

## Capítulo 7 Estudio de la adsorción de CO<sub>2</sub> en fullereno C<sub>20</sub> usando la Teoría del Funcional de la Densidad

### Chapter 7 Study of CO<sub>2</sub> adsorption on fullerene C<sub>20</sub> using the Density Functional Theory

DOMINGUEZ-TRUJILLO, Miguel del Carmen†\*, MARTINEZ-VARGAS, Sergio, SIERRA-GRAJEDA, Juan Manuel Tadeo y MANDUJANO-RAMIREZ, Humberto Julián

*Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Facultad de Ingeniería, Avenida Central S/N, Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México.*

ID 1<sup>er</sup> Autor: *Miguel del Carmen, Domínguez-Trujillo* / **ORC ID:** 0000-0003-0266-7362, **CVU CONACYT ID:** 1144668

ID 1<sup>er</sup> Coautor: *Sergio, Martínez-Vargas* / **ORC ID:** 0000-0002-2499-3970, **CVU CONACYT ID:** 100782

ID 2<sup>do</sup> Coautor: *Juan Manuel Tadeo, Sierra-Grajeda* / **ORC ID:** 0000-0002-0565-6450, **CVU CONACYT ID:** 219284

ID 3<sup>er</sup> Coautor: *Humberto Julián, Mandujano-Ramírez* / **ORC ID:** 0000-0003-3714-5564, **CVU CONACYT ID:** 266189

**DOI:** 10.35429/H.2022.9.94.107

M. Domínguez, S. Martínez, J. Sierra y H. Mandujano

\*100207@mail.unacar.mx

S. Figueroa & J. Sierra (VV. AA.). Ingeniería y Materiales Aplicados al Medio Ambiente. Handbooks-TI - ©ECORFAN-Mexico, 2022.

## Resumen

En este trabajo de investigación se presenta el estudio de la interacción intermolecular de estructuras de fullereno prístino ( $C_{20}$ ) y dopado con aluminio ( $C_{19}Al$ ) con dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Se diseñaron las estructuras del fullereno y se optimizaron con los funcionales B3LYP, PBE y  $\omega$ B97X-D3 y el conjunto de bases 6-31G(d,p), y se determinaron la energías de adsorción de  $CO_2$  en ambas estructuras,  $C_{20}$  y  $C_{19}Al$ . Los resultados revelan que la adsorción del  $CO_2$  es mayor con el fullereno dopado con aluminio ( $C_{19}Al$ ) con respecto a la adsorción del fullereno prístino ( $C_{20}$ ), demostrando el potencial del fullereno  $C_{19}Al$  para emplearse como adsorbente selectivo en sensores de  $CO_2$ . Para mejorar la precisión de las energías de adsorción de los sistemas ( $C_{20}-CO_2$  y  $C_{19}Al-CO_2$ ), se calculó la corrección por Error de Superposición del Conjunto Base o BSSE (del inglés *Basis Set Superposition Error*).

**Fullereno, Dióxido de carbono, B3LYP, PBE,  $\omega$ B97X-D3, DFT**

## Abstract

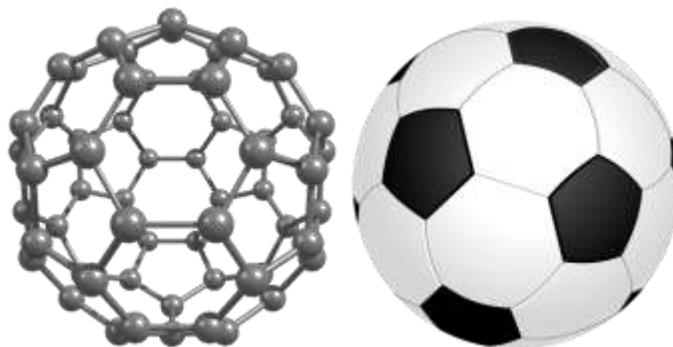
In this research work, the study of the intermolecular interaction of pristine fullerene ( $C_{20}$ ) and aluminum doped ( $C_{19}Al$ ) structures with carbon dioxide ( $CO_2$ ) is presented. Fullerene structures were designed and optimized with functionals B3LYP, PBE and  $\omega$ B97X-D3 and the base set 6-31G(d,p), and  $CO_2$  adsorption energies on both structures,  $C_{20}$  and  $C_{19}Al$ , were determined. The results reveal that the adsorption of  $CO_2$  is greater with the fullerene doped with aluminum ( $C_{19}Al$ ) with respect to the adsorption of the pristine fullerene ( $C_{20}$ ), demonstrating the potential of fullerene  $C_{19}Al$  to be used as a selective adsorbent in  $CO_2$  sensors. To improve the accuracy of the adsorption energies of the systems ( $C_{20}-CO_2$  and  $C_{19}Al-CO_2$ ), the correction for Basis Set Superposition Error or BSSE was calculated.

**Fullerene, Carbon dioxide, B3LYP, PBE,  $\omega$ B97X-D3, DFT.**

## 1 Introducción

Un material que actualmente cobra relevancia es el buckminsterfullereno ( $C_{60}$ ), un alótropo del carbono que fue descubierto en 1985 por Harold Kroto y sus colaboradores, el cual consta de 60 átomos de carbono con hibridación predominante  $sp^2$  y tiene la forma de una esfera hueca con un átomo de carbono en cada uno de sus vértices. El  $C_{60}$  puede visualizarse considerando un patrón bidimensional de 12 pentágonos regulares y 20 hexágonos regulares (ver Figura 1.1). Una propiedad interesante del  $C_{60}$  sólido, intercalado con metales alcalinos (A), es que el  $A_3C_{60}$  es un superconductor con una temperatura de transición relativamente alta, que va de 19 a 38 K (Takeuchi & Romero, 2019).

**Figura 1.1** Modelo del buckminsterfullereno similar a un balón de fútbol



*Fuente de Consulta: Elaboración Propia*

En el fullereno se pueden observar enlaces  $\sigma$ , (enlaces covalentes formados a partir del traslape frontal de orbitales extremo con extremo) en donde la densidad electrónica está concentrada entre los núcleos de los átomos enlazados; y enlaces  $\pi$ , (enlaces covalentes formados a partir del traslape lateral de los orbitales) donde la densidad electrónica se concentra por arriba y por debajo del plano que forman los núcleos de los átomos enlazados (Chang & Goldsby, 2013).

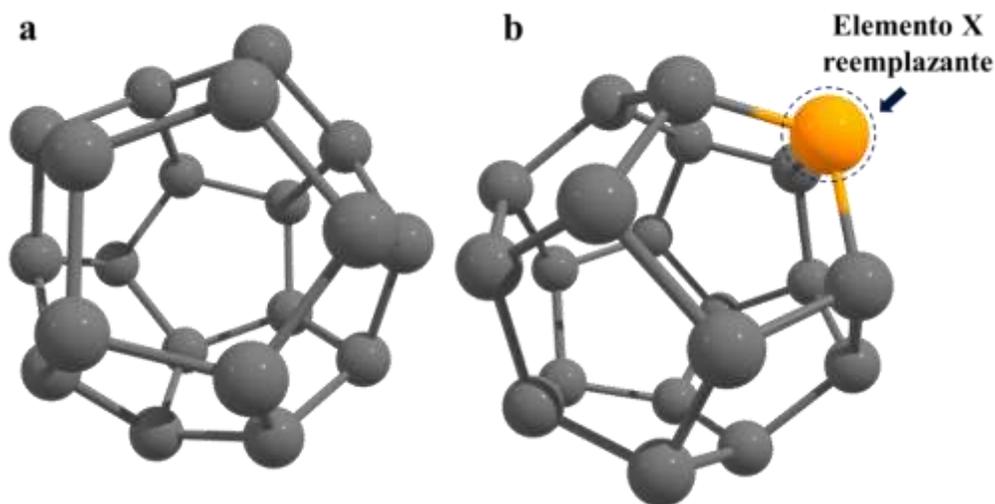
Es por esta razón que los fullerenos, pueden adoptar distintas formas, los de forma cilíndrica se denominan nanotubos de carbono o buckytubos, mientras que aquellos que adoptan una forma esférica se denominan buckyesferas (Bhakta & Barthunia, 2020). Entre los fullerenos el más estudiado es el  $C_{60}$ , ya que muestra propiedades fisicoquímicas únicas que lo convierten en un candidato apropiado para su estudio en ciencia e ingeniería de materiales. En trabajos recientes, se ha aplicado en la administración de fármacos, como sensores y adsorción de contaminantes. También se ha reportado que la adición de impurezas (dopaje) con otros elementos modifica sus propiedades electrónicas (Parlak *et al.*, 2020; Tuchin *et al.*, 2015).

