



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DFT DE LA ADSORCIÓN  
DE CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> Y N<sub>2</sub>O EN  
HETEROFULLERENOS C<sub>59</sub>Co

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

MIGUEL ÁNGEL GÓMEZ SOTO

ASESOR

DR. FRANCISCO MIGUEL DE JESÚS  
CASTRO MARTÍNEZ

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2023





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE: FRANCISCO MIGUEL DE JESÚS CASTRO MARTÍNEZ

VOCAL: JUAN RAÚL ÁLVAREZ IDABOY

SECRETARIO: LUIS EMILIO ORGAZ BAQUÉ

1° SUPLENTE: CARLOS COSIO CASTAÑEDA

2° SUPLENTE: MARTHA MAGDALENA FLORES LEONAR

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA,  
EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

**ASESOR DEL TEMA:**

DR. FRANCISCO MIGUEL DE JESÚS CASTRO MARTÍNEZ

---

**SUSTENTANTE:**

MIGUEL ÁNGEL GÓMEZ SOTO

---

*A la memoria de mis abuelitos,  
María Félix Palacios, Venancio Soto y Espiridión Gómez.*



## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), a la Facultad de Química y al Departamento de Física y Química Teórica, por darme la oportunidad de realizar mis estudios de licenciatura en sus aulas y por todos los valiosos recursos que me brindaron a largo de mi formación profesional.

Al Departamento de Superación Académica (DSA) de la Facultad de Química, por la beca recibida mediante el Subprograma 127 Formación Básica en Investigación.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA UNAM), por la beca recibida mediante el Proyecto PAPIIT IN102622.

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC UNAM), por el acceso a la súpercomputadora Miztli mediante el proyecto LANCAD UNAM DGTIC 063.

Al Dr. Miguel Castro, por darme la oportunidad de integrarme a su grupo de investigación, por la motivación, la confianza y el apoyo a través de sus consejos y sugerencias para hacer de mi un mejor profesional.

Al Q. Bryan Acosta, por su disponibilidad, paciencia y amabilidad al momento de preguntarle mis inquietudes, y por encaminarme al bello mundo de la Química Teórica y Computacional.

A los miembros del H. Jurado, por su valioso tiempo dedicado a revisar y corregir este trabajo de tesis.

A Dios, por la vida, por lo que soy y por lo mucho que me ha dado.

A mis padres, Bernardino y Silvia, por todo el apoyo incondicional que me han brindado a lo largo de mi vida y sin el cual esto no sería posible.

A mi hermana, Vanessa, por ser paciente conmigo y apoyarme en todo.

A mi abuelita, Victoria, por quererme tanto.

A mis tíos, Alberto, Lucía, Isabel, Eleuterio, Hilario y Eligia, por darme sus mejores consejos y su apoyo económico cuando más lo necesité.

A mis mejores amigos, Ricardo, Reyna y Mariana, por hacer más agradables mis días.

En este trabajo se estudió a nivel de teoría PBE-D3/6-311G(d,p) en el software Gaussian 09 la adsorción de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en fullerenos  $\text{C}_{60}$  dopados sustitucionalmente por un átomo de Co. La adsorción se llevó a cabo en el sitio dopado con las moléculas en diferentes orientaciones. Con base en parámetros e índices de reactividad globales y locales se estudiaron las propiedades estructurales, electrónicas y energéticas de estos sistemas. Los resultados indican que la adsorción de las moléculas  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  en el heterofullereno  $\text{C}_{59}\text{Co}$  es del tipo física con energías de adsorción de -0.51 y -0.41 eV, mientras que la energía de adsorción para el  $\text{N}_2\text{O}$  es de -0.88 eV, lo que se traduce en una quimisorción.

<b>Agradecimientos</b>	<b>IV</b>
<b>Resumen</b>	<b>VI</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>IX</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>XI</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b>	<b>XII</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes</b>	<b>4</b>
2.1. Generalidades del Fullerenos C <sub>60</sub> . . . . .	4
2.2. Gases de Efecto Invernadero . . . . .	5
2.3. Dopaje con Metales de Transición y Adsorción . . . . .	7
<b>3. Marco Teórico</b>	<b>10</b>
3.1. Ecuación de Schrödinger . . . . .	10
3.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	11
3.1.2. Aproximación de Electrones Independientes . . . . .	12
3.2. Método Variacional . . . . .	15
3.3. Teoría de los Funcionales de la Densidad . . . . .	16
3.3.1. Densidad Electrónica . . . . .	16
3.3.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	17
3.3.3. Método de Kohn-Sham . . . . .	18
3.3.4. Gaussian 09 . . . . .	21
3.3.5. Funcional PBE . . . . .	21
3.3.6. Conjunto de Bases 6-311G(d,p) . . . . .	21
3.3.7. Corrección de Dispersión D3 . . . . .	24
3.4. Reactividad Química en DFT . . . . .	24
3.4.1. Propiedades Globales . . . . .	24
3.4.2. Propiedades Locales . . . . .	26
<b>4. Hipótesis y Objetivos</b>	<b>30</b>
4.1. Hipótesis . . . . .	30
4.2. Objetivo General . . . . .	30
4.3. Objetivos Particulares . . . . .	30

---

<b>5. Método Computacional</b>	<b>31</b>
<b>6. Resultados y Discusión</b>	<b>43</b>
6.1. Sistema $C_{59}Co-CO_2$ . . . . .	43
6.1.1. Propiedades Estructurales . . . . .	43
6.1.2. Propiedades Electrónicas y Energéticas . . . . .	44
6.2. Sistema $C_{59}Co-CH_4$ . . . . .	50
6.2.1. Propiedades Estructurales . . . . .	50
6.2.2. Propiedades Electrónicas y Energéticas . . . . .	51
6.3. Sistema $C_{59}Co-N_2O$ . . . . .	56
6.3.1. Propiedades Estructurales . . . . .	56
6.3.2. Propiedades Electrónicas y Energéticas . . . . .	57
<b>7. Conclusión</b>	<b>62</b>
<b>Anexo A</b>	<b>63</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>65</b>

## LISTA DE FIGURAS

1.1. Fullerenos $C_{60}$ . . . . .	1
2.1. Alótropos del carbono. . . . .	4
2.2. Formas de dopar al fullereno $C_{60}$ . . . . .	7
5.1. Estructuras optimizadas de las moléculas $CO_2$ , $CH_4$ , $N_2O$ , $C_{60}$ y $C_{59}Co$ . . . . .	37
5.2. MESP (izquierda) y análisis NBO (derecha) para el $CO_2$ , $CH_4$ y $N_2O$ . . . . .	38
5.3. MESP (izquierda) y análisis NBO (derecha) para el $C_{60}$ y $C_{59}Co$ . . . . .	39
5.4. Funciones condensadas de Fukui $f^+$ (izquierda) y $f^-$ (derecha) para el $CO_2$ , $CH_4$ , $N_2O$ y $C_{59}Co$ . . . . .	40
5.5. FMO para el $CO_2$ , $CH_4$ y $N_2O$ . . . . .	41
5.6. FMO para el $C_{60}$ y $C_{59}Co$ . . . . .	42
6.1. Estructura optimizada del sistema $C_{59}Co-CO_2$ II M2. . . . .	45
6.2. Análisis NBO y MESP del sistema $C_{59}Co-CO_2$ II M2. . . . .	48
6.3. FMO del sistema $C_{59}Co-CO_2$ II M2. . . . .	49
6.4. Estructura optimizada del sistema $C_{59}Co-CH_4$ I M2. . . . .	51
6.5. Análisis NBO y MESP del sistema $C_{59}Co-CH_4$ I M2. . . . .	54
6.6. FMO del sistema $C_{59}Co-CH_4$ I M2. . . . .	55
6.7. Estructura optimizada del sistema $C_{59}Co-N_2O$ III M2. . . . .	57
6.8. Análisis NBO y MESP del sistema $C_{59}Co-N_2O$ III M2. . . . .	60
6.9. FMO del sistema $C_{59}Co-N_2O$ III M2. . . . .	61
7.1. Arreglos atómicos para el sistema $C_{59}Co-CO_2$ . . . . .	63
7.2. Arreglos atómicos para el sistema $C_{59}Co-CH_4$ . . . . .	63
7.3. Arreglos atómicos para el sistema $C_{59}Co-N_2O$ . . . . .	64

