

Preparación de Solventes Eutécticos Profundos (SEP) basados en urea y nitratos, optimización y determinación teórica de propiedades ópticas no lineales utilizando primeros principios

Preparation of Urea and Nitrate-based Deep Eutectic Solvents (DES), optimization and theoretical determination of nonlinear optical properties using first principles

L. Y. Paniagua-Vera¹, R. Ochoa-Ramírez¹, K. García-Cortés¹, M. Trejo-Durán¹, L. M. Ledesma-Carrillo¹

¹Departamento de Estudios Multidisciplinarios, Universidad de Guanajuato. Yuriria, Gto.

Ly.paniaguavera@ugto.mx, r.ochoaramirez@ugto.mx, k.garciacortes@ugto.mx, mtrejo@ugto.mx, lm.ledesma@ugto.mx

Resumen

En el presente artículo se dan a conocer los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de solventes eutécticos profundos (SEP) formados por mezclas de urea con tres diferentes nitratos metálicos: calcio, potasio y litio; con el objetivo de evaluar su viabilidad como posibles materiales funcionales en aplicación de energías limpias. Se exploraron distintas proporciones molares, veinticinco por cada una de las tres mezclas, para determinar las combinaciones óptimas capaces de formar un SEP estable en fase líquida a temperatura ambiente. Del total de ensayos realizados se pudieron sintetizar posibles cinco SEP a partir de la mezcla nitrato de calcio-urea, estos cinco compuestos obtenidos y todos los precursores utilizados fueron caracterizados mediante espectroscopia UV-Vis. Debido al espacio de tiempo limitado en el que se realizó esta investigación, los resultados experimentales únicamente de los precursores se compararon con espectros teóricos obtenidos mediante cálculos de primeros principios y teoría del funcional de densidad (DFT) utilizando el software Gaussian09. Las estructuras moleculares fueron optimizadas y validadas mediante el análisis de frecuencias vibracionales (IR) para confirmar su estabilidad. Asimismo, se calcularon las propiedades ópticas no lineales (NLO), incluyendo las hiperpolarizabilidades de primer y segundo orden de los precursores. Los espectros de UV-vis teóricos fueron comparados con los experimentales para validar los modelos computacionales, así como profundizar en las interacciones moleculares responsables de la formación del SEP. Finalmente, se realizaron análisis térmicos (DSC) para confirmar la formación del SEP y se discutieron las razones por las cuáles algunas combinaciones no lograron estabilizar una fase líquida. Los resultados obtenidos contribuyen a la evaluación racional de SEPs como alternativas sostenibles en tecnologías energéticas emergentes.

Palabras clave: SEP; UV-vis, DFT.

Introducción

En la búsqueda de alternativas más sostenibles a los solventes orgánicos convencionales —los cuales representan un alto porcentaje en los procesos industriales y farmacéuticos, pero cuya toxicidad aunada a un carácter contaminante han llevado a restricciones regulatorias importantes [1]— ha emergido una nueva clase de solventes conocida como solventes eutécticos profundos (SEP). Estos sistemas, típicamente binarios, se caracterizan por presentar un punto de fusión considerablemente más bajo que el de sus componentes individuales. Esta propiedad permite obtener líquidos a temperatura ambiente a partir de sólidos, simplemente mediante la formación de redes de enlaces por puente de hidrógeno entre un donador (Hydrogen Bond Donor, HBD) y un aceptor (Hydrogen Bond Acceptor, HBA) de puentes de hidrógeno [2].

Los SEP han sido catalogados como una “cuarta generación” de líquidos iónicos (Ionic Liquids, IL) debido a sus similitudes con éstos, compartiendo características como una baja inflamabilidad, alta viscosidad y densidad, y su potencial para ser diseñados a medida según principios de química verde [1]. A diferencia de los IL tradicionales, los SEP se sintetizan mediante métodos simples sin necesidad de reacciones químicas complejas ni purificaciones extensas, lo que los convierte en candidatos atractivos desde una perspectiva económica y ambientalmente amigable. Hasta ahora muchas formulaciones SEP se han basado en mezclas con urea o cloruro de colina como componentes clave [1], y sus aplicaciones se extienden desde medios de reacción catalítica hasta procesos de separación, producción de nanomateriales, captura de gases y disolución de ingredientes farmacéuticos activos [3][4].

Un enfoque reciente y prometedor dentro del campo de los SEP es la utilización de sales hidratadas como componentes formadores, lo que introduce una clase intermedia entre los SEP convencionales y las sales fundidas. Estas sales fundidas hidratadas (molten salt hydrates) actúan como aceptores de puentes de hidrógeno. Mientras que el agua cumple el papel donador [3]. Ejemplos de estos sistemas incluyen $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ –urea, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ –cloruro de colina y $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ –urea, todos los cuales han demostrado propiedades físicas comparables a los líquidos iónicos de temperatura ambiente y a los SEP clásicos [3]. Esta línea de investigación ha abierto la posibilidad de utilizar otras sales hidratadas como precursores para la formación de SEP sostenibles.

