCT molecule and the  $B_{36}$  nanosheet.

The inspection of the frontier molecular orbital distributions including the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) for the concave and convex BCT@ $B_{36}$  complexes shows that the HOMO and LUMO orbitals are entirely localized on the  $B_{36}$  borophene. This is in contrast to the edge configuration where the LUMO distribution is

**Fig. 5** Molecular electrostatic potential (MEP) maps for both BCT and  $B_{36}$  borophene nanosheet







**Fig. 6** Frontier molecular orbital distributions (HOMO and LUMO) of the three most stable complexes: **a** BCT@B<sub>36</sub> edge, **b** BCT@B<sub>36</sub> concave, and **c** BCT@B<sub>36</sub> convex

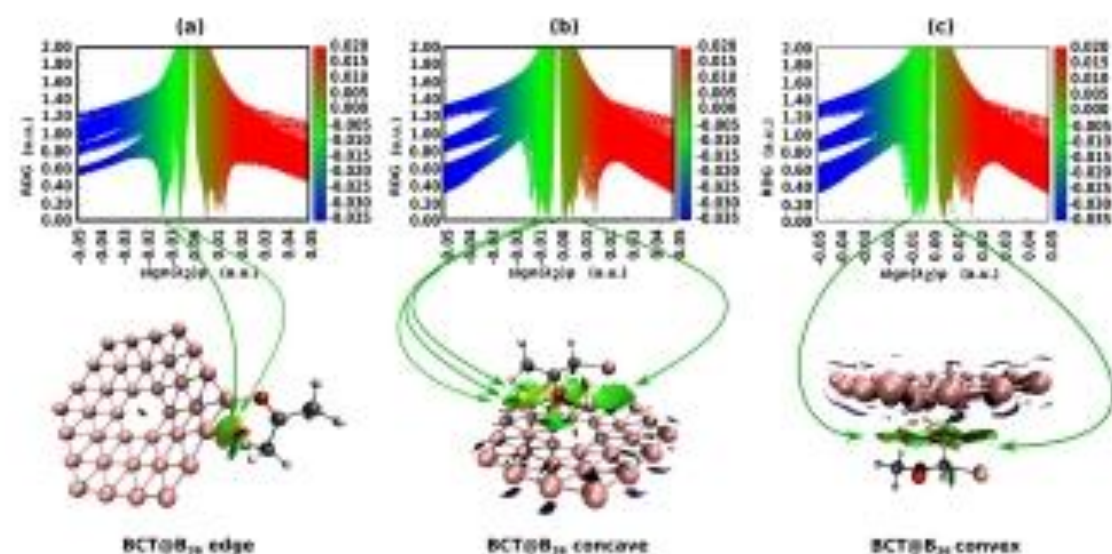
Figure 7 displays the RDG-NCI isosurfaces for the three most stable complexes, namely the edge, concave, and convex configurations (see Fig. 7a–c). The color spectrum varies from blue to red, representing values falling within the range of  $-0.05 \text{ a.u.} < \rho^* \text{sign}(\lambda_2) < 0.05 \text{ a.u.}$

Larger green isosurfaces were noticed between the BCT molecule and the B<sub>36</sub> nanosheet in the case of the BCT@B<sub>36</sub> concave and convex complexes (configurations b and c, respectively). These isosurfaces were distinctly characterized by the combination of light green and dark coloration.

The light green area indicates strong interactions being dominated by van der Waals forces. These contacts were observed not only between the oxygen atom of the carbonyl group and the B<sub>36</sub> surface but also between the bromo atom and the B<sub>36</sub>, as well as between the bottommost hydrogen

atoms of the methyl groups and the B<sub>36</sub> surface. The 2D RDG scatter plots further confirm the existence of these weak interactions within the region of  $\lambda_2(\rho)$  from  $-0.002$  to  $-0.012$  atomic units (a.u.), as illustrated in Fig. 7b and c. We can also observe a dark green area in the isosurface of BCT@B<sub>36</sub> concave and convex complexes between carbon atom of BCT molecule and B<sub>36</sub> surface, corresponding to the ranges between 0.00 and 0.01 a.u., as shown in the 2D scatter plot (Fig. 7b and c), due to the weak interaction of van der Waals force.

On the other hand, in the most stable configuration BCT@B<sub>36</sub> edge (configuration a), we find that not only the formation of covalent B–O bond which stabilized the complex formed, but also a van der Waals type interaction was formed between bromo atom of BCT molecule and the



**Fig. 7** The non-covalent interaction-reduced density gradient analysis (NCI-RDG): **a** BCT@B<sub>36</sub> edge, **b** BCT@B<sub>36</sub> concave, and **c** BCT@B<sub>36</sub> convex

side boron B atom of  $B_{36}$  surface. This observation is effectively depicted in Fig. 7a, where a green isosurface is visible between the bromo atom of the BCT molecule and the boron B atom of  $B_{36}$ . Additionally, in the 2D RDG graph, this interaction is evident at approximately 0.005 and 0.015 a.u., further affirming the presence of van der Waals forces.