Existen otras variantes de fullerenos, el  $C_{20}$  es la estructura más pequeña conocida formada por átomos de carbono (ver Figura 1.2 a) y es considerado el más reactivo de los fullerenos (Silva *et al.*, 2022). En esta molécula se ha estudiado el dopaje para investigar sus características electrónicas y estructurales, para encontrar posibles aplicaciones en diferentes áreas (Ajeel *et al.*, 2017).

Por otra parte, el  $CO_2$  es el gas de efecto invernadero más importante en la atmósfera; las actividades antropogénicas elevaron su concentración y esto produjo el aumento de la temperatura global. Debido a esto la investigación científica se está centrando en la eliminación del  $CO_2$  en la atmósfera. Se está buscando separar de manera eficiente el gas  $CO_2$  de los demás gases tóxicos surgidos de la combustión y con ello disminuir la concentración en la atmósfera (Haghgoo & Nekoei, 2021; Khan *et al.*, 2020).

La adsorción de  $CO_2$  en fullereno se ha estudiado ampliamente en los últimos años (Esrafilí & Abolghasemzadeh, 2022a, 2022b; Jia *et al.*, 2022; Khan, Ahmad, Ahmad, *et al.*, 2021; Khan *et al.*, 2020; Rastkari *et al.*, 2009). Desde ya hace algunos años se han investigado los nanotubos de carbono como posibles adsorbentes de contaminantes ambientales y recientemente se ha demostrado el potencial de los fullerenos dopados con otros elementos, como adsorbentes selectivo para el  $CO_2$  (ver Figura 1.2 b).

**Figura 1.2** Modelos de fullereno. **a)**  $C_{20}$ , todos sus átomos son de carbono, **b)** dopado ( $C_{19}X$ ), donde X es un elemento diferente al carbono



Fuente de Consulta: Elaboración Propia

La Teoría del Funcional de la Densidad o DFT (del inglés *Density Functional Theory*) es una de las teorías más usadas recientemente para estudiar la interacción intermolecular de pequeñas moléculas con fullereno prístino y dopado (Ariaei *et al.*, 2021; Bursch *et al.*, 2022; Esrafilí & Abolghasemzadeh, 2022a, 2022b; Harismah *et al.*, 2022; Jia *et al.*, 2022; Khan, Ahmad, & Ahmad, 2021; Khan, Ahmad, Ahmad, *et al.*, 2021; Khan *et al.*, 2020; Nattagh *et al.*, 2021; Sheena Mary *et al.*, 2021; Shyma Mary *et al.*, 2021). Esta teoría se ha empleado para estudiar la adsorción de moléculas como la adenina ( $C_5H_5N_5$ ) en la superficie del fullereno  $C_{20}$  dopado con metales como cromo ( $C_{19}Cr$ ) y níquel ( $C_{19}Ni$ ), calculando las energías de enlace, las distancias de interacción, los momentos dipolares y los orbitales moleculares de frontera (Rad *et al.*, 2017). La DFT ha sido usada también para investigar teóricamente los efectos causados por el dopaje en el fullereno, como el  $C_{20}$  con silicio, dando lugar al  $C_{19}Si$ ; así como la adsorción de gases  $CO$ ,  $CO_2$  y  $N_2$  en fullerenos  $C_{20}$  y  $C_{19}Si$  (Silva *et al.*, 2022).

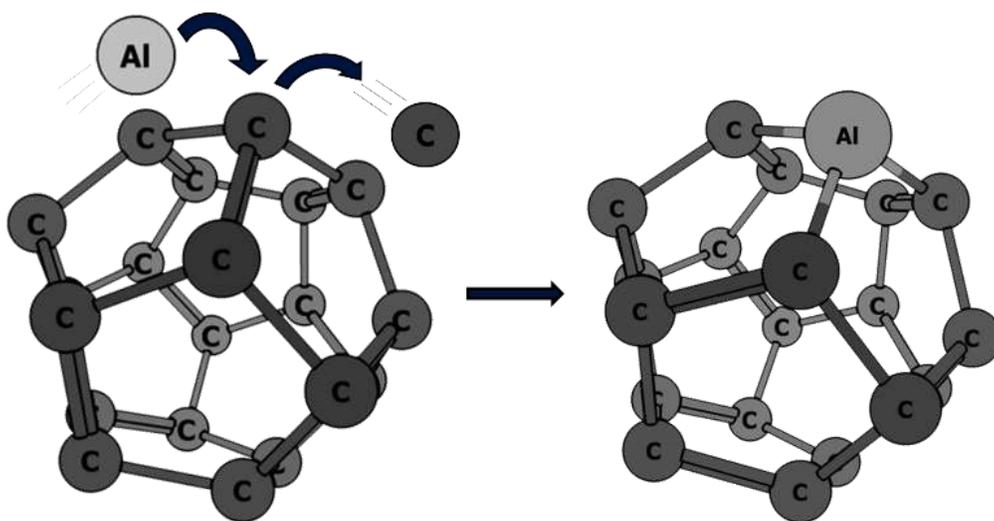
Por lo anterior, en este trabajo se estudió la adsorción de  $\text{CO}_2$  en fullereno prístino ( $\text{C}_{20}$ ) y dopado con aluminio ( $\text{C}_{19}\text{Al}$ ) incluyendo la corrección de error del conjunto de bases (BSSE), usando diferentes niveles de la Teoría del Funcional de la Densidad.

## 2 Metodología

### 2.1 Diseño de las estructuras moleculares

Las estructuras de fullereno se diseñaron construyendo una esfera compuesta por átomos de carbono unidos entre sí con enlaces simples y dobles alternativamente. A diferencia del  $\text{C}_{60}$ , en el  $\text{C}_{20}$  no se forman caras hexagonales sino únicamente caras pentagonales. En primer lugar, el diseño se realizó formando la estructura del fullereno  $\text{C}_{20}$ , posteriormente se reemplazó un átomo de carbono por uno de aluminio para formar la estructura del fullereno dopado ( $\text{C}_{19}\text{Al}$ ) (ver Figura 2.1). Así mismo, se construyó la molécula de dióxido de carbono y se optimizaron cada una de las estructuras construidas usando los funcionales  $\omega\text{B97X-D3}$ , PBE y B3LYP, con el conjunto de bases 6-31G(d,p) para cada uno de los funcionales.