Particularmente el nitrato de calcio tetrahidratado ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) ha sido identificado como un candidato viable para esta estrategia, al presentar un balance adecuado en su naturaleza iónica, contenido de agua cristalina y propiedades estructurales que lo posicionan como un potencial HBA en combinación con HBDS como la urea [3]. Cabe destacar que la combinación nitrato de calcio-urea ha sido explorada previamente en el desarrollo de concreto autorreparable (self-healing concrete), aprovechando su capacidad para promover la auto reparación autónoma de fisuras [5]. Esta aplicación muestra la estabilidad y funcionalidad de la mezcla bajo condiciones estructurales exigentes lo que respalda su viabilidad como base para el diseño de nuevos SEP. Además, estudios anteriores han demostrado que la combinación de urea con diversas sales metálicas hidratadas puede conducir a la formación de SEP, dependiendo de la proporción molar y las condiciones termodinámicas del sistema [3]. Por tanto, explorar el comportamiento eutéctico de mezclas que involucren nitrato de calcio tetrahidratado y urea no sólo representa una extensión lógica de los trabajos anteriores, sino también una oportunidad para desarrollar nuevos materiales líquidos, biodegradables y de bajo costo para su aplicación en tecnologías limpias.

De igual forma el nitrato de potasio (KNO_3) ha empezado a ser considerado viable para la formación de los solventes eutécticos profundos, particularmente en sistemas con bases donadoras como la urea, debido a las características del compuesto como su naturaleza iónica [6], que podrían generar posibles enlaces o interacciones con los átomos de hidrógeno que contiene el CH_4N_2O (urea). Dicha combinación podría generar sistemas (potencialmente) líquidos sin la necesidad de procesos complejos en relación con la temperatura de la mezcla, dado a la estabilidad térmica que el nitrato de potasio tiene por sí mismo [7]. Esto, aunado a la baja toxicidad del nitrato de potasio [7], su disponibilidad y relativo bajo costo, lo convierten en un buen candidato para su utilización al momento de realizar los solventes.

El nitrato de litio ($LiNO_3$) ha emergido como una sal promisoría para el diseño de solventes eutécticos profundos gracias a su combinación única de propiedades térmicas y estructurales, lo cual puede favorecer la formación de fases líquidas estables al combinarse con donadores de enlace por hidrógeno como la urea [3]. Además, el $LiNO_3$ ha demostrado en los electrolitos en baterías de litio, una notable capacidad para reorganizar estructuras de solvatación al desplazar moléculas del solvente principal y coordinarse directamente con iones metálicos, lo cual indica su potencial para modificar de forma significativa el entorno químico inmediato en sistemas multicomponente [12]. Dado su perfil versátil y su disponibilidad comercial, el nitrato de litio continúa siendo objeto de investigación, con miras a su integración en sistemas sostenibles, eficientes y tecnológicamente avanzados.

Metodología

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [8] fue el método predilecto para la gran mayoría de estudios que se realizaron sobre los diferentes compuestos, en específico, la implementación del DFT que ofrece el paquete de simulación molecular Gaussian 09W [9]. Las moléculas estudiadas fueron las anteriormente mencionadas: KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y LiNO_3 . Para determinar las configuraciones más estables de las moléculas se emplearon distintas funciones y bases bajo el esquema de capa cerrada, adecuándolas de acuerdo con las propiedades de las moléculas. Los 3 compuestos fueron optimizados inicialmente con el funcional B3LYP [10] mientras que se eligieron distintas bases para los diferentes átomos que conforman las moléculas: cc-pVTZ para el Ca, def2-TZVP para el K, 6-311++g(2df,2pd) para el Li y 6-311++g(2d,p) para los átomos restantes a excepción de los átomos de H, N, y O presentes en la molécula de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, para los que se utilizó AUG-cc-pVTZ [9]. Los resultados de estos cálculos se sometieron a una segunda optimización conservando la misma configuración de bases, pero esta vez con el funcional $\omega\text{B97X-D}$ [9].

A partir de las geometrías previamente optimizadas, se obtuvieron los espectros UV-Vis y las energías de excitación vertical utilizando la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT), empleando el funcional B3LYP junto con la base 6-311G. Esta metodología permite determinar los estados excitados de los electrones, así como las energías de transición entre los orbitales HOMO y LUMO, lo que hace posible la construcción del espectro UV-Vis de los sistemas analizados. Para finalizar el trabajo de simulación se determinaron las propiedades ópticas no lineales (ONL) de los compuestos para describir la respuesta frente a un campo eléctrico aplicado [11]. La Figura 1, muestra las estructuras optimizadas de los compuestos de estudio.