Additionally, we explored the charge redistribution after the interaction of the BCT molecule with the  $B_{36}$  nanosheet via the charge density difference (CDD) calculations. Figure 8 displays the charge density difference (CDD) plots for the most stable configurations of the interaction between the BCT molecule and  $B_{36}$  nanosheet. These plots utilize an isosurface value of  $0.002 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , where the red cardinal regions indicate charge depletion (electron loss), while the yellow regions show charge buildup (electron enrichment). As can be visually observed in Fig. 8, the formation of direct B–O bond is clearly shown by the most significant charge redistributions. Furthermore, it has been observed that less significant charge redistributions occur between the bromo atom of the BCT molecule and the boron B atom of the  $B_{36}$  nanosheet, leading to an increase in binding energy.

The analysis of charge density difference (CDD) for BCT@ $B_{36}$  concave and convex configurations (refer to Fig. 8b and c) showed a similar behavior and indicates the presence of an electrostatic interaction between the oxygen atom of the carbonyl group in the BCT molecule and the  $B_{36}$  nanosheet. This is evident from the observed charge redistribution around the C=O group and the smaller yellow regions indicating charge accumulation on the borophene surface, all without the formation of covalent bonds.

**Fig. 8** The charge density difference (CDD) maps of the three most stable complexes: a BCT@ $B_{36}$  edge, b BCT@ $B_{36}$  concave, and c BCT@ $B_{36}$  convex



**Table 2** Descriptors BCT@ $B_{36}$  edge, BCT@ $B_{36}$  concave, and BCT@ $B_{36}$  convex

Descriptor	$B_{36}$	BCT@ $B_{36}$ edge	BCT@ $B_{36}$ concave	BCT@ $B_{36}$ convex
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-5.75	-5.17	-5.61	-5.64
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-3.85	-4.00	-3.78	-3.75
$\Delta E_{\text{gap}}$ (eV)	1.88	1.17	1.83	1.89
$\mu$ (Debye)	2.43	11.62	1.77	4.82
TE (a.u.)	-893.10	-3659.13	-3659.13	-3659.12

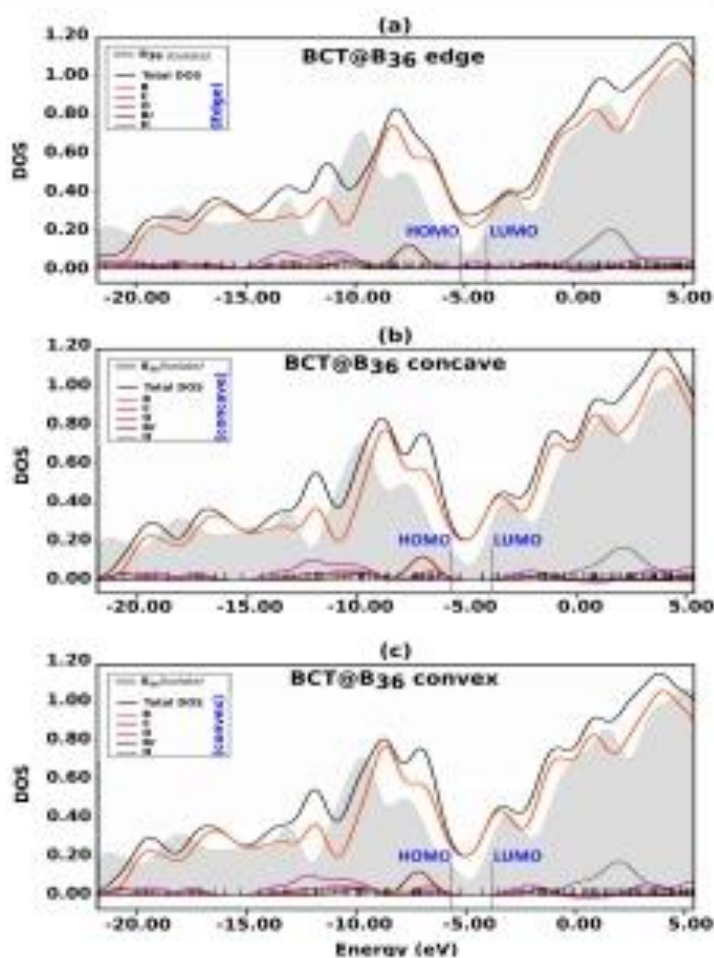
Based on the calculated molecular descriptors (Table 2), the interaction between the BCT molecule and the  $B_{36}$  nanosheet leads to a shift in the HOMO energy level toward higher energies. Specifically, for the BCT@ $B_{36}$  edge complex, it shifts to -5.17 eV, for the BCT@ $B_{36}$  concave complex, it shifts to -5.61 eV, and for the BCT@ $B_{36}$  convex complex, it shifts to -5.64 eV. However, in contrast to both the BCT@ $B_{36}$  concave and BCT@ $B_{36}$  convex complexes, where the energy of the LUMO shifts to higher energy levels, the LUMO orbitals in the BCT@ $B_{36}$  edge complex exhibit a shift toward lower energy levels, leading to a reduction in the energy gap ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ).

Analysis of the DOS spectral results reveals also that the BCT@ $B_{36}$  edge configuration is more affected after interaction between BCT and  $B_{36}$ , compared to its two analogs (BCT@ $B_{36}$  concave and BCT@ $B_{36}$  convex complexes), as shown in Fig. 9. The reduction in the HOMO–LUMO energy gap follows a descending order: BCT@ $B_{36}$  convex (1.89 eV) > BCT@ $B_{36}$  concave (1.83 eV) > BCT@ $B_{36}$  edge (1.17 eV). This substantial decrease in the energy gap implies a significant alteration in the electronic conductivity of the  $B_{36}$  nanosheet upon interaction with the BCT molecule. These beneficial changes have the potential to be applied in the development of molecular sensors.