## LISTA DE TABLAS

3.1. Estados de espín más bajos posibles para las moléculas. . . . .	14
3.2. Tipos de conjuntos de bases disponibles en Gaussian 09. . . . .	23
5.1. Energía electrónica, energía electrónica corregida con la ZPE y multipli- cidad para el CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O, C <sub>60</sub> y C <sub>59</sub> Co con carga 0, +1 y -1. . . . .	31
5.2. Longitudes y ángulos de enlace teóricos y experimentales para el CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O y C <sub>60</sub> . . . . .	32
5.3. Longitudes y ángulos de enlace teóricos para el C <sub>59</sub> Co. . . . .	32
5.4. Primeros potenciales de ionización y afinidades electrónicas adiabáticos teóricos y experimentales para el CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O y C <sub>60</sub> . . . . .	33
5.5. Primer potencial de ionización y afinidad electrónica vertical teórico pa- ra el C <sub>59</sub> Co. . . . .	34
5.6. Índices de reactividad globales para el CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O y C <sub>59</sub> Co. . . . .	34
5.7. Energía de los orbitales moleculares frontera y su brecha energética para el CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O, C <sub>60</sub> y C <sub>59</sub> Co. . . . .	36
6.1. Energía electrónica, energía electrónica corregida con la ZPE y multipli- cidad para los diferentes arreglos atómicos del sistema C <sub>59</sub> Co-CO <sub>2</sub> . . . . .	43
6.2. Longitudes y ángulos de enlace teóricos para el sistema C <sub>59</sub> Co-CO <sub>2</sub> II M2. . . . .	44
6.3. Análisis NBO para el sistema C <sub>59</sub> Co-CO <sub>2</sub> II M2. . . . .	44
6.4. Energía de los orbitales moleculares frontera y su brecha energética para el sistema C <sub>59</sub> Co-CO <sub>2</sub> II M2. . . . .	45
6.5. Carga, multiplicidad, energía electrónica y energía electrónica corregi- da con la ZPE para los aniones del sistema C <sub>59</sub> Co-CO <sub>2</sub> II M2. . . . .	46
6.6. Índices de reactividad globales para el sistema C <sub>59</sub> Co-CO <sub>2</sub> II M2. . . . .	46
6.7. Energía electrónica, energía electrónica corregida con la ZPE y multipli- cidad para el sistema C <sub>59</sub> Co-CH <sub>4</sub> . . . . .	50
6.8. Longitudes y ángulos de enlace teóricos para el sistema C <sub>59</sub> Co-CH <sub>4</sub> I M2. . . . .	50
6.9. Análisis NBO para el sistema C <sub>59</sub> Co-CH <sub>4</sub> I M2. . . . .	51
6.10. Energía de los orbitales moleculares frontera y su brecha energética para el sistema C <sub>59</sub> Co-CH <sub>4</sub> I M2. . . . .	52
6.11. Carga, multiplicidad, energía electrónica y energía electrónica corregi- da con la ZPE para los aniones del sistema C <sub>59</sub> Co-CH <sub>4</sub> I M2. . . . .	52
6.12. Índices de reactividad globales para el sistema C <sub>59</sub> Co-CH <sub>4</sub> I M2. . . . .	52
6.13. Energía electrónica, energía electrónica corregida con la ZPE y multipli- cidad para los diferentes arreglos atómicos del sistema C <sub>59</sub> Co-N <sub>2</sub> O. . . . .	56
6.14. Longitudes y ángulos de enlace teóricos para el sistema C <sub>59</sub> Co-CO <sub>2</sub> III M2. . . . .	56

---

6.15. Análisis NBO para el sistema $C_{59}Co-N_2O$ III M2. . . . .	58
6.16. Energía de los orbitales moleculares frontera y su brecha energética para el sistema $C_{59}Co-N_2O$ III M2. . . . .	58
6.17. Carga, multiplicidad, energía electrónica y energía electrónica corregida con la ZPE para los aniones del sistema $C_{59}Co-N_2O$ III M2. . . . .	58
6.18. Índices de reactividad globales para el sistema $C_{59}Co-N_2O$ III M2. . . . .	58

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>BOA</b>	Aproximación de Born-Oppenheimer ( <i>Born–Oppenheimer Approximation</i> )
<b>DFT</b>	Teoría de los Funcionales de la Densidad ( <i>Density Functional Theory</i> )
<b>D3</b>	Corrección de Dispersión de Grimme D3
<b>FMO</b>	Orbitales Moleculares Frontera ( <i>Frontier Molecular Orbital</i> )
<b>GEI</b>	Gases de Efecto Invernadero
<b>GGA</b>	Aproximación de Gradiente Generalizado ( <i>Generalized Gradient Approximation</i> )
<b>GS</b>	Estado Fundamental ( <i>Ground State</i> )
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>HK</b>	Hohenberg–Kohn
<b>HOMO</b>	Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía ( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
<b>IUPAC</b>	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada ( <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
<b>KS</b>	Kohn–Sham
<b>LUMO</b>	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
<b>MESP</b>	Mapeo del Potencial Electroestático Molecular ( <i>Mapping Molecular Electrostatic Potential</i> )
<b>NBO</b>	Orbital Natural de Enlace ( <i>Natural Bond Orbital</i> )
<b>PBE</b>	Funcional XC GGA no Empírico de Perdew-Burke- Ernzerhof
<b>SD</b>	Determinante de Slater ( <i>Slater Determinant</i> )
<b>TM</b>	Metal de Transición ( <i>Transition Metal</i> )
<b>XC</b>	Intercambio-Correlación ( <i>Exchange-Correlation</i> )

Los fullerenos  $C_n$  son una forma alotrópica del carbono, son moléculas esféricas huecas que presentan una estructura de jaula cerrada a base de poliedros formados por pentágonos y hexágonos de átomos de carbono unidos entre sí. Desde que se descubrió la forma más abundante y estable de los fullerenos existentes, el fullereno  $C_{60}$ , se ha impulsado una serie de investigaciones sobre su funcionalización y dopado, lo que ha dado origen a posibles aplicaciones en campos como la Ciencias Exactas, Biológicas y de la Salud e Ingeniería. Por ejemplo, en el diseño de semiconductores, transporte de fármacos, adsorción y almacenamiento de gases (1–6).

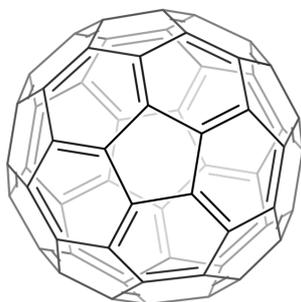


Figura 1.1. Fullereno  $C_{60}$ .

Algunas propiedades del fullereno  $C_{60}$  que lo convierten en un buen candidato para la adsorción de gases es que puede sintetizarse con una superficie altamente defectuosa, tiene una gran estabilidad química y térmica, propiedades mecánicas únicas y alta electronegatividad y afinidad electrónica. Estudios teóricos recientes utilizando métodos basados en la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) sugieren que dopar fullerenos por sustitución con metales de transición, mejora significativamente sus capacidades para adsorber moléculas en comparación con los fullerenos puros. De manera general, los fullerenos dopados con metales de transición (TM) más estudiados son los dopados con hierro (Fe) y níquel (Ni). Estos metales dopantes pertenecen a un grupo, junto con el cobalto (Co), denominado triada del hierro. Los fullerenos dopados con Co se han explorado muy poco (1, 2, 7–9).

La DFT es una herramienta muy útil para el estudio de la estructura electrónica y las propiedades de la materia a nivel atómico y molecular. La versatilidad de esta teoría se debe a la generalidad de sus conceptos fundamentales, la flexibilidad que se tiene

para implementarlos y a su fundamento teórico riguroso. El número de estudios a nivel DFT crece rápidamente ya que métodos basados en esta teoría permiten calcular propiedades termodinámicas, cinéticas y estructurales con una precisión comparable a la de los métodos *ab initio*, pero con un esfuerzo computacional mucho menor (10, 11).

En los últimos años la comunidad científica se ha visto forzada a redoblar esfuerzos con la finalidad de mitigar los efectos que trae consigo el cambio climático causado por los gases de efecto invernadero (GEI), tales como el deshielo de los glaciares, inundaciones de zonas costeras, huracanes devastadores, desertificación, migración de especies, escasez de alimentos, propagación de enfermedades y pandemias (12–14).

En el presente trabajo de investigación se estudia la adsorción de los gases que más contribuyen al efecto invernadero,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , en fullerenos  $\text{C}_{60}$  dopados con un átomo de Co. Este estudio surge del interés de buscar materiales novedosos para la captura de gases de efecto invernadero, esto con la finalidad de contribuir a la lucha contra el cambio climático. En el ámbito académico la finalidad de esta tesis es generar nuevo conocimiento puesto que en la literatura se carece de artículos donde se estudie la adsorción de moléculas en fullerenos  $\text{C}_{60}$  dopados con Co, así mismo se busca elucidar las propiedades estructurales, energéticas y electrónicas de estos sistemas. Además, este trabajo puede servir como referencia para nuevas propuestas de nanomateriales basados en carbono y cobalto. Para llevar acabo esta investigación, se realizaron cálculos de estructura electrónica utilizando un método basado en DFT, se empleó el funcional de intercambio-correlación PBE con el conjunto de bases 6-311G(d,p) y la corrección de dispersión D3, en el software Gaussian 09. El funcional PBE no requiere de mucho esfuerzo computacional debido a su simplicidad, mientras que el conjunto de bases 6-311G(d,p) es lo suficientemente grande y práctico para este tipo de sistemas.

En el capítulo 2 se presenta información relevante sobre el fullereno  $\text{C}_{60}$ , sus principales características y posibles aplicaciones. Se comenta sobre la problemática del calentamiento global, sus causas y consecuencias. Se describen los tipos de dopaje y el fenómeno de la adsorción. Además, se mencionan algunos artículos relacionados con la adsorción de moléculas en heterofullerenos  $\text{C}_{59}\text{TM}$  con la finalidad de escoger un método computacional adecuado.