**Figura 2.1** Mecanismo de dopaje del  $\text{C}_{20}$  para la formación del  $\text{C}_{19}\text{Al}$

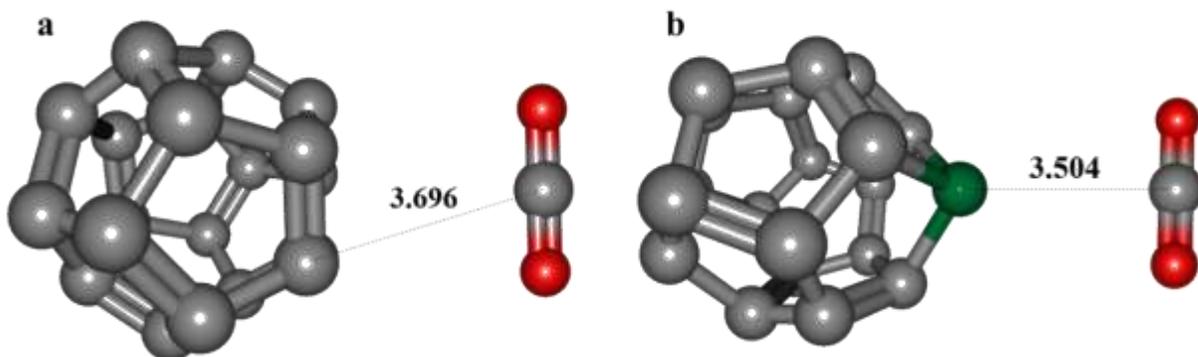


Fuente de Consulta: Elaboración Propia

### 2.2 Detalles computacionales

Los cálculos se realizaron usando ORCA 4.2.3 (Lehtola *et al.*, 2018) para determinar la energía mínima (*single point*) de cada una de las estructuras diseñadas. Luego, se optimizaron las geometrías más estables resultantes de la interacción intermolecular de  $\text{C}_{20}$  y  $\text{C}_{19}\text{Al}$  con  $\text{CO}_2$  para determinar la energía de adsorción. En la Figura 2.2 se muestran los sistemas  $\text{C}_{20}\text{-CO}_2$  y  $\text{C}_{19}\text{Al}\text{-CO}_2$  diseñados.

**Figura 2.2** Sistemas estudiados. a)  $\text{C}_{20}\text{-CO}_2$  b)  $\text{C}_{19}\text{Al}\text{-CO}_2$ , los átomos de carbono en gris, oxígeno en rojo y aluminio en verde, distancias en Å



Fuente de Consulta: Elaboración Propia

Las energías de adsorción ( $E_{ad}$ ) de  $\text{CO}_2$  en  $\text{C}_{20}$  y  $\text{C}_{19}\text{Al}$  se calcularon utilizando la siguiente ecuación (Khan, Ahmad, Ahmad, *et al.*, 2021):

$$E_{ad} = E_{\text{complejo}} - (E_{\text{adsorbente}} + E_{\text{adsorbato}}) + \text{BSSE} \quad (1)$$

donde,  $E_{\text{complejo}}$ ,  $E_{\text{adsorbente}}$  y  $E_{\text{adsorbato}}$  son las energías optimizadas de los sistemas  $\text{C}_{20}\text{-CO}_2$  y  $\text{C}_{19}\text{Al-CO}_2$  (complejo),  $\text{C}_{20}$  y  $\text{C}_{19}\text{Al}$  (adsorbente) y  $\text{CO}_2$  (adsorbato), respectivamente. De la cual se derivan las siguientes ecuaciones:

$$E_{ad} = E_{\text{C}_{20}\text{-CO}_2} - (E_{\text{C}_{20}} + E_{\text{CO}_2}) + \text{BSSE} \quad (2)$$

$$E_{ad} = E_{\text{C}_{19}\text{Al-CO}_2} - (E_{\text{C}_{19}\text{Al}} + E_{\text{CO}_2}) + \text{BSSE} \quad (3)$$

BSSE es el error de superposición del conjunto de bases, que surge durante el cálculo de las interacciones moleculares. Este error surge cuando en un sistema, como el  $\text{C}_{20}\text{-CO}_2$ , las funciones de base del  $\text{C}_{20}$  reducen la energía del  $\text{CO}_2$  y viceversa. Por lo tanto, se obtiene una energía de la formación del sistema sesgada debido al efecto del conjunto de bases (Wennmohs *et al.*, 2022). La corrección de este error se suele hacer aplicando el procedimiento de Boys y Bernardi, estimando las energías de  $\text{C}_{20}$  y  $\text{CO}_2$  tomando en cuenta el conjunto de bases de  $\text{C}_{20}\text{-CO}_2$ , para ajustar la energía de  $\text{C}_{20}$  y  $\text{CO}_2$  en relación con  $\text{C}_{20}\text{-CO}_2$  (Boys & Bernardi, 1970). El resultado puede ser una fracción bastante considerable de la energía de interacción y, por lo tanto, debe tenerse en cuenta.

En ORCA se implementó la metodología del cálculo del BSSE calculando la energía de interacción entre  $\text{CO}_2$  y  $\text{C}_{20}$  usando la fórmula de Boys y Bernardi:

$$\text{BSSE} = \left[ E_{\text{C}_{20}}^{\text{C}_{20}\text{-CO}_2}(\text{C}_{20}) + E_{\text{CO}_2}^{\text{C}_{20}\text{-CO}_2}(\text{CO}_2) \right] - \left[ E_{\text{C}_{20}}^{\text{C}_{20}\text{-CO}_2}(\text{C}_{20} - \text{CO}_2) + E_{\text{CO}_2}^{\text{C}_{20}\text{-CO}_2}(\text{C}_{20} - \text{CO}_2) \right] \quad (4)$$

Donde,  $E_{\text{C}_{20}}^{\text{C}_{20}\text{-CO}_2}(\text{C}_{20})$  es la energía del  $\text{C}_{20}$  calculada a partir de la optimización de la geometría del sistema  $\text{C}_{20}\text{-CO}_2$  calculada con la base de  $\text{C}_{20}$ ,  $E_{\text{CO}_2}^{\text{C}_{20}\text{-CO}_2}(\text{CO}_2)$  es la energía del  $\text{CO}_2$  calculada a partir de la optimización de la geometría del sistema  $\text{C}_{20}\text{-CO}_2$  calculada con la base de  $\text{CO}_2$ ,  $E_{\text{C}_{20}}^{\text{C}_{20}\text{-CO}_2}(\text{C}_{20} - \text{CO}_2)$  es la energía del  $\text{C}_{20}$  calculada a partir de la optimización de la geometría del sistema  $\text{C}_{20}\text{-CO}_2$  calculada con la base de  $\text{C}_{20}\text{-CO}_2$  y  $E_{\text{CO}_2}^{\text{C}_{20}\text{-CO}_2}(\text{C}_{20} - \text{CO}_2)$  es la energía del  $\text{CO}_2$  calculada a partir de la optimización de la geometría del sistema  $\text{C}_{20}\text{-CO}_2$  calculada con la base de  $\text{C}_{20}\text{-CO}_2$ . De manera análoga, se calcula la corrección para el sistema  $E_{\text{C}_{19}\text{Al-CO}_2}$ .

Finalmente, se calculó la energía de la banda prohibida o *band gap* a partir de la energía del orbital molecular más alto ocupado (HOMO, del inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*) y la energía del orbital molecular más bajo desocupado (LUMO, del inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

### 3 Resultados

#### 3.1. Energía mínima de $\text{C}_{20}$ , $\text{C}_{19}\text{Al}$ y $\text{CO}_2$

La energía mínima (*single point*) obtenida del  $\text{C}_{20}$ ,  $\text{C}_{19}\text{Al}$  y  $\text{CO}_2$  se presentan en la Tabla 3.1 para los funcionales  $\omega\text{B97X-D3}$ , PBE y B3LYP, donde se observa que se obtienen resultados muy similares para cada caso.

La energía total es la cantidad física que se refiere al nivel de estabilidad termodinámica, cuanto menor es la energía total de la estructura, mayor es su estabilidad.