### 3.3 Ab-initio molecular dynamic (AIMD) simulations of adsorption

The ab-initio molecular dynamic (AIMD) simulations were executed using the ORCA software (version 5.0.4) [18, 65].

**Fig. 9** The density of state (DOS) of the three most stable complexes: **a** BCT@B<sub>36</sub> edge, **b** BCT@B<sub>36</sub> concave, and **c** BCT@B<sub>36</sub> convex



For all systems, a time step of 1.0 fs was employed, and the temperature was set at  $T = 300$  K.

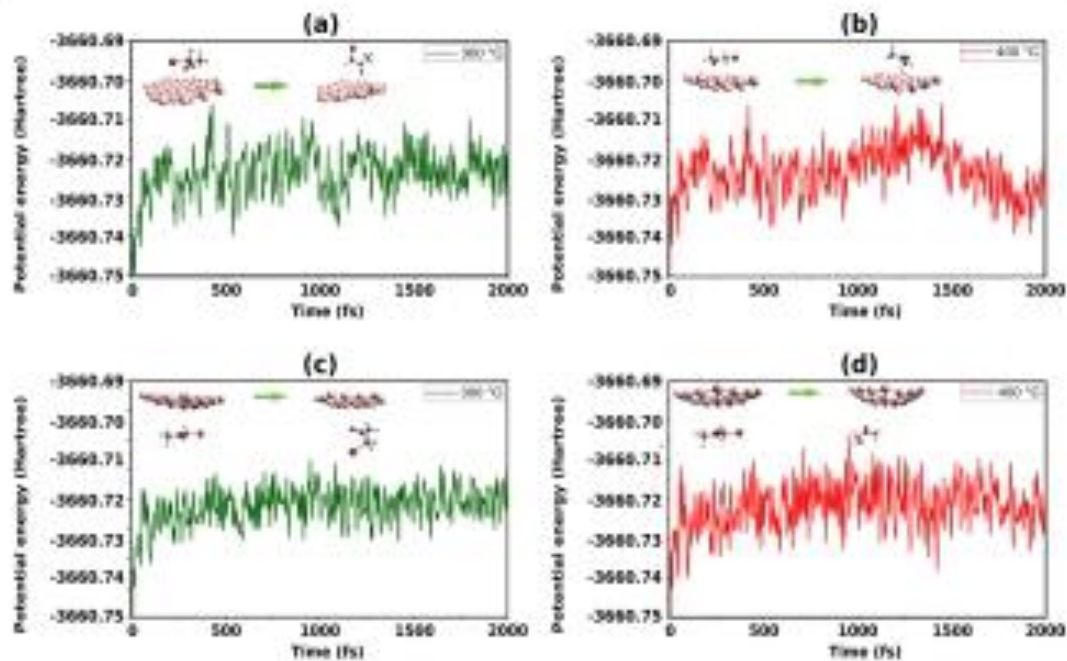
We explore the thermal stability and predict the behavior of both concave and convex BCT@B<sub>36</sub> complexes using AIMD simulations at temperatures of 300 K and 400 K. The computational results from AIMD simulations for both types of complexes at the 300 K and 400 K temperatures are depicted in Fig. 10.

As illustrated in Fig. 10, the root mean square deviation (RMSD) curves exhibit consistent periodic fluctuations for both concave and convex BCT@B<sub>36</sub> complexes at 300 K and 400 K. The comparison between the two RMSD of BCT@B<sub>36</sub> concave and BCT@B<sub>36</sub> convex clearly indicates that BCT@B<sub>36</sub> convex is the more thermally stable configuration

at 300 K. Upon comparing the two RMSD curves at 300 K and 400 K for BCT@B<sub>36</sub> complexes, it becomes evident that the higher the simulation temperature, the more significant the geometric fluctuation attributed to thermal motion.

### 3.4 Adsorption of multiple BCT molecules on the B<sub>36</sub> nanosheet

We have investigated the impact of concentration by examining the adsorption of one to six bromoacetone (BCT) molecules on borophene B<sub>36</sub> nanosheet. With this aim in mind, we chose the most stable complex featuring a singly edge-adsorbed BCT. Subsequently, additional BCT molecules were systematically introduced, progressing incrementally at



**Fig. 10** RMSD of the potential energy: **a** BCT@B<sub>18</sub> concave at 300 K, **b** BCT@B<sub>18</sub> concave at 400 K, **c** BCT@B<sub>18</sub> convex at 300 K, and **d** BCT@B<sub>18</sub> convex at 400 K

the edge, concave, and convex sides, with a primary emphasis on edge-side adsorption.

We conducted a reoptimization procedure for each configuration using the B3LYP-D3BJ-SMINDef2-SVP level of theory, with RIJCOSX approximation. Subsequently, for each newly optimized complex, an exploration of various possible configurations was compared.

Therefore, Figs. 11 and 12 depict the most stable configurations, while Table 3 provides detailed information on the adsorption energies of multiple BCT molecules on the B<sub>18</sub> nanosheet.