En el capítulo 3 se describe el fundamento teórico necesario que da sustento a este trabajo. Se plantean los principales conceptos de la Química Teórica y Computacional. Se parte de la ecuación de Schrödinger, mediante la aproximación de Born-Oppenheimer surgen los problemas de estructura electrónica, mientras que de la aproximación de electrones independientes surgen los espín-orbitales y la función de onda definida como un determinante de Slater. Esta última aproximación es la base del método de Hartree-Fock, sin embargo, al no ser este método utilizado en la presente investigación se decide omitirlo. Se presentan los teoremas de Hohenberg y Kohn y el método de Kohn y Sham que fundamentan la DFT moderna. Se comenta sobre el software Gaussian 09, el funcional PBE, el conjunto de bases 6-311G(d,p) y la corrección D3. Finalmente se definen conceptos básicos de reactividad química en el marco de la DFT como lo son los índices de reactividad globales (afinidad electrónica, primera energía de ionización, potencial químico, electronegatividad, dureza, blandura y electrofilicidad) y locales (funciones de Fukui condensadas).

En el capítulo 4 se presenta la hipótesis y los objetivos de este trabajo.

En el capítulo 5 se describe el método computacional empleado para estudiar la adsorción de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en heterofullerenos  $\text{C}_{59}\text{Co}$ . Se hace un análisis comparativo de las propiedades estructurales, energéticas y electrónicas de las moléculas  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{60}$  obtenidas a nivel de teoría PBE-D3/6-311G(d,p) con las reportadas en la literatura con la finalidad de validar el método. Algunas de estas propiedades se obtuvieron mediante las definiciones previas de reactividad química dadas en el capítulo 3, así como también de otros parámetros como la energía de formación, la brecha energética HOMO-LUMO, análisis NBO y MESP.

En el capítulo 6 se presentan los resultados obtenidos en esta investigación. Se elucidan y discuten las propiedades estructurales, energéticas y electrónicas de los sistemas  $\text{C}_{59}\text{Co-CO}_2$ ,  $-\text{CH}_4$  y  $-\text{N}_2\text{O}$ . Se hace uso de la energía de adsorción para determinar el tipo de interacción (física o química). También se mencionan artículos relacionados con la adsorción de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en diversos sistemas con la finalidad de hacer un análisis comparativo.

En el capítulo 7 se mencionan las principales conclusiones y sugerencias para investigaciones posteriores.

Finalmente en el Anexo A se encuentran las estructuras de los sistemas  $\text{C}_{59}\text{Co-CO}_2$ ,  $-\text{CH}_4$  y  $-\text{N}_2\text{O}$  utilizadas en esta tesis.

## 2.1. Generalidades del Fullerenos $C_{60}$

El carbono es un elemento químico con número atómico 6 y masa atómica de 12.01 uma. Es un no metal tetravalente con configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$ . El carbono puede adoptar tres tipos de hibridación de orbitales atómicos:  $sp^3$ ,  $sp^2$  y  $sp$ , que dan lugar a seis formas alotrópicas: grafito, diamante, carbino, fullerenos, nanotubos y grafeno. Los fullerenos, a diferencia de las cinco estructuras restantes mencionadas anteriormente, son moléculas esféricas huecas (1, 15–17).

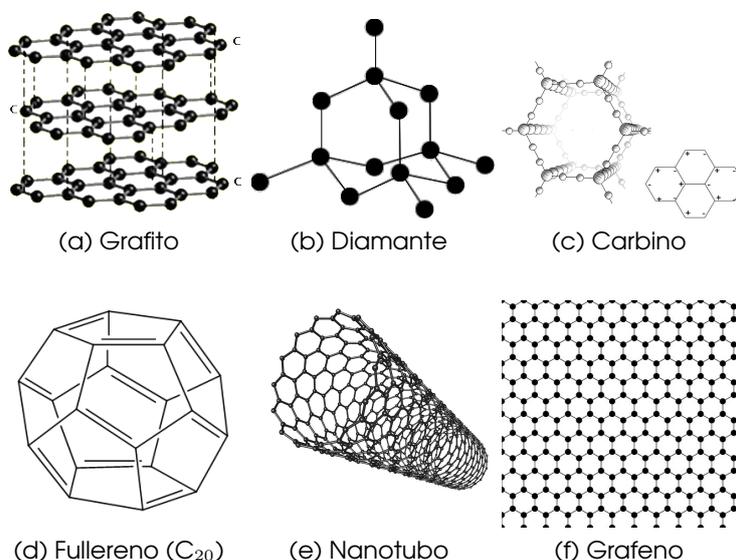


Figura 2.1. Alótropos del carbono.

Los fullerenos  $C_n$  son los únicos sólidos moleculares que se derivan del carbono. Hoy en día es posible encontrar una gran diversidad de fullerenos reportados en la literatura, en su estructura pueden contener desde 20 hasta 980 átomos de carbono. Otro tipo de fullerenos de interés tecnológico son los formados de otros elementos como los de boro y nitrógeno (BN), por ejemplo, el fullereno  $B_{36}N_{36}$ , así como también los fullerenos decorados y dopados (endohedrales, exohedrales y heterofullerenos). La hibridación que presenta el carbono en los fullerenos  $C_n$  está entre  $sp^3$  y  $sp^2$ , particularmente para el fullereno  $C_{60}$  (o buckminsterfullereno) la hibridación que se presenta

es  $sp^{2.28}$  (1, 2, 15, 17).

En 1985, los científicos Richard Smalley, Robert Curl, James Heath, Sean O'Brien y Harold Kroto sintetizaron la primera molécula de fullereno conocida, el fullereno  $C_{60}$ , en la Universidad Rice. En el experimento, una superficie de grafito sólido se vaporizó mediante la irradiación con un láser bajo un flujo de helio gaseoso. Debido a la colisión con los átomos de helio, los átomos e iones libres se enfriaron y se formaron cúmulos que contenían varios átomos de carbono. Los cúmulos se examinaron en un espectrómetro de masas y se descubrió que la mayoría tenían 60 átomos de carbono. Existen varios métodos para la producción de fullerenos  $C_{60}$ , algunos de ellos son: método de arco eléctrico, método de calentamiento por arco, método de ablación por láser y por pirólisis de hidrocarburos. Posteriormente se descubrió que estos fullerenos existen de forma natural en el polvo interestelar, así como en formaciones geológicas de la Tierra (por ejemplo, Shunga en Rusia, Nueva Zelanda y Sudbury en Canadá), aunque solo en el rango de las partes por millón (ppm) (1, 2, 18).

El fullereno  $C_{60}$  (ver Figura 1.1) es una molécula que exhibe una geometría de icosaedro truncado y que consta de 60 átomos de carbono equivalentes los cuales forman 12 pentágonos y 20 hexágonos. Una de las propiedades más importantes de esta molécula es su alta simetría, presenta 120 diferentes operaciones de simetría. Hay dos tipos de enlace en este fullereno, los enlaces simples C–C entre un hexágono y un pentágono con una longitud de  $1.45 \pm 0.015 \text{ \AA}$  y los dobles enlaces C=C entre dos hexágonos con una longitud de  $1.40 \pm 0.015 \text{ \AA}$ . Ésta molécula tiene un diámetro de aproximadamente  $7.0 \text{ \AA}$ . El ángulo entre dos enlaces  $\sigma$  es de  $106.0^\circ$  y el ángulo entre un enlace  $\sigma$  y un enlace  $\pi$  es de  $101.64^\circ$  (1, 2, 18–20).

Algunas de las propiedades más importantes que tienen los fullerenos  $C_{60}$  son las siguientes (1, 2, 21–25):

- Son muy electronegativos y forma fácilmente compuestos con átomos donadores de electrones. Es un reactivo electrófilo.
- No son solubles en agua. Son solubles en algunos disolventes orgánicos aromáticos como el tetrahidrofurano y el tolueno.
- Es el fullereno más estable de todos los existentes. A temperatura ambiente es un polvo amarillo con una densidad de  $1.65 \text{ g/cm}^3$  y adopta una estructura cristalina cúbica centrada en la cara (FCC).
- No es tóxico para el humano, esto depende de la cantidad suministrada y de la pureza.

El fullereno  $C_{60}$ , por su singular geometría esférica y propiedades electrónicas y mecánicas, han sido objeto de intensa investigación desde su descubrimiento y es un excelente candidato para aplicaciones en el transporte de fármacos (3), actividad antimicrobiana (26), dermatología y cosmetología (27), tratamiento de enfermedades (28), celdas solares (29), biosensores (30), catalizadores (31), semiconductores (4), óptica no lineal (32), adsorción y almacenamiento de gases (5, 6), etc.

## 2.2. Gases de Efecto Invernadero

El término "efecto invernadero" describe el calentamiento de la Tierra que se produce por la captura de energía en ciertos gases que se encuentran en la atmósfera

a los cuales se les denomina gases de efecto invernadero (GEI). La radiación solar de menor longitud de onda atraviesa la atmósfera terrestre y es absorbida por la superficie de la Tierra provocando su calentamiento, a medida que la superficie de la Tierra se enfría emite radiación infrarroja (IR), parte de la cual es absorbida por los GEI de la atmósfera y se irradia de nuevo a la superficie terrestre dando lugar a un calentamiento adicional (33, 34).

Hay esencialmente tres características que determinan si un gas contribuye o no al efecto invernadero (35):

- La capacidad del gas para absorber radiación IR. Un gas adsorbe radiación IR en bandas de energía específicas dependiendo de sus propiedades fisicoquímicas, pero además, existe competencia por absorber radiación entre los gases. Si los gases presentes en la atmósfera absorben la mayor parte de la radiación en una banda específica, emitir un gas que también absorba en la misma banda no tendrá una contribución significativa al efecto invernadero.
- Tiempo de vida del gas en la atmósfera. Es un parámetro que define cuánto tiempo estará presente un gas una vez que ingrese a la atmósfera. Si un gas persiste mucho tiempo en la atmósfera puede agravar los efectos del calentamiento global.
- La concentración del gas en la atmósfera. Si un gas no está presente en concentraciones lo suficientemente altas a pesar de que tenga una gran capacidad para absorber radiación IR o tenga un tiempo de vida alto, entonces no es un gas de efecto invernadero importante.