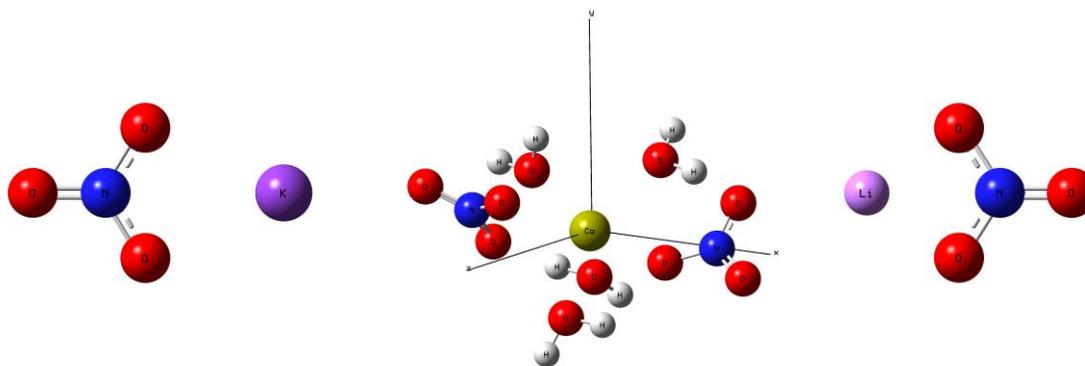


Figura 1. Estructuras optimizadas, de izquierda a derecha: KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y LiNO_3 .

Una vez completado el trabajo teórico se llevó a cabo la fase de pruebas de laboratorio para determinar si los compuestos pueden formar un SEP. Se realizaron mezclas compuestas de 1, 2, 3, 4 y 5 moles de uno de los nitratos y para cada una de ellas se fue añadiendo un mol de urea hasta completar 5. Después de añadir una parte de urea a cualquier muestra (sin mezclar físicamente), se dejaba calentar durante 12 horas en una plancha de calor a una temperatura por debajo del punto de fusión de los nitratos: 35° para el nitrato de calcio y 60° para los nitratos restantes. Cada vez que se completaba un ciclo de calentamiento, las muestras eran dejadas en reposo alejadas de fuentes de calor durante al menos media hora antes de revisar su aspecto. Para seleccionar una mezcla como posible SEP, ésta debía tener un aspecto totalmente líquido o al menos una gran parte de la mezcla debía serlo. En caso de tener mezclas que permanecieran visiblemente sólidas y sin señales claras de una mínima disolución, se intentaría agregar un mol más del nitrato correspondiente.

Resultados y Discusión

Con la utilización de un espectrofotómetro Perkin Elmer LAMBDA 25 se obtuvieron los espectros experimentales de cada precursor por separado (KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y LiNO_3) en agua y los espectros teóricos de los 3 nitratos por separado, pero no se calcularon en solvente por lo que hay desfaseamiento en los espectros, los resultados se muestran en la figura 2 y 3. La figura 2 muestra un pico de absorción en aproximadamente 300 nm que corresponde al ion nitrato presente en los compuestos de Ca, K y Li exceptuando la urea, la cual carece de dicho ion. En la figura 3 se observan los picos que corresponden a los niveles de máxima excitación, de la misma se resalta la convergencia alrededor de los 200 nm para el Li y K además de que ambos tienen 2 crestas bien marcadas y dentro de un mismo rango. Por su lado el Ca tiene un nivel máximo de excitación bien definido cerca de los 185 nm y marca distancias con los otros compuestos al contener 4 moléculas de agua en su estructura. A pesar de que no hayan resultado altamente visibles en la figura 3, los cálculos realizados en Gaussian 09W sí arrojaron singletes relevantes cerca de los 300 nm, lo que corresponde adecuadamente con los picos observados en la figura 2. Se tomó nota de los singletes más cercanos a 300 nm para añadirse al gráfico de la figura 3 y con la información obtenida se realizaron simulaciones para LUMO y HOMO. Los gráficos resultantes se muestran dentro de la figura 2 junto con el gap óptico de cada una, el cual se mantiene cercano a los 6 eV para los 3 nitratos.