Based on DFT calculation results (Table 3, Figs. 11 and 12), B<sub>18</sub> borophene nanosheet has the capacity to adsorb more than a single BCT molecule. It is worth noting that B<sub>18</sub> has the capability to capture up to five BCT molecules (an exothermic process), facilitated by spontaneous attachment corroborated by the negative adsorption energy, as illustrated in Table 3.

Contrarily, in the case of the adsorption of six BCT molecules on B<sub>18</sub> borophene, the calculation results yield a positive value for the adsorption energy (an endothermic process), except for the configuration 4-AC-EDGE + 1AC-CONCAVE + 1AC-CONVEX, which exhibits a negative adsorption energy, suggesting a strong interaction between the BCT

and B<sub>18</sub> borophene molecules. The calculated adsorption energies at the B97-D3(BJ)/def2-SVP level (Table 3) reveal that the most stable complexes (2-EDGE, 3-EDGE, 4-EDGE, and 5-EDGE) feature the adsorption of BCT molecules at the edge sites of the B<sub>18</sub> nanosheet.

We also note that in configurations involving four, five, and six molecules of BCT adsorbed on B<sub>18</sub> borophene, certain BCT molecules underwent dissociation reactions into acetyl radicals and bromine atom fragments during the adsorption process on B<sub>18</sub> borophene, as illustrated in Fig. 12 (4-EDGE (a), 5-EDGE (a–d), and 6-EDGE (b and c)).

Nevertheless, in the 5-EDGE + 1-CONCAVE configuration, the BCT molecule formed a covalent B–O bond with B<sub>18</sub> borophene, leading to a bond length of 1.43 Å. This measured distance is marginally less than the combined covalent radii of O–B ( $r_{\text{O}}^{\text{cov}} + r_{\text{B}}^{\text{cov}} = 0.66 + 0.84 = 1.50$  Å) [63], suggesting the plausibility of a chemisorption process as the mechanism for adsorption.

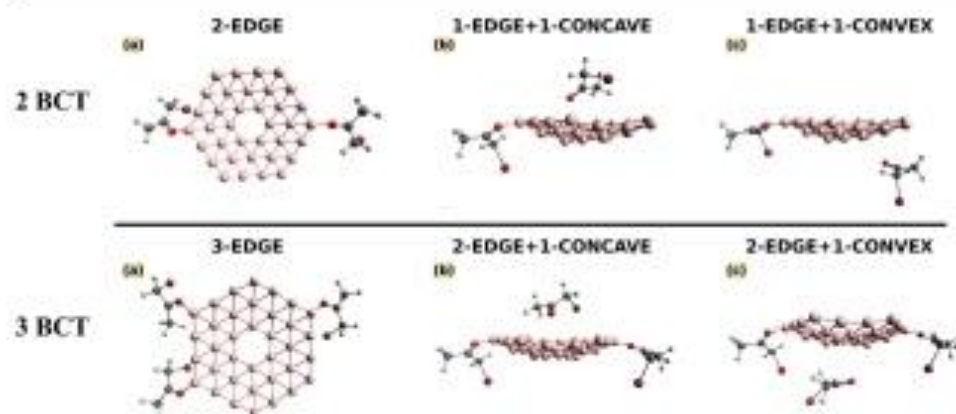


Fig. 11 Optimized geometry structures for studied complexes with two (2 BCT) and three (3 BCT) adsorbed BCT molecules

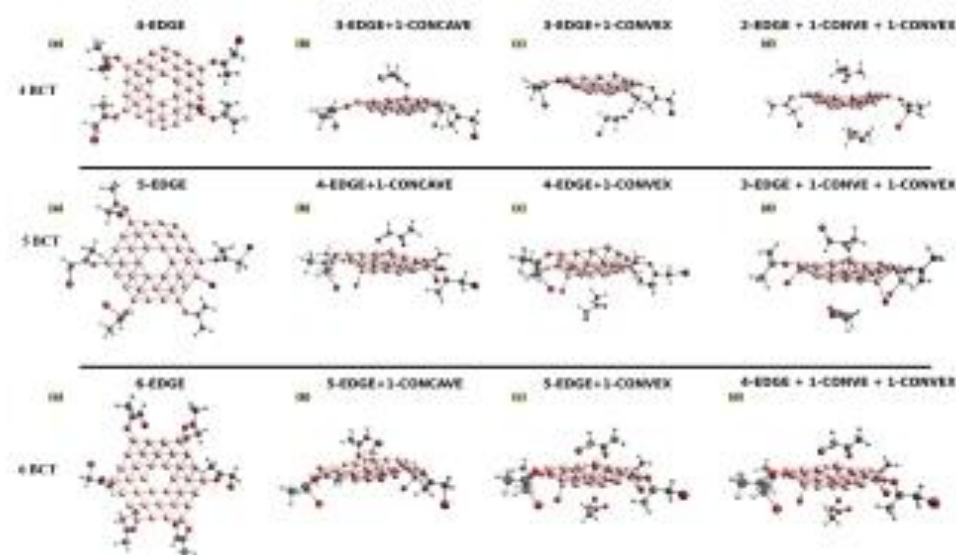


Fig. 12 Optimized geometry structures for studied complexes with four (4 BCT), five (5 BCT) and six (6 BCT) adsorbed BCT molecules

#### 4 Conclusion

In summary, a computational study has been performed on the  $B_{36}$  borophene nanosheets as sensors for detecting bromoacetone (BCT) molecule. The main conclusions that

can be drawn from this study are the following:

- The  $B_{36}$  borophene nanosheets effectively senses the BCT molecule, adsorbing up to five BCT molecules via an exothermic process.