**Tabla 3.1** Funcionales y energía del estado fundamental de C<sub>20</sub>, C<sub>19</sub>Al y CO<sub>2</sub>

Molécula	Funcional	Energía total (keV)
C <sub>20</sub>	$\omega$ B97X-D3	-20.7136
	PBE	-20.6974
	B3LYP	-20.7074
C <sub>19</sub> Al	$\omega$ B97X-D3	-26.2763
	PBE	-26.2577
	B3LYP	-26.2695
CO <sub>2</sub>	$\omega$ B97X-D3	-5.1300
	PBE	-5.1264
	B3LYP	-5.1292

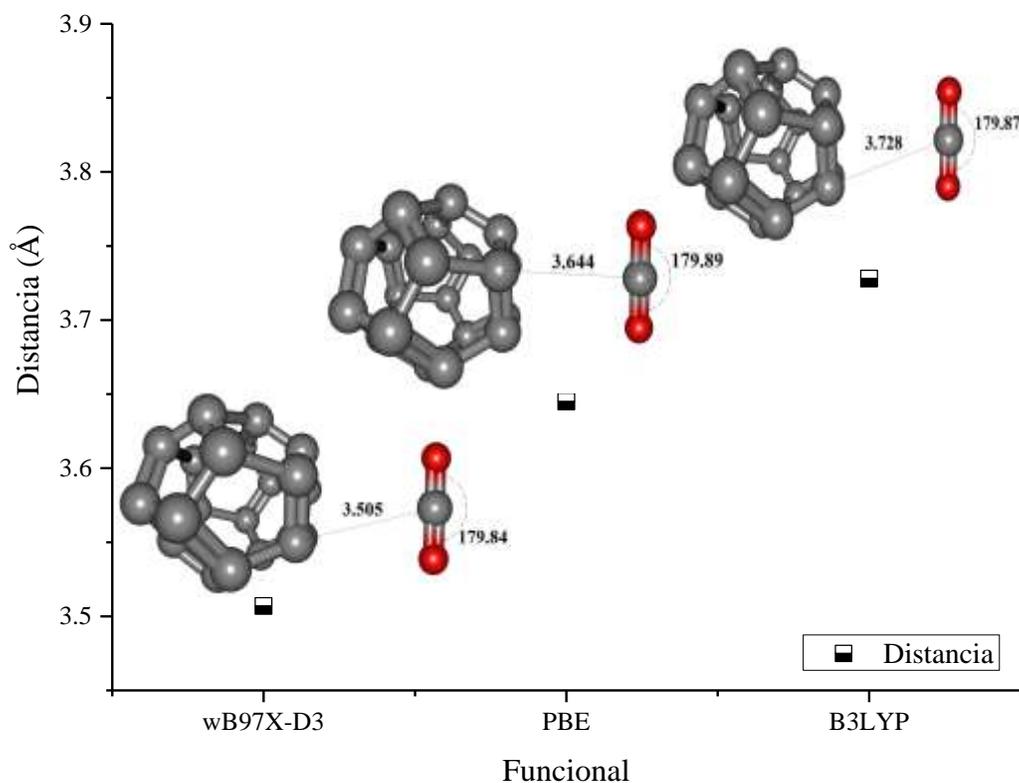
Fuente de Consulta: Elaboración Propia

### 3.2 Sistema C<sub>20</sub>-CO<sub>2</sub>

Se calculó la interacción entre C<sub>20</sub> y CO<sub>2</sub> usando los mismos funcionales  $\omega$ B97X-D3, PBE y B3LYP, partiendo de una estructura pre-optimizada, donde la distancia óptima entre el C<sub>20</sub> y el CO<sub>2</sub> fue 3.696 Å (ver Figura 2.2 a).

En el Gráfico 3.1, se presentan las distancias de interacción C<sub>20</sub>-CO<sub>2</sub> para cada uno de los funcionales  $\omega$ B97X-D3, PBE y B3LYP, observándose que la distancia más corta entre el C<sub>20</sub> y el CO<sub>2</sub> se presenta al usar el funcional  $\omega$ B97X-D3 y la distancia más grande se encontró al usar el funcional B3LYP. Además, no se observa alguna distorsión en la geometría del C<sub>20</sub> y el CO<sub>2</sub>.

**Gráfico 3.1** Distancias de interacción entre C<sub>20</sub> y CO<sub>2</sub>, obtenidas con los diferentes funcionales, los átomos de carbono en gris y oxígeno en rojo, distancias en Å y ángulos en grados



Fuente de Consulta: Elaboración Propia

La energía total, la energía de adsorción ( $E_{ad}$ ) y el error de superposición BSSE se muestran en la Tabla 3.2. También, se muestra la energía del HOMO, la energía del LUMO y la energía de la banda prohibida o *band gap* ( $E_{gap}$ ). Los cálculos de optimización mostraron una reducida diferencia numérica en la energía total del sistema C<sub>20</sub>-CO<sub>2</sub> con los diferentes funcionales usados.

**Tabla 3.2** Parámetros calculados del sistema C<sub>20</sub>-CO<sub>2</sub>

Funcional	Energía total (keV)	$E_{ad}$ (eV)	BSSE (eV)	$E_{ad}$ corregida (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_{gap}$ (eV)
ωB97X-D3	-25.8437	-0.1183	0.0558	-0.0648	-7.280	-1.479	5.801
PBE	-25.8238	-0.0564	0.0536	-0.0028	-4.493	-3.757	0.736
B3LYP	-25.8367	-0.0311	0.0505	0.0194	-5.013	-3.067	1.946

Fuente de Consulta: *Elaboración Propia*

A continuación, se presentan los cálculos obtenidos con la ecuación 2.2 para determinar la energía de adsorción  $E_{ad}$ , el BSSE y  $E_{ad\_corregida}$ , con los diferentes funcionales usados:

Con ωb97X-D3

$$E_{ad} = -25843.69868 - [-20713.55034 - 5130.030024] = -0.118322068$$

$$BSSE = [-20713.54931 - 5130.029517] - [-20713.57337 - 5130.058997] = 0.05353979$$

$$E_{ad\_corregida} = -25843.69868 - [-20713.55034 - 5130.030024] + BSSE = -0.064782278$$

Con PBE

$$E_{ad} = -25823.77999 - [-20697.3627 - 5126.360895] = -0.056394969$$

$$BSSE = [-20697.36349 - 5126.360815] - [-20697.3836 - 5126.394309] = 0.053595791$$

$$E_{ad\_corregida} = -25823.77999 - [-20697.3627 - 5126.360895] + BSSE = -0.002799178$$