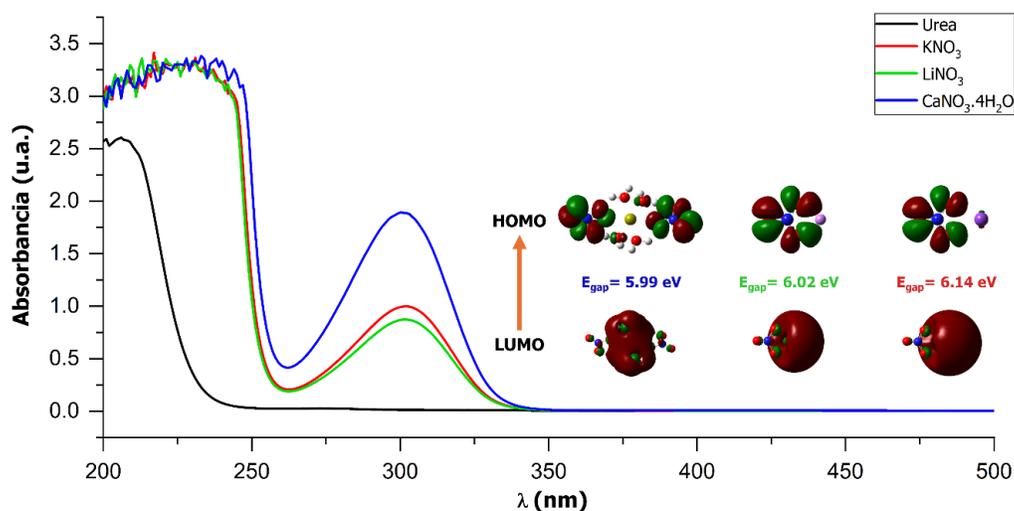


Figura 2. Espectros UV medidos junto con las representaciones gráficas de HOMO y LUMO de los compuestos de calcio, litio y calcio (de izquierda a derecha, respectivamente).

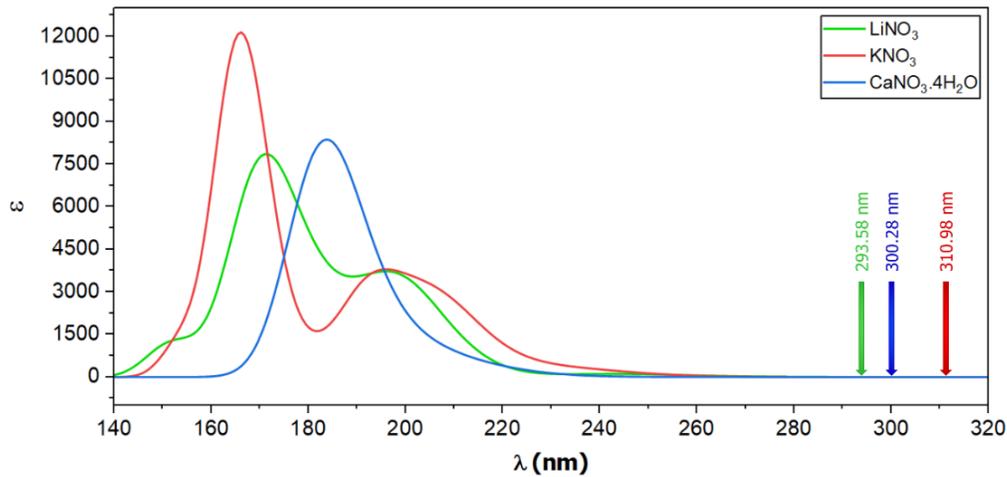


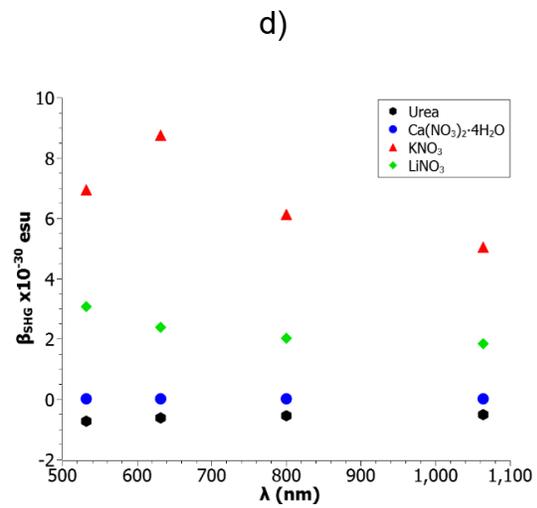
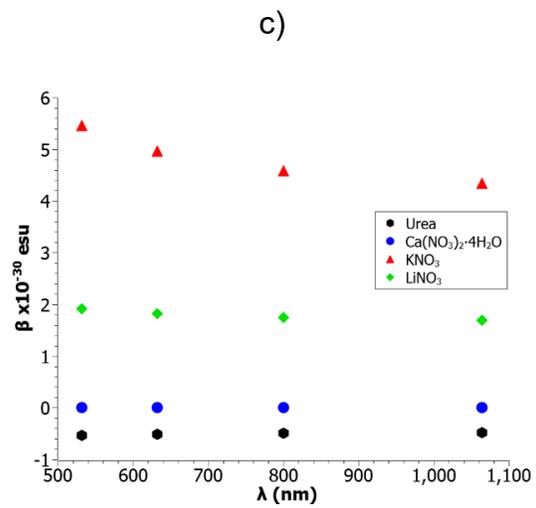
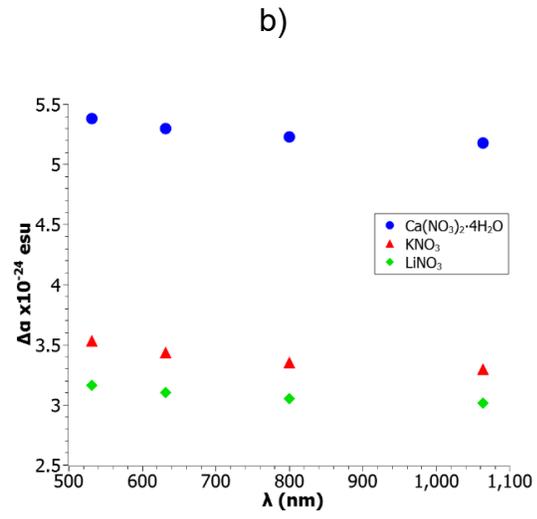
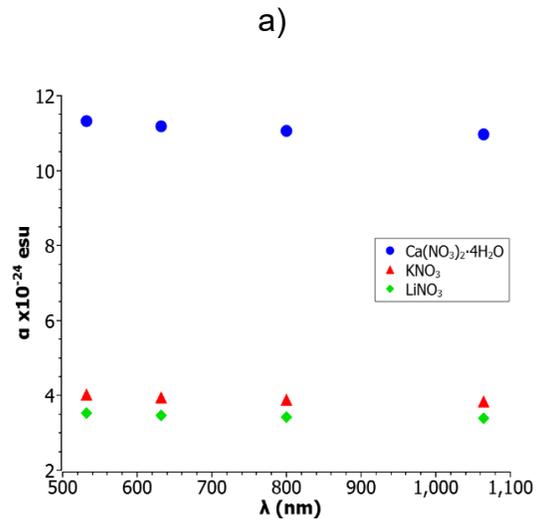
Figura 3. Espectros UV-Vis teóricos usando 20 singletes para el calcio, 40 para el potasio y 20 para el litio. Los singletes más cercanos a 300 nm de cada compuesto se encuentran indicados con flechas: 293.58 nm para el litio, 300.28 para el calcio y 310.98 para el potasio (de izquierda a derecha, respectivamente).