**Table 3** Adsorption energies of multiple BCT molecules on the  $B_{36}$  molecule

No. of Molecules	Configurations	$E_{\text{ads}}$
2 BCT	2-EDGE	-235,176,833
	1-EDGE+1-CONCAVE	-201,875,533
	1-EDGE+1-CONVEX	-163,551,717
3 BCT	3-EDGE	-198,856,479
	2-EDGE+1-CONCAVE	-185,218,901
	2-EDGE+1-CONVEX	-180,024,999
4 BCT	4-EDGE	-323,081,416
	3-EDGE+1-CONCAVE	-182,815,627
	3-EDGE+1-CONVEX	-171,830,389
	2-EDGE+1-CONVEX+1-CON- VEX	-181,244,258
5 BCT	5-EDGE	-384,138,118
	4-EDGE+1-CONCAVE	-378,672,921
	4-EDGE+1-CONVEX	-348,178,887
	3-EDGE+1-CONVEX+1-CON- VEX	-370,708,528
6 BCT	6-EDGE	102,824,311
	5-EDGE+1-CONCAVE	103,715,347
	5-EDGE+1-CONVEX	982,436,237
	4-AC-EDGE+1-AC-CON- CAVE+1-AC-CONVEX	-338,401,418

- DFT calculations revealed that the most stable configurations among the complexes are BCT@ $B_{36}$  edge, BCT@ $B_{36}$  concave, and BCT@ $B_{36}$  convex.
- The BCT molecule can adsorb through the formation of B-O bond, involving the oxygen atom of the carbonyl group in BCT and the edge boron atoms of  $B_{36}$  borophene, indicating a chemisorption process.
- The BCT molecule can also physisorb on both the concave and convex sides of  $B_{36}$  borophene nanosheets, facilitated by van der Waals interactions.
- The results of ab-initio molecular dynamics (AIMDs) validate the thermal stability of both the BCT@ $B_{36}$  concave and BCT@ $B_{36}$  convex complexes at temperatures of 300 K and 400 K.

**Supplementary Information** The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s10825-024-02192-3>.

**Acknowledgements** The authors express their gratitude to the University of Coimbra for its support in the completion of this work.

**Author contributions** M.T.—Investigation and ORCA software, H.A.—Administration of projects, reviewing and editing, and validating, S.B.—Reviewed the manuscript, F.B.—Investigation, multiwfn software, and RDG analysis, S.M.—Investigation, multiwfn software, and CDD analysis, M.D.—Writing the manuscript, A. R.—Writing the manuscript.

**Funding** The authors assert the absence of any funding sources.

**Data availability** Not applicable.

## Declarations

**Conflict of interest** The authors declare no competing interests.

**Code availability** Not applicable.

## References

- Dong, J., Guo, J., Zhou, X., Zhou, P., Fu, X., Zhang, W., Liu, K.: Hazardous substances in indoor dust emitted from waste TV recycling facility. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **21**(12), 7656–7667 (2014)
- Dong, J., Guo, J., Zhou, X., Zhou, P., Fu, X., Zhang, W., Liu, K.: Hazardous substances in indoor dust emitted from waste TV recycling facility. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **21**, 7656–7667 (2014)
- McCarney, R.J.: Health effects of work at waste water treatment plants: a review of the literature with guidelines for medical surveillance. *Am. J. Ind. Med.* **9**, 271–279 (1986)
- Chandrasekhar, R., Nagarajan, V.: Transport studies of  $\text{CO}_2$  molecular device and adsorption behavior of  $\text{CO}$  on  $\text{CeO}_2$  device: a first-principles investigation. *J. Comput. Electron.* **16**, 316–324 (2017)
- Golding, J.: Unnatural constituents of breast milk medication, lifestyle, pollution, viruses. *Early. Hum. Dev.* **49**, 529–543 (1997)
- DeCoste, J.B., Peterson, G.W.: Metal-organic frameworks for air purification of toxic chemicals. *Chem. Rev.* **114**, 5695–5727 (2014)
- Gopakumar, D.A., Pasquini, D., Henriques, M.A., de Morais, L.C., Grohens, Y., Thomas, S.: Meldrum's acid modified cellulose nanofiber based poly(vinylidene fluoride) microfiltration membrane for dye water treatment and nanoparticle removal. *ACS. Sustain. Chem. Eng.* **5**, 2026–2033 (2017)
- Lyu, Y., Brusseau, M.L., Chen, W., Yan, N., Fu, X., Liu, X.: Adsorption of PFDA at the air-water interface during transport in unsaturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 7745–7753 (2018)
- Saravanan, A., Senthil, K.P., Jayaraman, S., Karichan, S., Thajudeen, B., Vasudevan, P.R., Roshni, B.: Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal processes and applications towards sustainable development. *Chemosphere* **280**, 130585 (2021)
- Bhavanessari, R., Nagarajan, V., Chandrasekhar, R.: First-principles analysis of the detection of amine vapors using an amine-amine electrocatalytic molecular device. *J. Comput. Electron.* **18**, 779–790 (2019)
- Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra, I.M.: Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon. *Chem. Eng. Process.* **47**, 1269–1280 (2008)
- Yang, Z.K., Naito, Y., Goto, T.: Quantum size effect on the excited state of  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{PbI}_2$ , and  $\text{BiI}_3$  clusters and molecules in zeolite LTA. *J. Phys. Soc. Jpn.* **41**, 2943 (1992)
- Sigot, L., Dawson, G., Germain, P.: Adsorption of octamethylcyclotrisiloxane (D6) on silica gel (5G): retention mechanism. *Micro porous Mesoporous Mater.* **214**, 118–124 (2015)
- Beghtler, S., Corbin, J.A., Choukhi, N., Villarasa-Garcia, E., Rodriguez-Castellan, E., Chiriac, M., Bagaud, M.: Glyphosate adsorption onto porous clay heterostructure (PCH): kinetic and thermodynamic studies. *Bras. J. Chem. Eng.* **39**, 969–977 (2022)
- Vinath, M., Nair, H.S.B., Mahadevaswamy, M.M., Prabhakara, M.C.: Environmentally benign Fe(III)-montmorillonite