Los GEI que se emiten a la atmósfera provienen tanto de actividades naturales como de antropogénicas, cabe mencionar que el efecto invernadero es un fenómeno natural importante para la vida en el planeta, si no existiera se tendría aproximadamente  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$  como temperatura global. El efecto invernadero es necesario, sin embargo, las actividades humanas han provocado el aumento de la concentración de estos gases en la atmósfera en el transcurso del siglo XX lo que ha generado problemas medioambientales. Los GEI, de manera general, están constituidos por tres o más átomos y representan el 1 % de la composición atmosférica, los más importantes son (12–14, 35–37):

- Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ): corresponde al 70% de los GEI emitidos; se produce por la combustión de petróleo, gas natural, carbón y otros agentes fósiles.
- Metano ( $\text{CH}_4$ ): corresponde al 20% de los GEI emitidos; se produce por la quema de biomasa, la descomposición de desechos orgánicos, los pantanos lo emiten de forma natural, la ganadería y la agricultura.
- Óxidos de nitrógeno ( $\text{N}_x\text{O}_y$ ): especialmente el  $\text{N}_2\text{O}$  corresponde al 7 % de los GEI emitidos; se produce en los procesos industriales y la quema de biomasa.
- Clorofluorocarburos (CFC): corresponden al 1 % de los GEI emitidos; son gases utilizados en los sistemas de climatización, productos aislantes y gas para aerosoles, no se producen de forma natural, han sido desarrollados por el hombre con fines industriales.
- Ozono ( $\text{O}_3$ ): es un producto de reacciones fotoquímicas que se llevan acabo en la atmósfera, su abundancia está controlada principalmente por las emisiones de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_x\text{O}_y$  y los compuestos orgánicos volátiles (COV).

En los últimos años la comunidad científica ha redoblado esfuerzos con la finalidad de mitigar los problemas ambientales que trae consigo el cambio climático causado por los gases de efecto invernadero (GEI) tales como el deshielo de los glaciares, inundaciones de zonas costeras, huracanes devastadores, desertificación de zonas fértiles, migración de especies, escasez de alimentos y propagación de enfermedades y pandemias (14, 38, 39).

### 2.3. Dopaje con Metales de Transición y Adsorción

Uno de los métodos más comunes para modificar y adaptar las propiedades electrónicas, ópticas y conductoras de los fullerenos de forma controlada es doparlos. En principio, un fullereno  $C_{60}$  puede doparse de tres maneras (40–44):

- Dopaje exohedral (dopando desde el exterior, se genera un exofullereno).
- Dopaje por sustitución (cambiando la estructura molecular, se genera un heterofullereno). Este método consiste en la sustitución de un átomo de carbono por un átomo diferente. Los átomos de boro o nitrógeno son los más utilizados para realizar este tipo de dopaje. La nomenclatura utilizada es, por ejemplo,  $C_{58}B_2$  para dos átomos de B que sustituyen dos átomos de C en un fullereno  $C_{60}$ . Como cada átomo de carbono en este fullereno es equivalente, no importa la posición en la que se realice el dopaje siempre y cuando se dope con un solo átomo.
- Dopaje endohedral (dopando desde el interior, se genera un endofullereno).

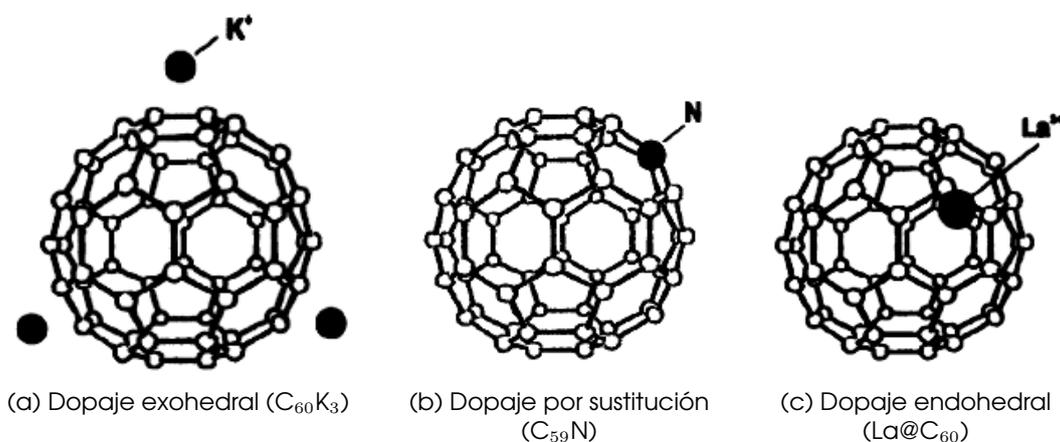


Figura 2.2. Formas de dopar al fullereno  $C_{60}$ .

Algunos estudios teóricos muestran que dopar fullerenos con TM modifica las propiedades del sistema original, debido a la inclusión de electrones d, exhibiendo propiedades de interés tecnológico, por ejemplo, la adsorción de diversos tipos de moléculas (42, 45–48).

Según la IUPAC un TM es un elemento cuyo átomo tiene una subcapa d incompleta, o que puede dar lugar a cationes con una subcapa d incompleta. Los TM se encuentran en el bloque d, grupo 3 al 12 y periodo 4 al 7 de la tabla periódica. Algunas propiedades de los TM son (49–51):

- Forman compuestos en una amplia gama de estados de oxidación y una extensa serie de complejos, muchos de los cuales son muy coloreados y paramagnéticos debido a que tienen subcapas parcialmente ocupadas.

- Son menos reductores que los elementos del bloque s. Estos metales y sus compuestos, son catalizadores eficaces tanto en procesos industriales como biológicos. Esta propiedad se debe a que son capaces de coordinar y potenciar la reactividad de pequeñas moléculas como  $H_2$ ,  $CO$ ,  $C_2H_2$  y  $O_2$ , y de romper enlaces C-H, Si-H, H-H y C-X (X = Cl, Br o I).

El Co es un metal gris, dúctil, frágil y magnético del grupo 9 y periodo 4, con propiedades similares a las del Fe y Ni. Los productos químicos representan alrededor del 45 % de la demanda total de cobalto en el mundo. Algunas de las diversas aplicaciones son en adhesivos, componentes electrónicos, suplementos alimenticios, baterías, catalizadores, productos farmacéuticos y pigmentos (52, 53).

Por otro lado, la adsorción es la adhesión de partículas en una superficie. Consiste esencialmente en la atracción de moléculas de adsorbato (un componente gaseoso o líquido) hacia una superficie adsorbente (o sustrato, un sólido poroso). El proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción. La adsorción se distingue de la absorción en que esta última implica la acumulación de la sustancia absorbida en todo el volumen del absorbente, no solamente en su superficie. La adsorción es casi siempre un proceso exotérmico. En general, se identifican dos tipos de adsorción (54–57):

- Adsorción física (fisorción). En la fisorción existe una interacción de Van der Waals entre el adsorbato y el sustrato. Las interacciones de Van der Waals tienen un gran alcance pero son débiles. La entalpía de fisorción se sitúa alrededor de los  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Este pequeño cambio de entalpía es insuficiente para provocar la ruptura del enlace, por lo que una molécula fisorbida conserva su identidad, aunque pueda estar distorsionada por la presencia de la superficie. Las características más importantes son:
  - Baja energía de adsorción.
  - Es un proceso no específico.
  - Se produce en monocapa o multicapas.
  - No hay disociación de las especies adsorbidas.
  - Es un proceso rápido, no activado y reversible.
  - No hay transferencia de electrones aunque puede producirse la polarización del sorbato.
  - Solo es significativo a temperaturas relativamente bajas.
- Adsorción química (quimisorción). En la quimisorción, las moléculas o átomos se adhieren a la superficie formando un enlace químico (normalmente covalente), y tienden a encontrar sitios que maximicen su número de coordinación con el sustrato. La entalpía de quimisorción es mucho mayor que la de la fisorción, los valores típicos son del orden de  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$ , por lo que es posible la ruptura y formación de enlaces. Esto implica que la molécula quimisorbida puede que no mantenga su estructura electrónica original. La distancia entre la superficie y el átomo de adsorbato más cercano es también típicamente más corta para la quimisorción que para la fisorción. Las características más importantes son:
  - Alta energía de adsorción.
  - Es un proceso altamente específico.
  - Se produce solo en monocapa.

- Puede haber disociación de las especies adsorbidas.
- Es un proceso activado, lento e irreversible.
- Hay transferencia de electrones lo que provoca la formación de enlaces entre el sorbato y la superficie.
- Es posible en una amplia gama de temperaturas.

Estudios en Química Teórica y Computacional sugieren que los fullerenos  $C_{60}$  dopados por sustitución con metales de transición adsorben mejor otras moléculas en comparación con los fullerenos prístinos. En la mayoría de estos estudios, los cálculos de estructura electrónica se realizaron utilizando métodos basados en DFT en el software Gaussian 09. Se utilizaron los funcionales B3LYP,  $\omega$ b97xd y PBE, junto con los conjuntos de bases 6-31G(d,p) y 6-311G(d,p), además se incluyó la versión D3 de la dispersión de Grimme.