En la figura 4 encontramos graficas que ayudan a comprender el comportamiento óptico no lineal de los compuestos bajo excitación de diferentes longitudes de onda (532, 632, 800 y 1064 nm).

La figura 4a representa la polarizabilidad lineal. Podemos apreciar que nitrato de calcio tetrahidratado es el que cuenta con valores más elevados, iniciando en 12×10^{-24} esu a los 532 nanómetros y disminuyendo muy poco conforme se acerca a los valores de 632, 800 y 1064 nm. De igual forma los nitratos de litio y potasio no presentan demasiado descenso conforme sus avances, pero a diferencia del calcio sus valores iniciales empiezan alrededor de 4×10^{-24} esu por los 532 nm, y se mantienen muy similares uno del otro siendo, a pesar de esto, el litio el que tiene los valores más pequeños.

La figura 4b muestra a anisotropía de la polarizabilidad midiendo la diferencia entre las polarizabilidades a lo largo de los distintos ejes moleculares. Dentro de la gráfica el nitrato de calcio tetrahidratado presenta de nuevo los valores más altos con cerca de 5.5×10^{-24} esu por los 532 nanómetros, sus valores disminuyen poco en los 632 y 800 nm y termina cerca de 5×10^{-24} esu en los 1064 nm. Los valores de los nitratos de litio y potasio empiezan en 3.5×10^{-24} y 3.15×10^{-24} esu respectivamente por los 532 nm y siguen la curva de descenso del calcio conforme avanzan a los 1064 nm.

La figura 4c representa la hiperpolarizabilidad de primer orden (β) de los componentes. Recordemos que esta propiedad dependiendo de su valor permite generar un segundo armónico a partir de la frecuencia incidente (o longitud de onda). En esta grafica el componente con valores más altos es el nitrato de potasio presentando 5.5×10^{-30} esu en 532 nanómetros y con una curva de descenso que lleva a sus valores a 4.9×10^{-30} en los 632 nm, 4.5×10^{-30} en los 800 y 4×10^{-30} esu en los 1064 nm, en contraste los valores del nitrato de litio, nitrato de calcio y la urea se mantienen prácticamente lineales en los 2×10^{-30} , 0×10^{-30} y -0.5×10^{-30} esu respectivamente.



e)

f)