Con B3LYP

$$E_{ad} = -25836.67187 - (-20707.43102 - 5129.209719) = -0.031134048$$

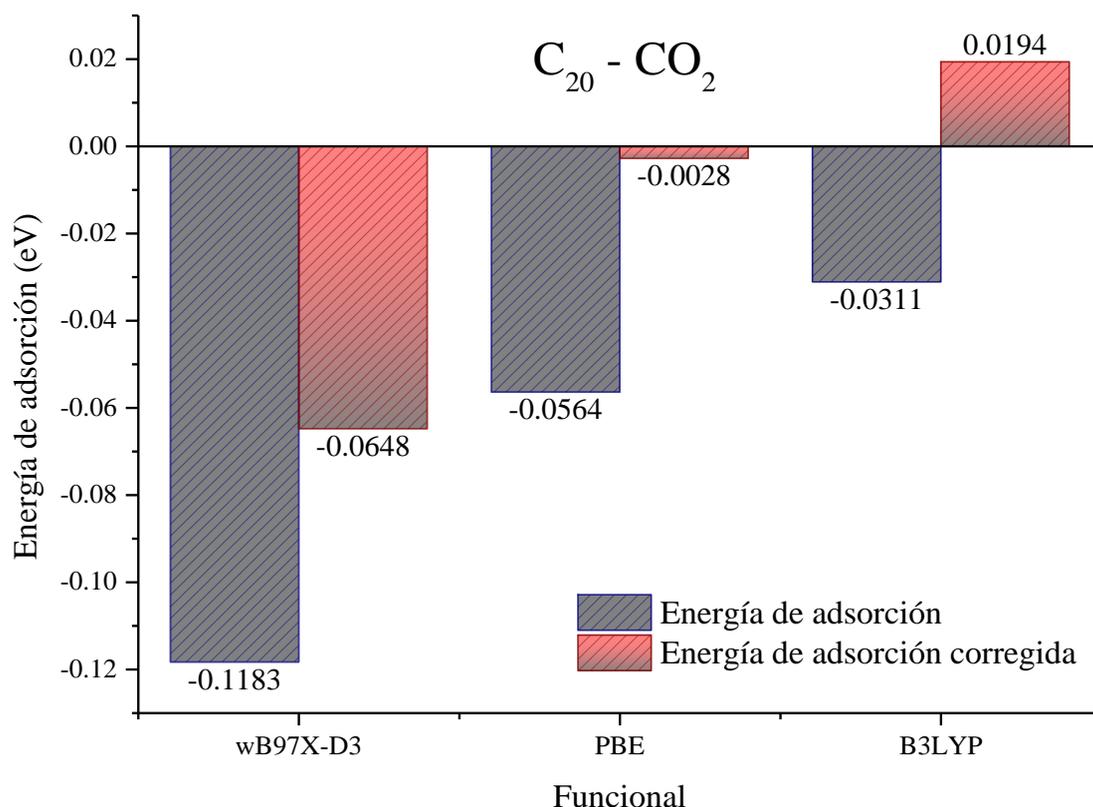
$$BSSE = [-20707.43224 - 5129.20968] - [-20707.45294 - 5129.239466] = 0.050485936$$

$$E_{ad\_corregida} = -25836.67187 - (-20707.43102 - 5129.209719) + BSSE = 0.019351888$$

Existe una diferencia considerable de las energías de adsorción utilizando los tres funcionales, la cuales, una vez corregidas muestran una diferencia mayor; haciendo evidente la importancia del cálculo del error de superposición BSSE para obtener valores con mayor exactitud.

La energía de adsorción ( $E_{ad}$ ) obtenida con el funcional B3LYP resultó menor con respecto a los otros funcionales y su error BSSE calculado es mayor que la  $E_{ad}$ ; por lo tanto, la  $E_{ad\_corregida}$  resultó positiva, a diferencia de las energías de adsorción corregidas obtenidas con los funcionales ωb97X-D3 y PBE (ver Gráfico 3.2).

**Gráfico 3.2** Energía de adsorción antes y después de la corrección por BSSE del sistema  $C_{20}$ - $CO_2$  con a)  $\omega$ b97X-D3, b) PBE y c) B3LYP; energía en eV



Fuente de Consulta: Elaboración Propia

Cada carbono en el fullereno  $C_{20}$  tiene una hibridación  $sp^2$  con orbitales moleculares deslocalizados que se extienden sobre la estructura.

De acuerdo con la teoría de bandas, los electrones deslocalizados se mueven libremente a través de bandas formadas por el traslape de orbitales moleculares. Los orbitales moleculares enlazantes ocupados forman la banda de valencia y los orbitales moleculares antienlazantes no ocupados forman la banda de conducción.

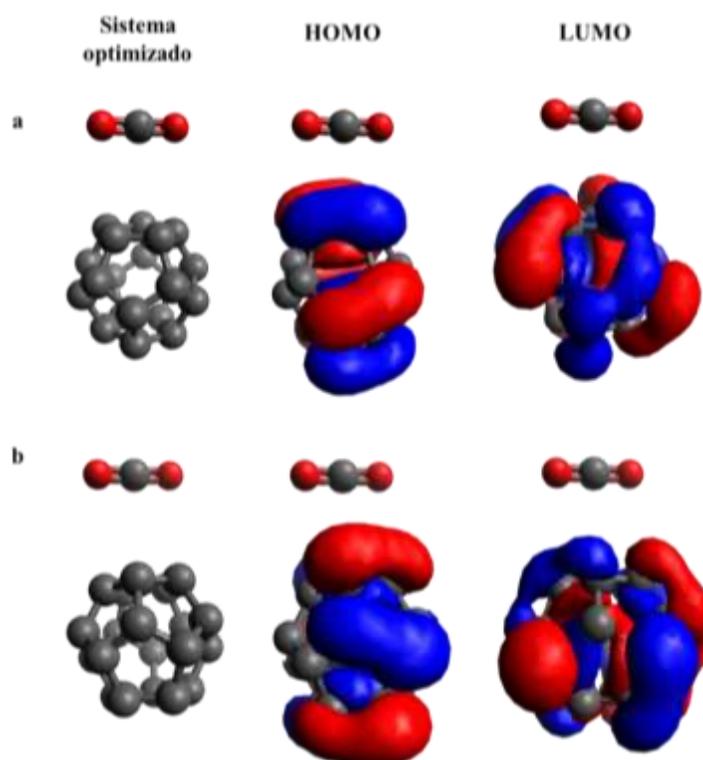
La banda de valencia y la banda de conducción pueden presentar solapamiento, como en los metales, pero existen materiales en los que hay una separación entre ambas bandas, a esto lo que se conoce como banda prohibida o *band gap*.

En la Figura 3.1 se muestran los patrones de distribución HOMO y LUMO para el sistema  $C_{20}$ - $CO_2$  optimizado con los funcionales que dieron como resultado la menor y mayor distancia de interacción, es decir, los funcionales  $\omega$ B97X-D3 y B3LYP, respectivamente. En estos orbitales frontera se puede observar una fase positiva (azul) y una fase negativa (roja), las cuales indican los signos opuestos de la función de onda en las moléculas.

Los orbitales de frontera, HOMO y LUMO, según la teoría de Fukui, determinan la reactividad de una molécula frente a otra (Blanco-Acuña *et al.*, 2019). La diferencia de energía entre HOMO y LUMO corresponde a la energía de excitación más baja.

La brecha de energía HOMO-LUMO se ha utilizado como una medida convencional de estabilidad cinética. Una gran brecha HOMO-LUMO puede asociarse con una alta estabilidad cinética (Aihara, 1999; Romero Romero *et al.*, 2018).

**Figura 3.1** Orbitales frontera HOMO y LUMO del sistema C<sub>20</sub>-CO<sub>2</sub> optimizado con distintos funcionales a)  $\omega$ B97X-D3 b) B3LYP