Algunos estudios relacionados con la adsorción en heterofullerenos  $C_{59}TM$  son:

- Iskender (9) estudió la adsorción de fluoroquinolonas en fullerenos  $C_{60}$  dopados con Fe y Zn, utilizando DFT a nivel de teoría B3LYP/6-311G(d,p) junto con la dispersión de Grimme D3 en Gaussian 09.
- Abraham (58) estudió la adsorción de haluros de cianógeno (X-CN; X = F, Cl, Br) en fullerenos  $C_{60}$  dopados con Fe y Mn, en el Paquete de simulación Ab-initio de Viena (VASP) utilizando el funcional PBE.
- Rad et al. (59) estudiaron la adsorción de dopamina en fullerenos  $C_{60}$  dopados con Ni y Ti, utilizando DFT a nivel de teoría  $\omega$ B97XD/6-311G(d,p) en Gaussian 09.

### 3.1. Ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger es la ecuación fundamental de la Mecánica Cuántica. La forma más general de esta ecuación es la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.1)$$

donde  $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r})$  es el operador Hamiltoniano,  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  es la función de onda,  $i$  es la unidad imaginaria y  $\hbar$  es la constante de Planck reducida. La función de onda da una descripción mecánico-cuántica completa de cualquier sistema y depende del tiempo  $t$  y de la posición de una partícula  $\mathbf{r}$ .

Muchas de las aplicaciones de la Mecánica Cuántica en Química no utilizan la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, especialmente cuando el sistema no experimenta perturbaciones externas que dependan del tiempo, por lo que se puede escribir la función de onda como el producto de dos funciones, una que dependa del tiempo y otra que dependa de la posición

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Theta(t) \Phi(\mathbf{r}) = \exp\left[-\frac{i\mathcal{E}t}{\hbar}\right] \Phi(\mathbf{r}). \quad (3.2)$$

La ecuación (3.2) permite reescribir la ecuación (3.1) como

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}) = \mathcal{E} \Phi(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

donde  $\mathcal{E}$  es la energía total del sistema. A la ecuación (3.3) se le conoce como la ecuación Schrödinger independiente del tiempo.

Frecuentemente, los sistemas de interés químico son sistemas moleculares, es decir, sistemas que constan de muchos núcleos y electrones. El operador Hamiltoniano para  $N$  electrones y  $M$  núcleos en unidades atómicas Hartree es

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = & - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I^M \frac{\nabla_I^2}{2m_I} \\ & - \sum_i^N \sum_I^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_I^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \end{aligned} \quad (3.4)$$

donde el primer término es el operador de energía cinética de los electrones, el segundo término es el operador de energía cinética de los núcleos, los tres últimos términos son los operadores de energía potencial y representan la atracción coulombica entre un electrón  $i$  y un núcleo  $I$ , la repulsión coulombica entre los electrones  $i$  y  $j$  y entre los núcleos  $I$  y  $J$ , respectivamente.  $m_I$  es el cociente entre la masa del núcleo  $I$  y la masa de un electrón,  $Z_I$  es el número atómico del núcleo  $I$ , los operadores laplacianos  $\nabla_i^2$  y  $\nabla_I^2$  implican diferenciación con respecto a las coordenadas espaciales del  $i$ -ésimo electrón y el  $I$ -ésimo núcleo,  $\mathbf{r}_i$  representa la posición del electrón  $i$  y  $\mathbf{R}_I$  la posición del núcleo  $I$ , ambas posiciones están dadas en tres coordenadas espaciales.

La ecuación de Schrödinger para este sistema molecular es

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E \Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (3.5)$$

$$(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = (\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N)$$

donde  $\sigma_i$  representa la coordenada de espín del electrón  $i$  (60, 61).

### 3.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Aunque el operador Hamiltoniano de una molécula es fácil de determinar, la ecuación de Schrödinger resultante es imposible de resolver. Una aproximación que se puede hacer es considerar que el movimiento de los núcleos es lento comparado con el movimiento de los electrones debido a las grandes diferencias de masa. Como consecuencia de esta gran diferencia de movimiento, los electrones son capaces de ajustarse instantáneamente a cualquier cambio de la posición de los núcleos. Esta aproximación se denomina Aproximación de Born-Oppenheimer (BOA) (61–63, 65, 87). Los problemas de estructura electrónica surgen de la BOA. La estructura electrónica es el estado de movimiento de los electrones en un campo electrostático creado por núcleos estacionarios. La BOA elimina el operador de energía cinética de los núcleos y separa el movimiento electrónico y el nuclear. El operador Hamiltoniano resultante de esta aproximación, también llamado Hamiltoniano electrónico, se escribe como

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i^N V_{Ne}(\mathbf{r}_i) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.6)$$

$$V_{Ne}(\mathbf{r}_i) = - \sum_I^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$$

donde  $V_{Ne}(\mathbf{r}_i)$  es el potencial externo que actúa sobre el electrón  $i$  debido a las cargas presentes en los núcleos  $Z_I$ .

Reescribiendo la ecuación (3.5) se obtiene

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = E \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (3.7)$$

donde  $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  es la función de onda electrónica y  $E$  es la energía electrónica.

Bajo la BOA la energía total del sistema se calcula como la suma de la energía electrónica y un término constante derivado de la repulsión coulombica nuclear

$$\mathcal{E} = E + \sum_I^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (3.8)$$

A la ecuación (3.7) se le conoce como la ecuación fundamental de la teoría de estructura electrónica. La función  $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  describe el movimiento de los electrones y explícitamente depende de sus coordenadas espaciales y de espín así como también depende paramétricamente de las coordenadas espaciales de los núcleos  $\psi = \psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\})$ , al igual que la energía electrónica  $E = E(\{\mathbf{R}_I\})$ .

Por dependencia paramétrica se entiende que,  $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  será diferente para distintos arreglos de los núcleos, es decir, la ecuación (3.7) se resuelve para los electrones en un potencial electrostático fijo que surge de los núcleos en esa disposición particular, los núcleos pueden adoptar distintas disposiciones y se obtendrán diferentes  $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ . Lo mismo ocurre con  $E$ .

La función de onda electrónica debe cumplir con ciertas propiedades matemáticas, por ejemplo, debe ser univaluada, tanto  $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  como sus derivadas espaciales deben ser continuas, debe ser una función de cuadrado integrable y por lo tanto normalizable

$$\int \cdots \int |\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N = 1, \quad (3.9)$$

debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de las coordenadas  $\mathbf{x}$  (tanto las espaciales como las de espín) para dos electrones cualesquiera

$$\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (3.10)$$

y debe cumplir con las condiciones a la frontera del sistema. Una función que cumple con estas propiedades se dice que es aceptable.

Si  $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  está normalizada, la interpretación física de  $|\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N$  es la probabilidad de encontrar los electrones 1, 2, ..., N simultáneamente en los elementos de volumen  $d\mathbf{x}_1, d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_N$ . La propiedad de antisimetría es la generalización del principio de exclusión de Pauli, el cual establece que no hay dos electrones que puedan ocupar el mismo estado electrónico.

### 3.1.2. Aproximación de Electrones Independientes

Considere un sistema molecular que contiene M núcleos y N electrones que no interactúan tal que su Hamiltoniano electrónico tiene la forma (61, 62, 66, 67)

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i^N \hat{h}(\mathbf{r}_i) \quad (3.11)$$

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{Ne}(\mathbf{r}_i) \quad (3.12)$$

donde  $\hat{h}(\mathbf{r}_i)$  es llamado Hamiltoniano monoelectrónico y describe solo la energía cinética y potencial del electrón  $i$ .

El operador  $\hat{h}(\mathbf{r}_i)$  tendrá un conjunto de funciones propias que se pueden tomar como un conjunto de espín-orbitales  $\{\chi_k(\mathbf{x}_i)\}$

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i)\chi_k(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_k\chi_k(\mathbf{x}_i). \quad (3.13)$$

La ecuación de Schrödinger dentro de la aproximación de electrones independientes es

$$\sum_i^N \hat{h}(\mathbf{r}_i) \theta(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \mathcal{E} \theta(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (3.14)$$

$$\theta(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{x}_N) \quad (3.15)$$

$$\mathcal{E} = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \cdots + \varepsilon_k \quad (3.16)$$

donde la función de onda  $\theta(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  se denomina producto de Hartree y  $\{\varepsilon_k\}$  son las energías orbitales de cada uno de los espín-orbitales  $\{\chi_k(\mathbf{x}_i)\}$  con  $\varepsilon_i < \varepsilon_j < \cdots < \varepsilon_k$ .

Sin embargo, bajo esta aproximación se obtiene una función de onda  $\theta(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  que no satisface la propiedad de antisimetría. Para construir una función de onda electrónica y garantizar que sea antisimétrica se debe hacer una combinación lineal de productos de Hartree y para ello se utiliza el siguiente determinante

$$\Omega(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.17)$$

donde  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  es un factor de normalización.