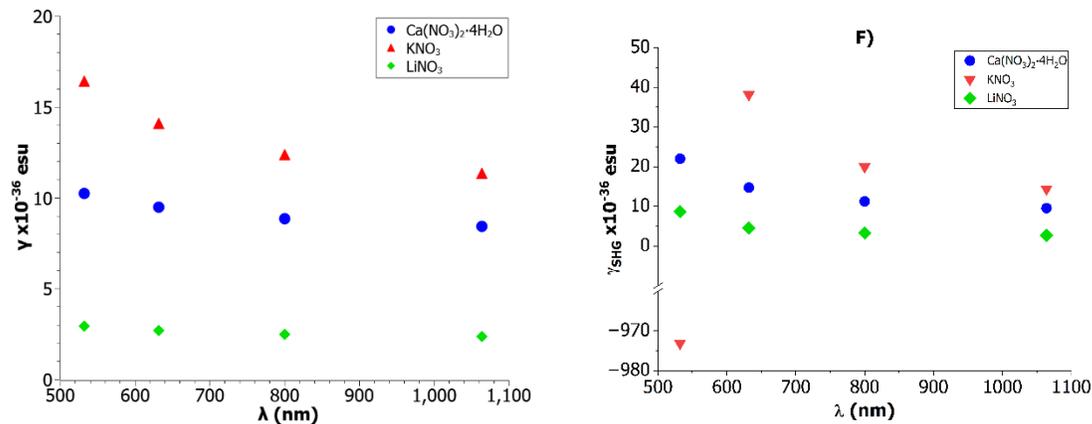


Figura 4. Polarizabilidad lineal promedio (A), anisotropía de la polarizabilidad (B), hiperpolarizabilidad de primer orden (C), componente efectiva de β para SHG (D), hiperpolarizabilidad de segundo orden (E) y componente de γ para procesos 2HG (F) obtenidos de los cálculos de NLO. Se consideraron solamente componentes paralelas para C, D, E y F.

La figura 4d muestra el componente efectivo para la generación de segundo armónico (β_{SHG}) de cada compuesto, incluida la urea. El valor de esta propiedad nos indica la capacidad de generar un segundo armónico en dirección del dipolo. Podemos apreciar el nitrato de potasio comenzando en 7×10^{-30} esu en los 520 nanómetros y acrecentando sus valores hasta los 9×10^{-30} esu en los 632 nm para posteriormente disminuir a 6×10^{-30} esu en los 800 nm y a 5×10^{-30} esu en los 1064 nm; el nitrato de litio por otro lado solo presenta una ligera curva descendente a partir de los 3×10^{-30} esu en los 532 nm hasta los 2×10^{-30} esu en los 1064 nm, contrariamente los valores del nitrato de calcio tetrahidratado y la urea se mantienen lineales en 0 y -0.1×10^{-30} esu a lo largo de toda su aparición.

La figura 4e representa la hiperpolarizabilidad de segundo orden (γ), propiedad que nos da información acerca de la capacidad del material para enfocar o desenfocar un haz de luz, conocido como efecto KERR electrooptico (OKE por sus siglas en ingles), y en ella podemos ver que el nitrato de potasio se mantiene con los valores más altos y una curva descendente más pronunciada que los otros dos nitratos, empieza por los 16×10^{-36} esu en los 532 nm y desciende hasta 14×10^{-36} esu en los 632nm 12×10^{-36} esu en los 800 nm y 11×10^{-36} esu en los 1064, la curva del nitrato tetrahidratado de calcio es menos pronunciada iniciando en 10×10^{-36} esu en los 532 nm y terminando en 9×10^{-36} esu cerca de los 1064 nm, mientras que el nitrato de litio se mantiene visiblemente lineal en los 3×10^{-36} esu a lo largo de todo su recorrido.

La última figura 4f, muestra el gamma SHG (γ_{SHG}), componente asociado a la generación del segundo armónico que contribuye en forma positiva o negativa al efecto generado de segundo armónico presente por la β , dentro de esta encontramos que el nitrato de potasio inicia con un valor negativo para luego elevarse exponencialmente en un pico que llega hasta cerca de los 40×10^{-36} esu y de nuevo empezar a disminuir, contrariamente los nitratos de litio y calcio únicamente presentan un leve descenso en sus valores, siendo el del nitrato tetrahidratado de calcio más pronunciado que el nitrato de litio.

De nuestros cálculos teóricos pudimos obtener también las propiedades químicas de los 3 nitratos mostrados en la tabla 1. Se observa que el Dipolo del potasio es mayor al de los otros dos componentes y que el calcio muestra una cantidad considerablemente menor; de igual manera en el gap el primer elemento presenta una cantidad más reducida, a pesar de esto los valores de los tres se mantienen cercanos entre sí; dentro del potencial químico se obtuvieron valores negativos muy similares, siendo el valor del litio el mayor; la dureza química presenta igualmente valores negativos prácticamente iguales para los tres componente, la electrofilia también en números negativos tiene rangos de diferencias más extensos, siendo el litio el componente con un valor más alto, seguido del potasio y finalmente el calcio.

Tabla 1. Propiedades químicas obtenidas de los cálculos teóricos.