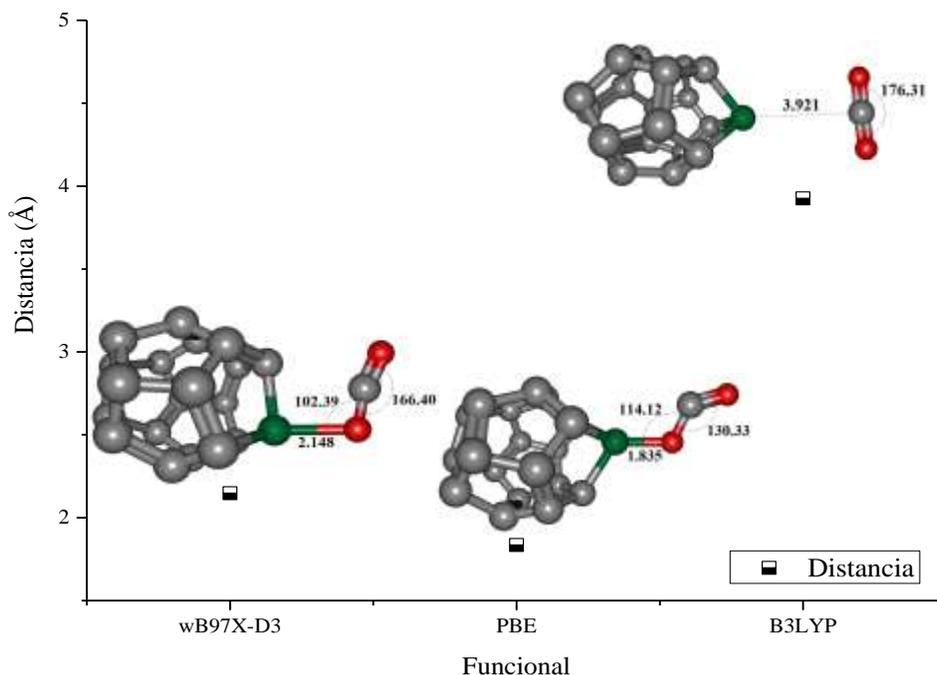


Fuente de Consulta: Elaboración Propia

### 3.3 Sistema C<sub>19</sub>Al-CO<sub>2</sub>

Se calculó la interacción entre C<sub>19</sub>Al y CO<sub>2</sub> usando los mismos funcionales  $\omega$ B97X-D3, PBE y B3LYP, partiendo de una estructura pre-optimizada, donde la distancia óptima entre el C<sub>19</sub>Al y el CO<sub>2</sub> fue 3.504 Å (ver Figura 2.2 b). En el Gráfico 3.3 se presenta el sistema optimizado, se observa que la menor distancia de interacción entre el átomo de aluminio del C<sub>19</sub>Al y un oxígeno del CO<sub>2</sub>, se presentó al usar los funcionales  $\omega$ B97X-D3 y PBE, mostrándose en ambos casos un enlace, el cual genera una deformación en C<sub>19</sub>Al y modificación significativa del ángulo O-C-O en el CO<sub>2</sub>.

**Gráfico 3.3** Distancia de interacción entre C<sub>19</sub>Al y CO<sub>2</sub> con geometría optimizada con los diferentes funcionales, los átomos de carbono en gris, oxígeno en rojo y aluminio en verde, distancias en Å y ángulos en grados



Fuente de Consulta: Elaboración Propia

En la Tabla 3.3 se presentan los resultados obtenidos, como la energía total, la energía de adsorción ( $E_{ad}$ ) y el error de superposición BSSE. También, se muestra la energía de los orbitales de frontera HOMO y LUMO; y la energía de la banda prohibida ( $E_{gap}$ ).

Las energías totales (*single point*) muestran ligeras diferencias en los tres funcionales, mientras que las energías de adsorción presentan diferencia mayor. Los errores BSSE muestran una clara diferencia entre los tres funcionales, lo que hace que al realizar la corrección en el cálculo las energías de adsorción también sean diferentes entre sí (menor con  $\omega$ B97X-D3 y mayor con PBE).

**Tabla 3.3** Parámetros calculados del sistema C<sub>19</sub>Al-CO<sub>2</sub>

Funcional	Energía total (keV)	$E_{ad}$ (eV)	BSSE (eV)	$E_{ad}$ corregida (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_{gap}$ (eV)
$\omega$ B97X-D3	-31.4068	-0.4687	0.1341	-0.3346	-3.543	-3.140	0.403
PBE	-31.3850	-0.9246	0.1812	-0.7434	-1.030	-0.349	0.681
B3LYP	-31.3994	-0.6387	0.0355	-0.6032	-1.000	-0.496	0.396

Fuente de Consulta: Elaboración Propia

A continuación, se presentan los cálculos obtenidos con la ecuación 2.3 para determinar la energía de adsorción  $E_{ad}$ , el BSSE y  $E_{ad\_corregida}$ , con los diferentes funcionales usados:

$\omega$ B97X-D3

$$E_{ad} = -31406.77474 - (-26276.27601 - 5130.030074) = -0.4687$$

$$BSSE = [-26276.25416 - 5129.856546] - [-26276.29981 - 5129.944966] = 0.134063466$$

$$E_{ad\_corregida} = -31406.77474 - (-26276.27601 - 5130.030074) + BSSE = -0.3346$$

PBE

$$E_{ad} = -31384.98227 - (-26257.69677 - 5126.360895) = -0.9246$$

$$BSSE = [-26257.66137 - 5124.152729] - [-26257.69828 - 5124.297032] = 0.1812144$$

$$E_{ad\_corregida} = -31384.98227 - (-26257.69677 - 5126.360895) + BSSE = -0.7434$$

B3LYP

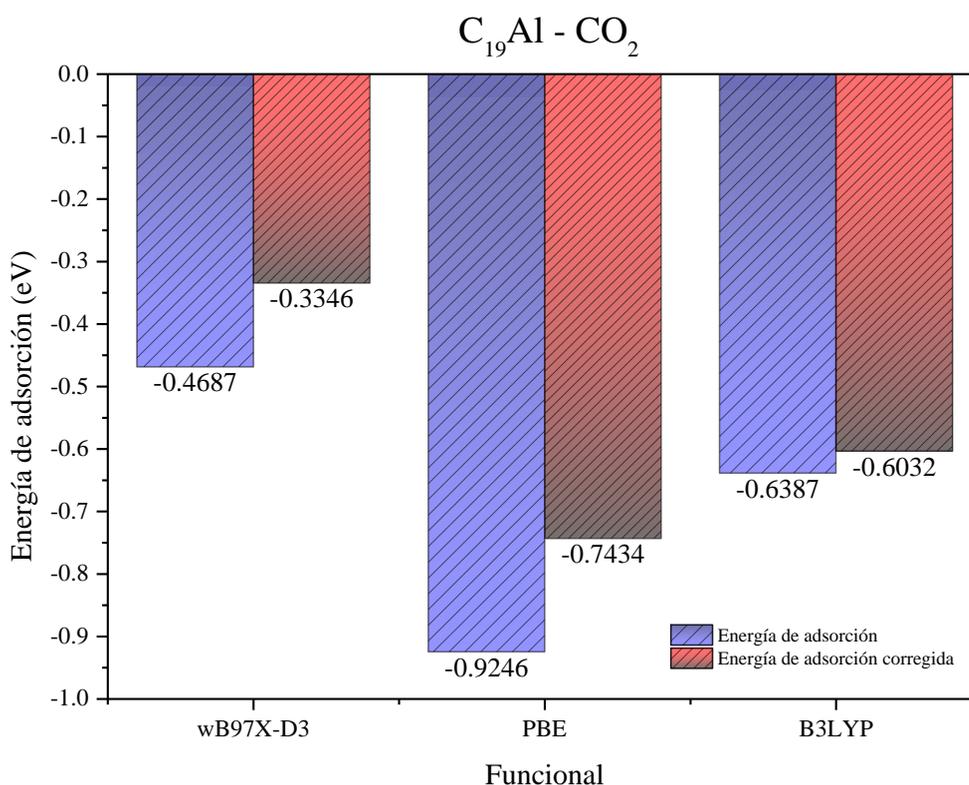
$$E_{ad} = -31399.36523 - (-26269.5168 - 5129.209719) = -0.6387$$

$$BSSE = [-26270.07837 - 5129.200237] - [-26270.08552 - 5129.2286] = 0.035513462$$

$$E_{ad\_corregida} = -31399.36523 - (-26269.5168 - 5129.209719) + BSSE = -0.6032$$