- for rapid adsorption of methylene blue dye in aqueous medium under ambient conditions. *Fish. Technol.* **4**, 8 (2017)
16. Schoborci, E., Janković, L., Turega, D., Moinonfoniz as an anti-tuberculosis rifampicin drug carrier: DFT and experimental study. *Clays Clay Miner.* **71**, 229–241 (2023)
  17. Jia-feng, P., Wu, K., Chen, X.: Preparation of benzene adsorption materials using waste activated alumina. *J. Shanghai Baowang Univ. Sci.* **17**, 373–376 (2012)
  18. Manjare, S.D., Ghoshal, A.K.: Comparison of adsorption of ethyl acetate on activated carbon and molecular sieves-5A and 13X. *J. Chem. Eng. Data* **51**, 1185–1189 (2006)
  19. Baró, N., Giannakopoulos, T., Vasilovitis, A., Tragas, C.: Electrospun films of graphene, carbon nanotubes, and their mixtures for supercapacitor applications. *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 10003–10013 (2020)
  20. Sachha, P., Naganjan, V., Chandraiah, R.: Germanene nanosheet electrocatalytic molecular device for detection of NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> gas molecules: a first-principles investigation. *J. Comput. Electron.* **18**, 308–318 (2019)
  21. Kozma, S.A., Ansari, G.: B36 borophene as an electronic sensor for formaldehyde: quantum chemical analysis. *Phys. Lett. A* **380**, 2664–2668 (2018)
  22. Mubsonpa, Z., Shakerzadeh, E., Zare, M.: Quantum chemical description of formaldehyde (HCHO), acetaldehyde (CH<sub>3</sub>CHO) and propenal (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHO) pollutants adsorption behaviors onto the bowl-shaped B36 nanosheet. *Adsorption* **23**, 1041–1055 (2017)
  23. Valadshigi, Y., Farrokhpour, H., Taheri, M.: Adsorption of small gas molecules on B<sub>36</sub> nanochannel. *J. Chem. Sci.* **127**, 2029–2038 (2015)
  24. Kozma, Z., Soleymanabadi, H.: N–H bond cleavage of ammonia on graphene-like B36 borophene: DFT studies. *J. Mol. Model.* **22**, 70 (2016)
  25. Onidur, A.: Borophene a novel boron sheet with a hexagonal vacancy offering high sensitivity for hydrogen cyanide detection. *Comput. Theor. Chem.* **1115**, 179–184 (2017)
  26. Rastgoz, A., Soleymanabadi, H., Bodaghi, A.: DNA sequencing by borophene nanosheet via an electronic response: a theoretical study. *Microelectron. Eng.* **169**, 9–15 (2017)
  27. Li, W., Zhao, T.: Borophene as an carrier for mesoporous drug: electronic study via density-functional theory computations. *J. Mol. Model.* **29**, 325 (2023)
  28. Arabali, M., Azar, Y.T., Sepahian, H., Fathi, I.: DFT exploration of adsorptive performances of borophene to small sulfur-containing gases. *J. Mol. Model.* **28**, 146 (2022)
  29. Allal, H., Belhocine, Y., Rahali, S., Damous, M., Amouch, N.: Structural, electronic, and energetic investigations of acrolein adsorption on B36 borophene nanosheet: a dispersion-corrected DFT insight. *J. Mol. Model.* **26**, 128 (2020)
  30. Damous, M., Allal, H., Belhocine, Y., Maza, S., Merzoug, H.: Quantum chemical exploration on the inhibition performance of indole and some of its derivatives against copper corrosion. *J. Mol. Liq.* **348**, 117136 (2021)
  31. Bouzha, S., Allal, H., Damous, M., Maza, S.: Computational DFT analysis and molecular modeling on indazole derivatives used as corrosion inhibitors for aluminum in acidic media. *Comput. Theor. Chem.* **1225**, 114168 (2022)
  32. Patrashenko, L.K., Ivanov, N.A., Patrashenko, K.B.: Theoretical investigation of carbon dioxide adsorption on Li<sup>+</sup>-decorated nanoflakes. *Molecules* **26**, 7688 (2021)
  33. Liu, J., Xu, X., Anantram, M.P.: Role of inelastic electron-phonon scattering in electron transport through ultra-narrow amorphous phase charge material nanostructures. *J. Comput. Electron.* **13**, 620–626 (2014)
  34. Bisell, L., Thierlemann, M., Rindler, S.: Machine learning in QM/MM molecular dynamics simulations of condensed-phase systems. *J. Chem. Theory Comput.* **17**, 2641–2658 (2021)
  35. Meng, S., Fu, X., Jiang, L., Shi, L., Wang, X., Liu, X., Wang, J.: Theoretical calculations and experiments on the thermal properties of fluorinated graphene and its effects on the thermal decomposition of nitrate esters. *Nanomaterials* **12**, 621 (2022)
  36. Scrinza, L.: History of chemical and biological warfare agents. *Toxicology* **214**, 167–181 (2005)
  37. Hepl, M., McGuire, R.: Analytical chemistry associated with the destruction of chemical weapons. Springer, Dordrecht (1997)
  38. Neese, F.: The ORCA program system. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2**, 73–78 (2012)
  39. Becke, A.D.: Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648–5652 (1993)
  40. Weigend, F., Ahlrichs, R.: Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005)
  41. Head-Gordon, M., Rice, R.J., Quam, M., Lee, T.J.: A doubles correction to electronic excited states from configuration interaction in the space of single substitutions. *Chem. Phys. Lett.* **219**, 21–29 (1994)
  42. Najibi, A., Goerigk, L.: The nonlocal kernel in van der Waals density functionals as an additive correction: an extensive analysis with special emphasis on the B97M-V and oB97M-V approaches. *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 5725–5738 (2018)
  43. Chai, B., Dawson, W., Nakajima, T.: Searching for a reliable density functional for molecule–environment interactions. *Isol. B97M-V&M2-vdWV97*. *J. Phys. Chem. A* **126**, 2397–2406 (2022)
  44. Ehlert, S., Hahn, U., Ning, J., Farness, J.W., Sun, J., Kaplan, A.D., Perdew, J.P., Brandenburg, J.G.: r2SCAN-D4: dispersion corrected meta-generalized gradient approximation for general chemical applications. *J. Chem. Phys.* **154**, 061101 (2021)
  45. Farness, J.W., Kaplan, A.D., Ning, J., Perdew, J.P., Sun, J.: Accurate and numerically efficient r2SCAN meta-generalized gradient approximation. *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 8208–8215 (2020)
  46. Pula, W.L., Schmidt, N., Saha, M., Grimme, S.: A kinetic study of the photolysis of sulfuramethoxazole with special emphasis on the photoisomer. *Photochem. Photobiol. Sci.* **22**, 615–630 (2022)
  47. Bensch, M., Neugebauer, H., Ehlert, S., Grimme, S.: Dispersion corrected r2SCAN based global hybrid functionals: r2SCANh, r2SCAN0, and r2SCAN50. *J. Chem. Phys.* **156**, 154105 (2022)
  48. Kruse, H., Grimme, S.: A geometrical correction for the inter- and intra-molecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems. *J. Chem. Phys.* **136**, 154101 (2012)
  49. Leboeuf, M., Köster, A.M., Jug, K., Salzbach, D.R.: Topological analysis of the molecular electrostatic potential. *J. Chem. Phys.* **111**, 4893–4905 (1999)
  50. Goddard, T.D., Huang, C.C., Fortin, T.E.: Visualizing density maps with UCSF Chimera. *J. Struct. Biol.* **157**, 281–287 (2007)
  51. Lu, T., Chen, F.: Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* **33**, 580–592 (2012)
  52. Holm, J., Arhbjørn, A., Yin, Y., Stone, J.E., Scholze, K.: Using VMD: an introductory manual. *Curr. Protoc. Bioinform.* **24**(1), 5–7 (2008)
  53. Korzhovnic, J., Gervens, H., Jug, K.: Relaxed Fukui function indices and their application in chemical reactivity problems. *Chem. Phys. Lett.* **222**, 55–64 (1994)
  54. Kinkor, R.R., Hino, K., Pal, S.: Oxygen-negativity of Fukui function indices II. *J. Chem. Phys.* **113**, 1372–1379 (2000)
  55. Allal, H., Nemdi, H., Zerrouk, M.A., Zoubane, B.: Molecular structure, chemical descriptors, and pancreatic lipase (PLIP) inhibition by natural products: a DFT investigation and molecular docking prediction. *Struct. Chem.* **35**(1), 225–239 (2023)