A este determinante se le denomina determinante de Slater (SD). Intercambiar las coordenadas  $\mathbf{x}$  de dos electrones es equivalente a intercambiar dos filas en el SD, esto hace que el determinante sea negativo. Tener dos electrones ocupando el mismo espín-orbital es equivalente a tener dos columnas iguales en el SD, esto hace que el determinante sea cero. El SD se construye asumiendo que el sistema contiene un número par de electrones en el cual los orbitales espaciales están doblemente ocupados con electrones de espín opuesto (electrones apareados). A este tipo de sistemas se les denomina de capa cerrada o de espín restringido. Cuando un sistema contiene un número par de electrones, pero éstos no ocupan por pares un orbital espacial (electrones desapareados) o si contiene un número impar de electrones, se dice que es de capa abierta o de espín no restringido.

Un espín-orbital  $\chi(\mathbf{x})$  es una función de onda que describe apropiadamente un solo electrón y se define como

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \phi(\mathbf{r})\alpha(\sigma) \\ \phi(\mathbf{r})\beta(\sigma) \end{cases} \quad (3.18)$$

donde  $\phi(\mathbf{r})$  es un orbital espacial,  $\alpha(\sigma)$  es una función que representa el espín hacia arriba ( $\uparrow$ ) y  $\beta(\sigma)$  una función que representa el espín hacia abajo ( $\downarrow$ ).

Un orbital espacial es una función que depende de la posición  $\mathbf{r}$  y describe la distribución espacial de un electrón tal que  $|\phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$  representa la probabilidad de encontrar un electrón en un pequeño elemento de volumen  $d\mathbf{r}$  alrededor de  $\mathbf{r}$ .

El momento angular intrínseco con el cual el momento magnético puede ser asociado es llamado espín. La dirección a lo largo de la cual se mide la componente de espín se elige convencionalmente como el eje z. Las funciones  $\alpha(\sigma)$  y  $\beta(\sigma)$  son soluciones de la ecuación

$$S_z(\sigma) \xi(\sigma) = \nu \xi(\sigma) \quad (3.19)$$

donde  $S_z(\sigma)$  es un operador de espín.

$$S_z(\sigma)\alpha(\sigma) = \frac{1}{2}\alpha(\sigma) \quad (3.20)$$

$$S_z(\sigma)\beta(\sigma) = -\frac{1}{2}\beta(\sigma) \quad (3.21)$$

Independientemente del estado de espín en el que se encuentre el electrón, el momento angular de espín total de un electrón es el mismo. Esto se puede expresar como

$$S_z^2(\sigma) \alpha(\sigma) = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \alpha(\sigma) \quad (3.22)$$

$$S_z^2(\sigma) \beta(\sigma) = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \beta(\sigma) \quad (3.23)$$

Para el espín de un sistema multielectrónico, las ecuaciones anteriores pueden generalizarse a

$$S_z^2(\sigma) \Omega(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \varrho(\varrho + 1) \Omega(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (3.24)$$

$$\varrho = \sum_i \sigma_i$$

donde la función de onda  $\Omega(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$  tiene la forma de un SD y  $\varrho$  es la suma de los espín de los electrones desapareados que hay en el sistema.

Multiplicidad	Electrones Desapareados	$\varrho$
1 (singulete)	0	0
2 (doblete)	1	1/2
3 (triplete)	2	1
4 (cuarteto)	3	3/2
5 (quinteto)	4	2

Tabla 3.1. Estados de espín más bajos posibles para las moléculas.

Tanto los orbitales espaciales y de espín como las funciones de espín hacia arriba y hacia abajo son ortonormales

$$\int d\mathbf{x} \chi_i^*(\mathbf{x})\chi_j(\mathbf{x}) = \delta_{ij} \quad (3.25)$$

$$\int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \quad (3.26)$$

$$\int d\sigma \alpha^*(\sigma)\alpha(\sigma) = \int d\sigma \beta^*(\sigma)\beta(\sigma) = 1 \quad (3.27)$$

$$\int d\sigma \alpha^*(\sigma)\beta(\sigma) = \int d\sigma \beta^*(\sigma)\alpha(\sigma) = 0. \quad (3.28)$$

donde  $\delta_{ij}$  es la delta de Kronecker

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j. \end{cases} \quad (3.29)$$

### 3.2. Método Variacional

Para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para sistemas que contienen partículas que interactúan, se utilizan métodos de aproximación. El principio variacional es la base del método variacional en el cual se toma una función de prueba normalizada que depende de ciertos parámetros y estos parámetros se varían hasta que el valor esperado  $\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle$  alcanza un mínimo. Este valor mínimo de  $\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle$  es el estimado variacional de la energía exacta del estado fundamental (61, 68).

La ecuación (3.7) es una ecuación de valores propios, en notación de Dirac o bra-ket se expresa como

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle. \quad (3.30)$$

Dado el operador  $\hat{H}$ , existe un conjunto infinito de soluciones exactas  $\{|\psi_\alpha\rangle\}$  a la ecuación (3.30)

$$\hat{H} |\psi_\alpha\rangle = E_\alpha |\psi_\alpha\rangle \quad \alpha = 0, 1, 2, \dots \quad (3.31)$$

donde los valores propios  $\{E_\alpha\}$  cumplen con

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \quad (3.32)$$

Como  $\hat{H}$  es un operador hermitiano, los valores propios  $E_\alpha$  son reales y las correspondientes funciones propias  $|\psi_\alpha\rangle$  son ortonormales

$$\langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}. \quad (3.33)$$

Al multiplicar la ecuación (3.31) por  $\langle \psi_\beta |$  por la izquierda se obtiene

$$\langle \psi_\beta | \hat{H} | \psi_\alpha \rangle = E_\alpha \delta_{\alpha\beta}. \quad (3.34)$$

Si se asume que las funciones propias de  $\hat{H}$  forman un conjunto completo, entonces cualquier función de prueba  $|\tilde{\psi}\rangle$  que satisfaga las mismas condiciones a la frontera que el conjunto  $\{|\psi_\alpha\rangle\}$  puede escribirse como una combinación lineal de las funciones  $|\psi_\alpha\rangle$

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_{\alpha} |\psi_\alpha\rangle c_\alpha = \sum_{\alpha} |\psi_\alpha\rangle \langle \psi_\alpha | \tilde{\psi} \rangle \quad (3.35)$$

$$\langle \tilde{\psi} | = \sum_{\alpha} c_\alpha^* \langle \psi_\alpha | = \sum_{\alpha} \langle \tilde{\psi} | \psi_\alpha \rangle \langle \psi_\alpha |. \quad (3.36)$$

Considerando que la función de prueba está normalizada y utilizando las ecuaciones (3.33), (3.35) y (3.36) se tiene que

$$\begin{aligned} 1 = \langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \tilde{\psi} | \psi_\alpha \rangle \langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle \langle \psi_\beta | \tilde{\psi} \rangle = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \tilde{\psi} | \psi_\alpha \rangle \delta_{\alpha\beta} \langle \psi_\beta | \tilde{\psi} \rangle \\ &= \sum_{\alpha} \langle \tilde{\psi} | \psi_\alpha \rangle \langle \psi_\alpha | \tilde{\psi} \rangle = \sum_{\alpha} |\langle \psi_\alpha | \tilde{\psi} \rangle|^2. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Al aplicar el operador Hamiltoniano a la función de prueba y utilizando las ecuaciones (3.34) y (3.37) se obtiene

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \tilde{\psi} | \psi_\alpha \rangle \langle \psi_\alpha | \hat{H} | \psi_\beta \rangle \langle \psi_\beta | \tilde{\psi} \rangle = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \tilde{\psi} | \psi_\alpha \rangle E_\alpha \delta_{\alpha\beta} \langle \psi_\beta | \tilde{\psi} \rangle \\ &= \sum_{\alpha} E_\alpha \langle \tilde{\psi} | \psi_\alpha \rangle \langle \psi_\alpha | \tilde{\psi} \rangle = \sum_{\alpha} E_\alpha |\langle \psi_\alpha | \tilde{\psi} \rangle|^2. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Ya que  $E_\alpha \geq E_0$  para toda  $\alpha$  entonces

$$\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle \geq \sum_{\alpha} E_0 |\langle \psi_{\alpha} | \tilde{\psi} \rangle|^2 = E_0 \cdot 1 = E_0. \quad (3.39)$$

**Principio Variacional.** Dado un sistema cuyo operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  es independiente del tiempo y cuyo valor propio de menor energía es  $E_0$ , si  $\tilde{\psi}$  es cualquier función aceptable, entonces se cumple que

$$\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle = E_V \geq E_0. \quad (3.40)$$

### 3.3. Teoría de los Funcionales de la Densidad

La Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) tiene sus orígenes en 1926 con la teoría de Thomas-Fermi, un método aproximado para el cálculo de estructura electrónica de átomos utilizando solo la densidad de un electrón en el estado fundamental, pero que resultaba muy tosco para el cálculo de moléculas. En la década de 1950, Slater combinó intuitivamente esta idea con el método orbital de Hartree en el esquema  $X\alpha$ . Más tarde en 1964, Hohenberg y Kohn demostraron que en principio existe un método exacto basado en la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . La versión moderna que se utiliza hoy en día es la DFT de Kohn-Sham (DFT-KS) que se remonta a 1965, en la que definen ecuaciones autoconsistentes que deben resolverse para un conjunto de espín-orbitales. En estas ecuaciones, una pequeña pero vital contribución a la energía, la energía de intercambio-correlación ( $E_{XC}[\rho]$ ), se aproxima y debe darse en términos de  $\rho(\mathbf{r})$  (69, 70).