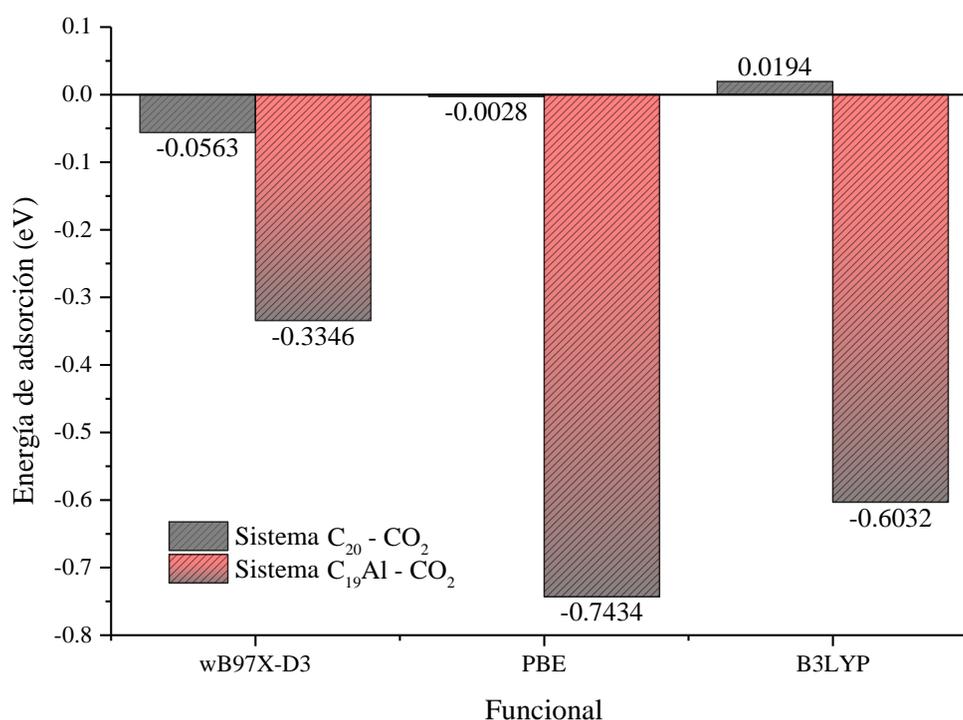
Los cálculos mostraron una ligera diferencia numérica en la energía total entre las optimizaciones del sistema C<sub>19</sub>Al -CO<sub>2</sub> con los diferentes funcionales. Sin embargo, existe una diferencia importante en las energías de adsorción, la cuales una vez corregidas muestran una diferencia mayor, haciendo perceptible, numéricamente, la importancia del cálculo del BSSE para obtener valores más exactos (ver Gráfico 3.4).

**Gráfico 3.4** Energía de adsorción antes y después de la corrección por BSSE del sistema  $C_{19}Al - CO_2$  con a)  $\omega$ b97X-D3, b) PBE y c) B3LYP; energía en eV

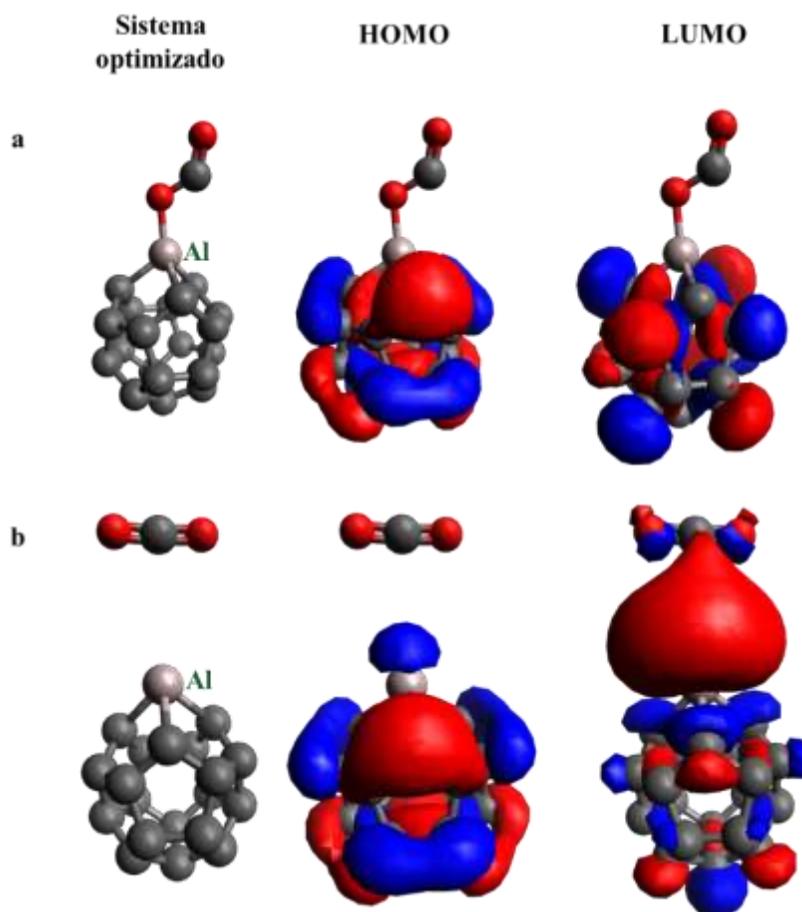


El gráfico 3.5 compara las energías de adsorción corregidas de los sistemas  $C_{20}-CO_2$  y  $C_{19}Al-CO_2$  al usar los mismos funcionales, presentándose en los tres casos una menor energía de adsorción de  $CO_2$  con el fullereno  $C_{19}Al$ , lo cual indica que el dopaje con Al aumenta la interacción intermolecular. Sin embargo, se tienen diferencias importantes en la energía de adsorción para todos los casos. En la Figura 3.2 se muestran los patrones de distribución HOMO y LUMO para el sistema  $C_{19}Al-CO_2$  optimizado con los funcionales que dan como resultado la menor y mayor distancia de interacción, es decir, los funcionales PBE y B3LYP, respectivamente. DISCUSIÓN

**Gráfico 3.5** Energía de adsorción corregida con el BSSE de los sistemas  $C_{20} - CO_2$  y  $C_{19}Al - CO_2$  con a)  $\omega$ b97X-D3, b) PBE y c) B3LYP; energía en eV



**Figura 3.2** Orbitales frontera HOMO y LUMO del sistema  $C_{19}Al-CO_2$  optimizado con distintos funcionales a) PBE b) B3LYP. los átomos de carbono en gris, oxígeno en rojo y aluminio en verde, distancias en Å



Fuente de Consulta: Elaboración Propia

#### 4 Conclusiones y recomendaciones

El presente estudio permitió determinar la adsorción del  $CO_2$  en fullereno  $C_{20}$  y  $C_{19}Al$ . Los resultados de la energía de adsorción del  $CO_2$  en  $C_{20}$  indicaron que el fullereno no es capaz de formar una interacción molecular con el  $CO_2$ , haciendo necesario el dopaje con el elemento representativo Al para aumentar la interacción con el  $CO_2$ . El sistema  $C_{19}Al-CO_2$  optimizado con distintos funcionales presentó mayor estabilidad y adsorción, lo que indica que la adición de este dopante (Al) hace que el fullereno sea más reactivo. Estos resultados demuestran el potencial de los fullerenos dopados, preferentemente con Al, para emplearse como adsorbentes selectivos del  $CO_2$ .