56. Sakki, B., Said, M.E., Mezhood, B.: Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of pyridinium salts derivatives for API 5L Gr B steel in acidic media. *J. Adhes. Sci. Technol.* **26**, 2245–2268 (2022)
57. Bouasla, S., Sobhi, C., Allal, H., Meribab, W., Cherif, M., Bouabdah, I.: Synthesis, antioxidant and DFT study of some 4-methyl-2n-chromen-2-one derivatives. *Rev. Roum. Chim.* **66**, 653–660 (2021)
58. Amrouchi, N., Allal, H., Zouaoui, E., Doh, K., Zouaid, D., Bouadita, B.: Effects of *Acety cholepensis* as green corrosion inhibitor for copper CDA 110 in 3% NaCl medium: experimental and theoretical studies. *Anal. Bioanal. Electrochem.* **11**, 830–850 (2019)
59. Kaur, D., Sharma, K., Arif, D.: The hydrogen bond donor and acceptor ability of thioformic acid. *Struct. Chem.* **22**, 1015–1030 (2011)
60. Chopra, N., Kaur, D., Chopra, G.: Hydrogen bonded complexes of enamide family: electronic structure, stability, and reactivity aspects. *Struct. Chem.* **20**, 341–357 (2009)
61. Ajmal, M., Ali, U., Javed, A., Tariq, A., Arif, Z., Iqbal, J., Shouib, M., Ahmad, T.: Designing indaceno thiophene-based three new molecules containing non-halogen acceptors as strong electron withdrawing groups with DFT approaches. *J. Mol. Model.* **25**, 311 (2019)
62. El-Shohrawy, K.M., Anri, A.M., Aziz, S.G., Elroby, S.A.K.: Molecular design of donor-acceptor dyes for efficient dye-sensitized solar cells I: a DFT study. *J. Mol. Model.* **20**, 2241 (2014)
63. Condori, B., Gómez, V., Platas-Iglesias, A.E., Revés, M., Scherer, J., Cremades, E., Barragán, P., Alvarez, S.: Covalent radii revisited. *Dalton Trans.* (2008). <https://doi.org/10.1039/B800115I>
64. Buzanov, S.S.: Van der Waals radii of Elements. *Inorg. Mater.* **37**, 871–885 (2001)
65. Brubaker, M.: ORCA 5.0 Molecular dynamics module. (2021)