#### 3.3.1. Densidad Electrónica

La función de onda electrónica para N electrones depende de 3N coordenadas espaciales y N coordenadas de espín, por lo que métodos que utilizan  $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  para el cálculo de estructura electrónica suelen presentar dificultades en su aplicación a sistemas físicos, químicos y biológicos, y su costo computacional sigue siendo actualmente excesivo para moléculas que contienen alrededor de 20 átomos. Por otro lado, la DFT sustituye  $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  por  $\rho(\mathbf{r})$ . Debido a que la densidad electrónica sólo depende de 3 coordenadas espaciales independientemente del sistema estudiado, resulta mucho más sencilla de tratar tanto conceptualmente como en la práctica, por lo que utilizando DFT es posible estudiar moléculas de más de 100 átomos con un costo computacional razonable (60, 71, 72).

La probabilidad de encontrar un electrón  $i$  en un elemento de volumen  $d\mathbf{r}_i$  alrededor del punto  $\mathbf{r}_i$  está dado por la integral sobre todas las coordenadas espaciales y de espín excepto para el punto  $\mathbf{r}_i$ :

$$P(\mathbf{r} = \mathbf{r}_i) = \int \cdots \int |\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_i\sigma_i, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\sigma_1 \cdots d\sigma_i \cdots d\mathbf{r}_N d\sigma_N = \rho(\mathbf{r}_i). \quad (3.41)$$

El punto  $\mathbf{r}_i$  sobre el cual no se integró da origen a una función de densidad de probabilidad. Dado que los N electrones son partículas indistinguibles, la densidad de probabilidad asociada a cualquier electrón es N veces  $\rho(\mathbf{r}_i)$

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_i\sigma_i, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\sigma_1 \cdots d\sigma_i \cdots d\mathbf{r}_N d\sigma_N. \quad (3.42)$$

A la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  se le denominada densidad electrónica y cumple con las siguientes propiedades (60, 72):

- Es una función no negativa que solo depende de tres variables espaciales y se anula en el infinito.

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad (3.43)$$

$$\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \infty} \rho(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.44)$$

- Integrando  $\rho(\mathbf{r})$  sobre  $d\mathbf{r} = d\mathbf{r}_i$  se obtiene el número total de electrones.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (3.45)$$

- Es un observable y puede medirse experimentalmente, por ejemplo, utilizando difracción de rayos X.

### 3.3.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

La DFT, tal y como se conoce hoy en día, nació en 1964 cuando apareció un artículo histórico de Hohenberg y Kohn en la revista *Physical Review* (60, 63, 72, 73).

**Primer teorema de Hohenberg-Kohn (Prueba de la Existencia).** *Para cualquier sistema de partículas que interactúan en un potencial externo  $v(\mathbf{r})$ , el potencial  $v(\mathbf{r})$  está determinado de forma única, excepto por una constante, por la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ .*

**Corolario I.** *Dado que el hamiltoniano  $\hat{H}$  está completamente determinado al especificar el potencial externo  $v(\mathbf{r})$ , excepto por un desplazamiento constante de la energía, se deduce que las funciones de onda de muchos cuerpos para todos los estados (fundamental y excitado) están determinadas. Por lo tanto, todas las propiedades del sistema están completamente determinadas dada solo la densidad del estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ .*

**Segundo teorema de Hohenberg-Kohn (Principio Variacional).** *Se puede definir un funcional universal para la energía  $E[\rho]$  en términos de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , válido para cualquier potencial externo  $v(\mathbf{r})$ . Para cualquier potencial  $v(\mathbf{r})$  particular, la energía exacta del estado fundamental del sistema es el valor mínimo global de este funcional, y la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  que minimiza el funcional es la densidad exacta del estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Para una densidad de prueba  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  tal que sea  $N$ -representable y  $v$ -representable se cumple que*

$$\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle = E_V[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0]. \quad (3.46)$$

La densidad  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  es  $N$ -representable si puede ser obtenida de alguna función de onda antisimétrica. Dicho de otra forma debe satisfacer las ecuaciones (3.43), (3.45) y además

$$\int |\nabla \tilde{\rho}(\mathbf{r})|^{1/2} d\mathbf{r} < \infty. \quad (3.47)$$

La densidad  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  es  $v$ -representable si es la densidad asociada a la función de onda antisimétrica del estado fundamental de un Hamiltoniano de la forma

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} = - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i v(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.48)$$

donde  $v(\mathbf{r})$  es un potencial externo (no necesariamente del tipo coulombico).

**Corolario II.** *El funcional  $E[\rho]$  por sí solo es suficiente para determinar la energía y la densidad exactas del estado fundamental. En general, los estados excitados de los electrones deben determinarse por otros métodos.*

Estos teoremas establecen que la energía del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental y por ende, también lo deben ser sus componentes individuales. Para una densidad electrónica arbitraria  $\rho(\mathbf{r})$ , el funcional de energía se puede escribir como

$$E_{HK}[\rho] = \bar{T}[\rho] + \bar{E}_{Ne}[\rho] + \bar{E}_{ee}[\rho] \quad (3.49)$$

$$\bar{E}_{Ne}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.50)$$

donde  $\bar{T}[\rho]$  es el funcional de energía cinética exacta del sistema,  $\bar{E}_{Ne}[\rho]$  es el funcional de energía potencial para la interacción núcleo-electrón y  $\bar{E}_{ee}[\rho]$  es el funcional de energía potencial para la interacción electrón-electrón. Es posible separar la ecuación (3.49) en términos que dependen del sistema y en términos que no dependen del sistema (y que por tanto son universalmente válidos)

$$E_{HK}[\rho] = \underbrace{\int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}}_{\text{Dependiente}} + \underbrace{\bar{T}[\rho] + \bar{E}_{ee}[\rho]}_{\text{No Dependientes}}. \quad (3.51)$$

Se define un nuevo funcional universal con los términos que no dependen del sistema denominado funcional de Hohenberg-Kohn

$$F_{HK}[\rho] = \bar{T}[\rho] + \bar{E}_{ee}[\rho]. \quad (3.52)$$

Sin embargo, la forma explícita de  $F_{HK}[\rho]$  es totalmente desconocida.

### 3.3.3. Método de Kohn-Sham

Kohn y Sham, en 1965, retomando los trabajos de Thomas-Fermi-Dirac y Hartree-Fock-Slater sugirieron un método práctico de cómo abordar el funcional de Hohenberg-Kohn desconocido y calcular la energía del estado fundamental para un sistema atómico o molecular (60, 63, 72, 74, 75).

Kohn y Sham consideraron un sistema de referencia ficticio de electrones no interaccionantes en el cada uno experimenta el mismo potencial externo. La construcción de Kohn-Sham de este sistema auxiliar se basa en dos supuestos:

- La densidad exacta del estado fundamental puede ser representada por la densidad del estado fundamental de un sistema auxiliar de partículas no interaccionantes.
- El hamiltoniano auxiliar se elige para tener el operador cinético habitual y un potencial local efectivo  $v_s^\sigma(\mathbf{r})$  que actúa sobre un electrón  $i$  de espín  $\sigma$  en el punto  $\mathbf{r}$ .

Retomando la sección 3.1.2, el hamiltoniano monoeléctrico para un sistema de electrones no interaccionantes tiene la forma

$$\hat{h}_s^\sigma = -\frac{\nabla^2}{2} + v_s^\sigma(\mathbf{r}). \quad (3.53)$$

Para un sistema de  $N = N_\uparrow + N_\downarrow$  electrones independientes que obedecen a este hamiltoniano, el estado fundamental tiene un electrón en cada uno de los  $N^\sigma$  espín-orbitales de Kohn-Sham (orbitales KS)  $\{\varphi_k^\sigma(\mathbf{x})\}$  con los valores propios más bajos  $\lambda_k^\sigma$  del hamiltoniano  $\hat{h}_s^\sigma$ .

Kohn y Sham reescribieron el funcional  $F_{HK}[\rho]$  como

$$F[\rho] = \bar{T}_s[\rho] + \bar{E}_H[\rho] + \bar{E}_{XC}[\rho] \quad (3.54)$$

$$\bar{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_k^N \langle \varphi_k^\sigma(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \varphi_k^\sigma(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_k^N \int \varphi_k^{\sigma*}(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_k^\sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.55)$$

$$\bar{E}_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (3.56)$$

$$\bar{E}_{XC}[\rho] \equiv (\bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho]) + (\bar{E}_{ee}[\rho] - \bar{E}_H[\rho]) \quad (3.57)$$

donde  $\bar{T}_s[\rho]$  es el funcional de energía cinética del sistema de referencia,  $\bar{E}_H[\rho]$  es el funcional de energía de autointeracción de la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  tratada como una densidad de carga clásica (o también llamada energía de Hartree) y  $\bar{E}_{XC}[\rho]$  es el funcional de energía de intercambio-correlación.

El funcional  $\bar{E}_{XC}[\rho]$  contiene todo lo que se desconoce, es decir, incluye los efectos no clásicos de la corrección de autointeracción, el intercambio y la correlación, que son contribuciones a la energía potencial del sistema, así como también una parte perteneciente a la energía cinética.