#### 5 Referencias

- Aihara, J. (1999). Weighted HOMO-LUMO energy separation as an index of kinetic stability for fullerenes. *Theoretical Chemistry Accounts*.
- Ajeel, F. N., Mohammed, M. H., & Khudhair, A. M. (2017). Tuning the Electronic Properties of the Fullerene  $C_{20}$  Cage Via Silicon Impurities 1. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 11(5), 850–858. <https://doi.org/10.1134/S1990793117050025>
- Ariaei, S., Fallahpour, F., Basiri, H., & Moradi, R. (2021). A DFT Study of  $H_2$  Molecule Adsorption at the Fullerene-Like Boron Carbide Nanocage. *Advanced Journal of Science and Engineering*, 2(1), 18–22. <https://doi.org/10.22034/ADVJSCIENG21021018>
- Bhakta, P., & Barthunia, B. (2020). Fullerene and its applications: A review. In *Journal of Indian Academy of Oral Medicine and Radiology* (Vol. 32, Issue 2, pp. 159–163). Wolters Kluwer Medknow Publications. [https://doi.org/10.4103/jiaomr.jiaomr\\_191\\_19](https://doi.org/10.4103/jiaomr.jiaomr_191_19)

- Blanco-Acuña, E. F., Pérez-Hincapié, L., Pérez-Gamboa, A., Castellar-Ortega, G., & Cely-Bautista, M. (2019). Estudio computacional conformacional, espectroscópico, ONL, HOMO–LUMO y reactividad de 1,3,5-trifenilpirazol. *Revista ION*, *31*(2), 51–66. <https://doi.org/10.18273/revion.v31n2-2018004>
- Boys, S. F., & Bernardi, F. (1970). The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, *19*(4), 553–566. <https://doi.org/10.1080/00268977000101561>
- Bursch, M., Mewes, J.-M., Hansen, A., & Grimme, S. (2022). *Best-Practice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry*\*\*<sup>\*</sup>. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-n304h>
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2013). *Quimica*.
- Esfafili, M. D., & Abolghasemzadeh, S. (2022a). Sc functionalized boron-rich C60 fullerene for efficient storage and separation of CO2 molecules: A DFT investigation. *Computational and Theoretical Chemistry*, *1208*. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113557>
- Esfafili, M. D., & Abolghasemzadeh, S. (2022b). Sc functionalized boron-rich C60 fullerene for efficient storage and separation of CO2 molecules: A DFT investigation. *Computational and Theoretical Chemistry*, *1208*, 113557. <https://doi.org/10.1016/J.COMPTC.2021.113557>
- Haghgoo, S., & Nekoei, A. (2021). Metal oxide adsorption on fullerene C60 and its potential for adsorption of pollutant gases; density functional theory studies. *RSC Advances*, *11*(28), 17377–17390. <https://doi.org/10.1039/d1ra02251b>
- Harismah, K., Murat Ozkendir, O., & Mirzaei, M. (2022). Lithium Adsorption at the C20 Fullerene-Like Cage: DFT Approach. *ADVANCED JOURNAL OF SCIENCE AND ENGINEERING*. <https://doi.org/10.22034/AJSE2013074>
- Jia, R., Yang, X., Li, H., Jin, B., & Xu, K. (2022). Interaction between cis-2 bis(benzofuro)[60]fullerene derivative and gas molecules of energetic materials (NO, NO2, N2, CO, CO2 and HCN): A DFT-D study. *Computational and Theoretical Chemistry*, *1212*, 113690. <https://doi.org/10.1016/J.COMPTC.2022.113690>
- Khan, A. A., Ahmad, I., & Ahmad, R. (2020). Influence of electric field on CO2 removal by P-doped C60-fullerene: A DFT study. *Chemical Physics Letters*, *742*. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137155>
- Khan, A. A., Ahmad, R., & Ahmad, I. (2021). Removal of nitrous and carbon mono oxide from flue gases by Si-coordinated nitrogen doped C60-fullerene: A DFT approach. *Molecular Catalysis*, *509*. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111674>
- Khan, A. A., Ahmad, R., Ahmad, I., & Su, X. (2021). Selective adsorption of CO2 from gas mixture by P-decorated C24N24 fullerene assisted by an electric field: A DFT approach. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, *103*. <https://doi.org/10.1016/j.jmglm.2020.107806>
- Lehtola, S., Steigemann, C., Oliveira, M. J. T., & Marques, M. A. L. (2018). Recent developments in LIBXC — A comprehensive library of functionals for density functional theory. *SoftwareX*, *7*, 1–5. <https://doi.org/10.1016/J.SOFTX.2017.11.002>
- Nattagh, F., Hosseini, S., & Esrafili, M. D. (2021). Effects of B and N doping/codoping on the adsorption behavior of C60 fullerene towards aspirin: A DFT investigation. *Journal of Molecular Liquids*, *342*, 117459. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2021.117459>
- Parlak, C., Tepe, M., Bağlayan, Ö., & Alver, Ö. (2020). Investigation of detection and adsorption properties of  $\beta$ -propiolactone with silicon and aluminum doped fullerene C60 using density functional theory. *Journal of Molecular Structure*, *1217*. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128346>

- Pope, M., & Swenberg, C. E. (1999). *Electronic processes in organic crystals and polymers: Vol. Vol. 56* (Second Edition). Oxford University Press on Demand.
- Rad, A. S., Aghaei, S. M., Aali, E., & Peyravi, M. (2017). Study on the electronic structure of Cr- and Ni-doped fullerenes upon adsorption of adenine: A comprehensive DFT calculation. *Diamond and Related Materials*, 77, 116–121. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.06.013>
- Rastkari, N., Ahmadkhaniha, R., & Yunesian, M. (2009). Single-walled carbon nanotubes as an effective adsorbent in solid-phase microextraction of low level methyl tert-butyl ether, ethyl tert-butyl ether and methyl tert-amyl ether from human urine. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 877(14–15), 1568–1574. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2009.04.002>
- Romero Romero, S., Fernández Velasco, D. A., & Costas, M. (2018). Estabilidad termodinámica de proteínas. *Educación Química*, 29(3), 3. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2018.3.64699>
- Sheena Mary, Y., Shyma Mary, Y., Armaković, S., Armaković, S. J., Yadav, R., Celik, I., & Razavi, R. (2021). Investigation of reactive properties, adsorption on fullerene, DFT, molecular dynamics simulation of an anthracene derivative targeting dihydrofolate reductase and human dUTPase. <https://doi.org/10.1080/07391102.2021.1953602>. <https://doi.org/10.1080/07391102.2021.1953602>
- Shyma Mary, Y., Sheena Mary, Y., & Ullah, Z. (2021). Computational Study of Sorbic Acid Drug Adsorption onto Coronene/Fullerene/Fullerene-Like X<sub>12</sub>Y<sub>12</sub> (X = Al, B and Y = N, P) Nanocages: DFT and Molecular Docking Investigations. *Journal of Cluster Science* 2021 33:4, 33(4), 1809–1819. <https://doi.org/10.1007/S10876-021-02106-4>
- Silva, L., Machado, S., Lemos Silva, R. A., Scalabrini Machado, D. F., Maria, N., Rodrigues, N., de Oliveira, H. C. B., Ribeiro, L., Da, D. A., & Filho, S. (2022). *Harnessing Greenhouse Gases Absorption by Doped Fullerenes with Externally Oriented Electric Field*. <https://doi.org/10.3390/molecules27092968>
- Takeuchi, N., & Romero, A. H. (2019). *Simulaciones computacionales de materiales y nanoestructuras*. Fondo de Cultura Económica.
- Tuchin, A. v., Bityutskaya, L. A., & Bormontov, E. N. (2015). Vibrational spectrum and electronic structure of C<sub>60</sub>-fullerene in an external electric field. *European Physical Journal D*, 69(3). <https://doi.org/10.1140/epjd/e2015-50440-2>
- Wennmohs, F., Aravena, D., Atanasov, M., Becker, U., Bistoni, G., Bykov, D., Chilkuri, V. G., Datta, D., Kumar Dutta, A., Ganyushin, D., Garcia, M., Guo, Y., Hansen, A., Helmich-Paris, B., Huntington, L., Izsák, R., Kollmar, C., Kossmann, S., Krupička, M., ... Schneider, W. (2022). *ORCA-An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package-Version 4.2.1 Design and Scientific Directorship: Frank Neese And contributions from our collaborators*. [https://www.afs.enea.it/software/orca/orca\\_manual\\_4\\_2\\_1.pdf](https://www.afs.enea.it/software/orca/orca_manual_4_2_1.pdf)