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**) pour évaluer les capacités des nanofeuilles de borophène **B<sub>36</sub>** en tant que détecteurs de la molécule de bromoacétone (**BCT**). Nous avons étudié l'interaction entre **B<sub>36</sub>** et **BCT** à travers des calculs d'énergie d'adsorption et des analyses de la densité de charge. Les résultats ont montré que **B<sub>36</sub>** peut adsorber jusqu'à cinq molécules de **BCT** par un processus exothermique, avec la formation de liaisons covalentes entre B–O. Les interactions de Van der Waals facilitent également la physisorption des molécules sur **B<sub>36</sub>**. De plus, nous avons complété le travail par une étude de la capacité du borophène à adsorber les gaz toxiques **CO<sub>2</sub>**, **NH<sub>3</sub>**, **SO<sub>2</sub>** et **H<sub>2</sub>S**, à travers des calculs précis de l'énergie d'adsorption. En outre, nous avons amélioré les propriétés d'adsorption en dopant le borophène avec du titane **Ti**, ce qui a conduit à une efficacité accrue dans la capture de ces gaz.

**Mots clés:** DFT - B36 borophène - Bromoacétone - Capteur – Adsorption - dopage - titane Ti.

## Abstract

In this work, we have used the density functional theory (**DFT**) method to evaluate the capabilities of borophene **B<sub>36</sub>** nanosheets as detectors for the bromoacetone (**BCT**) molecule. We studied the interaction between **B<sub>36</sub>** and **BCT** through adsorption energy calculations and charge density analyses. The results showed that **B<sub>36</sub>** can adsorb up to five **BCT** molecules via an exothermic process, with the formation of B–O covalent bonds. Van der Waals interactions also facilitate the physisorption of the molecules on **B<sub>36</sub>**. Additionally, we completed the work by studying the ability of borophene to adsorb toxic gases **CO<sub>2</sub>**, **NH<sub>3</sub>**, **SO<sub>2</sub>**, and **H<sub>2</sub>S** through precise adsorption energy calculations. Furthermore, we improved the adsorption properties by doping the borophene with titanium **Ti**, which resulted in increased efficiency in capturing these gases.

**Keywords:** DFT -B36 borophene- Boromoacetone - detectors – Adsorption – doping - titanium Ti

## ملخص

في هذا العمل، إستخدمنا طريقة نظرية دالة الكثافة (DFT) لتقييم قدرات صفائح البوروفين  $B_{36}$  النانوية كمستشعر لجزئ البروموأسيتون (BCT). قمنا بدراسة التفاعل بين  $B_{36}$  و BCT من خلال حسابات طاقة الإمتزاز وتحليلات كثافة الشحنة. أظهرت النتائج أن  $B_{36}$  يمكنه إمتزاز ما يصل إلى خمسة جزيئات من BCT من خلال عملية طاردة للحرارة، مع تكوين روابط تساهمية بين B-O كما تسهل تفاعلات فان ديرفالس الامتزاز الفزيائي للجزيئات على  $B_{36}$ . كما أتمنا العمل بدراسة قدرة البوروفين على إمتزاز الغازات السامة  $CO_2$ ،  $NH_3$ ،  $SO_2$  و  $H_2S$ ، من خلال حسابات دقيقة لطاقة الإمتزاز. بالإضافة إلى ذلك، قمنا بتحسين خصائص الإمتزاز بإستخدام عملية التطعيم بعنصر التيتانيوم Ti، مما أدى إلى تعزيز فعالية البوروفين في إلتقاط هذه الغازات.

**الكلمات المفتاحية:** B36 • DFT البوروفين • البورومواسيتون • مستشعر • الامتزاز • التطعيم • التيتانيوم Ti