Compuesto	Dipolo (D)	Gap (eV)	Potencial químico (eV)	Dureza química (eV)	Electrofilia (eV)
Calcio	0.221176	5.98705223	-0.22047	-0.22002	-0.11046046
Litio	6.81E+00	6.02025014	-0.16666	-0.22124	-0.06277245
Potasio	1.14E+01	6.14188509	-0.221905	-0.22571	-0.10908207

En la figura 5 se muestran los resultados de las pruebas para generar el solvente eutéctico profundo, como se puede observar en la imagen, solamente la mezcla de nitrato de calcio-urea logró formar una disolución en estado líquido a temperatura ambiente mientras que para las mezclas restantes se mantuvieron en estado sólido. En un principio el límite de moles de cada nitrato era de 5, pero después de analizar las propiedades observadas de los nitratos, se tomó la decisión de descartar la disolución nitrato de litio-urea 5:5 para realizar una nueva, esta vez con 6 moles de nitrato y uno sólo de urea. Sin embargo, no se logró pasar a un estado líquido como se evidencia en el inciso C de la figura 5.

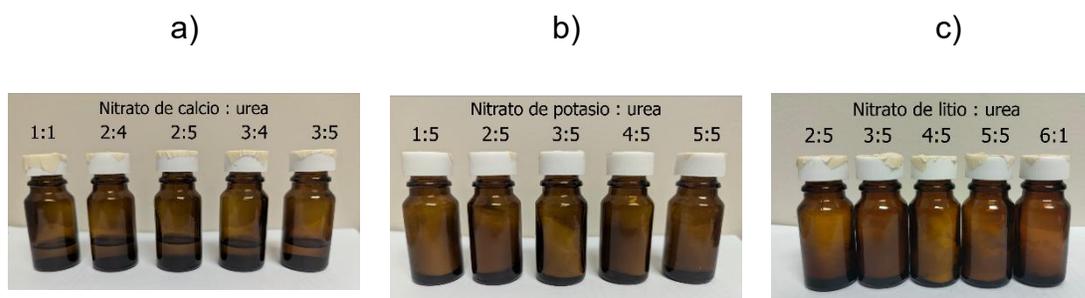


Figura 5. Las mezclas de A corresponden a las relaciones molares de nitrato de calcio tetrahidratado y urea que resultaron líquidas, B y C son las últimas mezclas realizadas con nitrato de potasio-urea y nitrato de litio-urea.

Para confirmar que las disoluciones del inciso (a) de la figura 5 se tratasen realmente de SEP, se sometieron a una Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) junto con el precursor de nitrato de calcio. Los resultados del DSC muestran que aún no tenemos un SEP a pesar de estar en estado líquido a temperatura ambiente. En lo referente al inciso (b), no se logró el SEP debido a que el átomo de potasio es muy pequeño y no permite los enlaces de hidrógeno. Finalmente, el inciso (c) si es posible formar SEP de nitrato de litio con urea, ya que el átomo de litio es mayor y si permite la formación de enlaces de hidrógeno, sin embargo, no encontramos la relación molar adecuada.

La figura 6 muestra los termo gramas DSC correspondientes a distintas relaciones molares (1:1, 2:3, 3:4 y 3:5) del sistema nitrato de litio-urea. En todas las curvas se observan eventos endotérmicos a partir de aproximadamente 150 °C, lo que indica transiciones térmicas asociadas a la descomposición o fusión de las mezclas. Ninguna de las relaciones molares evaluadas presenta un único pico endotérmico definido ni una señal clara de formación de una fase eutéctica profunda bien establecida. En particular, la relación 3:5 presenta un perfil térmico más complejo y amplio, con múltiples transiciones, lo que sugiere una mayor inestabilidad térmica o una mezcla más heterogénea. Estos resultados respaldan la conclusión de que, si bien el sistema tiene potencial para formar un SEP, aún no se ha identificado la proporción molar óptima para lograrlo.

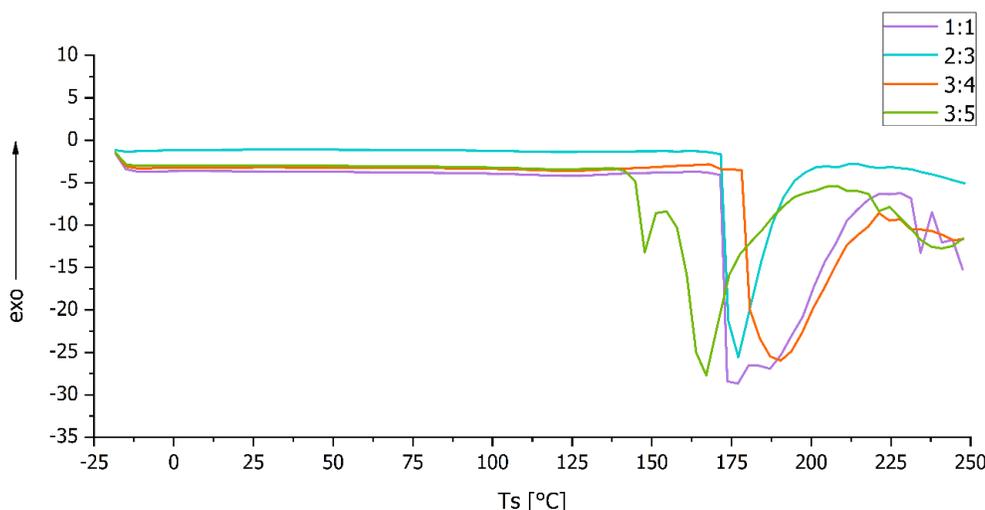


Figura 5. Análisis térmico de las 5 disoluciones de calcio-urea, realizado con el sistema de análisis térmico STARe DSC 3+ de Mettler Toledo.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en esta investigación permiten afirmar que el uso de mezclas de urea con nitratos metálicos, particularmente con el nitrato de calcio tetrahidratado, tiene un potencial prometedor para la formación de solventes eutécticos profundos (SEP). A pesar de que solo esta combinación logró generar un sistema líquido a temperatura ambiente, los análisis térmicos revelaron que aún no se trataba de un SEP completamente definido, lo cual sugiere que se requiere un ajuste más preciso de las condiciones experimentales, como la relación molar y el control térmico, para estabilizar dichas fases. Desde el enfoque teórico, los cálculos basados en primeros principios (DFT y TD-DFT) permitieron obtener propiedades estructurales, electrónicas y ópticas no lineales clave para evaluar el comportamiento de los precursores. Estos resultados complementan los datos experimentales y permiten comprender mejor las interacciones moleculares y la viabilidad de estos compuestos para aplicaciones en tecnologías sostenibles. En particular, el nitrato de potasio mostró propiedades ópticas no lineales destacadas, mientras que el nitrato de litio, a pesar de no lograr formar un SEP estable en esta etapa, evidenció propiedades químicas que justifican continuar su estudio en futuras investigaciones. Este trabajo representa un primer paso en la evaluación racional de SEPs basados en sales metálicas y urea, y sienta las bases para el desarrollo de formulaciones más estables y funcionales que puedan integrarse en tecnologías verdes emergentes.

Agradecimientos

Extendemos un agradecimiento a la Universidad de Guanajuato por el apoyo otorgado para el verano de investigación 2025, al Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular alojado en la Universidad de Guanajuato (UG-CONACYT-México bajo el proyecto: 123732). A la M. en Q. Karla A. Barrera Rivera del laboratorio de síntesis de polímeros de la DCNE por su apoyo en los análisis químicos. A Fabiola López Tenorio y Andrea García Lugo por el acompañamiento y el apoyo brindado durante la realización de este trabajo, así como al Dr. Leonardo Martínez Jiménez del DEM por facilitarnos el acceso al laboratorio de química.

Bibliografía/Referencias

- (1) Hammond, O. S., Bowron, D. T., & Edler, K. J. (2019). Structure and Properties of "Type IV" Lanthanide Nitrate Hydrate: Urea Deep Eutectic Solvents. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (5), 4932-4940. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b05548
- (2) Poole, C. F. (2019). Solvent Selection for Liquid-phase Extraction, Elsevier Inc. DOI: 10.1016/B978-0-12-816911-7.00002-5.
- (3) Marcus, Y. (2017). Unconventional Deep Eutectic Solvents: Aqueous Salt Hydrates. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (12), 11780-11787. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03528
- (4) Oyoun, F., Toncheva, A., Castillo Henríquez, L., Grougnet, R., Laoutid, F., Mignet, N., Alhareth, K., & Corvis, Y. (2023). Deep Eutectic Solvents: An Eco-friendly Design for Drug Engineering. *ChemSusChem*, 16(20), e202300669. DOI: 10.1002/cssc.202300669.
- (5) Omar Osta, M., & Mukhtar, F. (2024). Effect of bacteria on uncracked concrete mechanical properties correlated with damage self-healing efficiency – A critical review. *Developments in the Built Environment*, 17. DOI: 10.1016/j.dibe.2023.100301.
- (6) Korabel'nikov, D. V., & Zhuravlev, Y. N. (2015). Structure and electronic properties of MNO_3 (M: Li, Na, K, NH_4) under pressure: DFT-D study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 87, 38-47. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.08.002>
- (7) Sigma-Aldrich Química S. de R.L. de C.V. (2025). Ficha de datos de seguridad: Nitrato de potasio (No. CAS 7757-79-1, referencia 221295, versión 6.10). Merck KGaA, Darmstadt, Germany. <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/sds/sigald/221295?userType=anonymous>
- (8) Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review Journals Archive*, 140(4A), A1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- (9) Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, et. al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- (10) Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A. & Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 64, 1045. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>
- (11) Tahir, M., Aftab, H., Shafiq, I. Khalid, M., Haq, S., El-kott, A. F., Zein, M. A., Hani, U., & Shafiq, Z. (2024). Synthesis, characterization and NLO properties of 1,4-phenylenediamine-based Schiff bases: a combined theoretical and experimental approach. *RSC Advances*, 14, 4221. DOI: 10.1039/d3ra07642c
- (12) Wang, M. et al., (2024). Impact of Lithium Nitrate Additives on the Solid Electrolyte Interphase in Lithium Metal Batteries. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 43, 100203.