Por los teoremas de Hohenberg-Kohn y bajo la aproximación de Kohn-Sham, el funcional de energía tiene la forma

$$E_{KS}[\rho] = \bar{T}_s[\rho] + \bar{E}_{Ne}[\rho] + \bar{E}_H[\rho] + \bar{E}_{XC}[\rho] \quad (3.58)$$

$$\bar{E}_{Ne}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{Ne}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.59)$$

La conexión de este sistema de referencia con el sistema real se establece eligiendo el potencial  $v_s^\sigma(\mathbf{r})$  de tal manera que la densidad resultante de la suma de los orbitales KS al cuadrado sea exactamente igual a la densidad del estado fundamental del sistema real  $\rho_0(\mathbf{r})$

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \rho_s(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_k^N |\varphi_k^\sigma(\mathbf{r})|^2 = \rho_0(\mathbf{r}). \quad (3.60)$$

Los orbitales KS se encuentran utilizando el principio variacional bajo la restricción de que sean ortogonales

$$\int \varphi_k^{\sigma*}(\mathbf{r}) \varphi_l^\sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{kl}. \quad (3.61)$$

Utilizando el método de los multiplicadores de Lagrange

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_k^{\sigma*}(\mathbf{r})} \left[ E_{KS}[\rho] - \sum_k^N \sum_l^N \lambda_{kl} \int \varphi_k^{\sigma*}(\mathbf{r}) \varphi_l^\sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] = 0 \quad (3.62)$$

$$\frac{\delta E_{KS}[\rho]}{\delta \varphi_k^{\sigma*}(\mathbf{r})} = \frac{\delta \bar{T}_s[\rho]}{\delta \varphi_k^{\sigma*}(\mathbf{r})} + \left[ \frac{\delta \bar{E}_{Ne}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta \bar{E}_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta \bar{E}_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \sigma)} \right] \frac{\delta \rho(\mathbf{r}, \sigma)}{\delta \varphi_k^{\sigma*}(\mathbf{r})} \quad (3.63)$$

$$\frac{\delta}{\delta\varphi_k^{\sigma*}(\mathbf{r})} \left[ \sum_k^N \sum_l^N \lambda_{kl} \int \varphi_k^{\sigma*}(\mathbf{r}) \varphi_l^\sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] = \sum_l^N \lambda_{kl} \varphi_l^\sigma(\mathbf{r}) \quad (3.64)$$

se obtiene las ecuaciones de Kohn-Sham tipo Schrödinger

$$\hat{h}_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) \varphi_k^\sigma(\mathbf{r}) = \lambda_k^\sigma \varphi_k^\sigma(\mathbf{r}) \quad (3.65)$$

donde  $\{\lambda_k^\sigma\}$  son las energías orbitales de los orbitales KS  $\{\varphi_k^\sigma(\mathbf{r})\}$  y  $\hat{h}_{KS}^\sigma(\mathbf{r})$  es el operador de Kohn-Sham monoeléctrico dado por la expresión

$$\hat{h}_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{KS}[\rho]}{\delta\varphi_k^{\sigma*}(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) \quad (3.66)$$

$$\begin{aligned} v_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) &= -\sum_I^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}(\mathbf{r}) \\ &= -\sum_I^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|} + \sum_{\sigma_j} \sum_l^N \int \frac{|\varphi_l^\sigma(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.67)$$

donde el potencial  $v_{KS}^\sigma(\mathbf{r})$  es llamado potencial efectivo de Kohn-Sham y

$$V_{XC}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta \bar{E}_{XC}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r},\sigma)} \quad (3.68)$$

es el potencial de intercambio-correlación.

Las ecuaciones (3.60) y (3.65)-(3.68) son conocidas como las ecuaciones de Kohn-Sham. Estas ecuaciones deben ser resueltas de forma autoconsistente con la finalidad de minimizar el funcional de energía  $E_{KS}[\rho]$

$$\begin{aligned} E_{KS}[\rho] &= -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_k^N \int \varphi_k^{\sigma*}(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_k^\sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_{\sigma} \sum_k^N \int \sum_I^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|} |\varphi_k^\sigma(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \sum_k^N \sum_l^N \int \int |\varphi_k^\sigma(\mathbf{r})|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} |\varphi_l^{\sigma'}(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \bar{E}_{XC}[\rho] \end{aligned} \quad (3.69)$$

El objetivo central de la DFT moderna es, por tanto, encontrar aproximaciones cada vez mejores a  $\bar{E}_{XC}[\rho]$  (y por ende a  $V_{XC}(\mathbf{r})$ ). Algunas aproximaciones a este funcional son:

- Aproximación de Densidad Local (LDA). Utiliza funcionales que solo incluyen la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ .
- Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA). Utiliza funcionales que corrigen los funcionales LDA con el gradiente de la densidad electrónica  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ .
- Funcionales meta-GGA. Son funcionales que corrigen los funcionales GGA con la densidad de energía cinética  $\tau$ . La densidad  $\tau$  está asociada con el laplaciano de la densidad electrónica  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ .
- Funcionales Híbridos. Son funcionales que combinan una porción de la integral de intercambio de Hartree-Fock (EHF<sub>x</sub>) con un funcional de intercambio GGA.
- Funcionales Semiempíricos. Son funcionales que se desarrollan para reproducir propiedades precisas utilizando parámetros semiempíricos. Estos funcionales solo funcionan correctamente para los sistemas para los que fueron adaptados.

### 3.3.4. Gaussian 09

Gaussian 09 es un programa utilizado en Química Cuántica Computacional lanzado inicialmente en 1970 por John Pople para cálculos de estructura electrónica. Partiendo de las leyes fundamentales de la Mecánica Cuántica este programa predice las energías, las estructuras moleculares, las frecuencias vibracionales y las propiedades moleculares de los compuestos y las reacciones en una amplia variedad de entornos químicos. Los modelos de Gaussian 09 pueden aplicarse tanto a especies estables como a compuestos que son difíciles o imposibles de observar experimentalmente, ya sea por su naturaleza (por ejemplo, toxicidad, combustibilidad, radiactividad) o por su inherente fugacidad (por ejemplo, intermediarios de corta vida y estructuras de transición). GaussView 6 es una interfaz gráfica utilizada con Gaussian 09 que permite al usuario la creación de archivos de entrada y la ejecución de cálculos sin necesidad de utilizar instrucciones en forma de líneas de código, además, es de mucha utilidad para la interpretación de los datos de salida (por ejemplo, se puede utilizar para trazar propiedades, animar vibraciones, visualizar espectros calculados, etc.) (76, 77).

### 3.3.5. Funcional PBE

El funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) es un funcional de aproximación de gradiente generalizado (GGA) no empírico. Debido a su simplicidad, los funcionales GGA son computacionalmente muy eficientes. El enfoque no empírico fija los parámetros únicamente a partir de información física y matemática, y bajo el cumplimiento de ciertas restricciones. Este funcional se ha utilizado ampliamente en el estudio de una gran variedad de sistemas moleculares ya que posee una precisión en la predicción de propiedades como los potenciales de ionización, las afinidades electrónicas y las distancias de enlace, similar a la obtenida mediante funcionales semiempíricos (78–80).

El funcional PBE se construye de tal manera que se conservan todas las condiciones esenciales para la fiabilidad de la aproximación LSDA. Este funcional tiene la forma

$$E_{XC}^{PBE}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{PBE}(r_s(\mathbf{r}), s(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.70)$$

$$r_s = \left( \frac{4\pi\rho(\mathbf{r})}{3} \right)^{-1/3} \quad (3.71)$$

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_F\rho(\mathbf{r})} \quad k_F = (3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{1/3} \quad (3.72)$$

$$\zeta = \frac{\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \quad (3.73)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (3.74)$$

donde  $r_s(\mathbf{r})$  es el radio de Wigner-Seitz local,  $s(\mathbf{r})$  es un gradiente de densidad reducida adimensional,  $\zeta(\mathbf{r})$  es la polarización del espín relativa,  $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$  y  $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$  son las densidades numéricas de espín hacia arriba y espín hacia abajo.

### 3.3.6. Conjunto de Bases 6-311G(d,p)

Las ecuaciones de Kohn-Sham dadas anteriormente representan un complicado sistema de ecuaciones integro-diferenciales acopladas y se necesita encontrar una

forma computacionalmente eficiente de resolverlas. En principio, es posible un enfoque puramente numérico, sin embargo, estos procedimientos son demasiado exigentes para las aplicaciones rutinarias y se necesitan otras técnicas. Casi todas las aplicaciones de la DFT de Kohn-Sham hacen uso de la teoría de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), un esquema introducido por Roothaan en 1951 (60, 66, 81, 82). En el enfoque LCAO se introduce un conjunto de  $L$  funciones base predefinidas  $\{\omega_\mu(\mathbf{r})\}$  y los orbitales KS se expanden linealmente como

$$\varphi_k^\sigma(\mathbf{r}) \approx \sum_{\mu}^L c_{\mu k} \omega_\mu(\mathbf{r}) \quad (3.75)$$

donde  $c_{\mu i}$  son coeficientes variacionales.

Si el conjunto  $\{\omega_\mu(\mathbf{r})\}$  fuera completo, lo que requeriría que  $L$  sea infinito, cada función  $\varphi_k^\sigma(\mathbf{r})$  podría expresarse exactamente mediante la ecuación (3.75).

Bajo este esquema la ecuación (3.65) se transforma en la ecuación matricial

$$\mathbf{F}^{KS} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\lambda} \quad (3.76)$$

$$\mathbf{F}^{KS} = \begin{pmatrix} F_{11}^{KS} & F_{12}^{KS} & \cdots & F_{1L}^{KS} \\ F_{21}^{KS} & F_{22}^{KS} & \cdots & F_{2L}^{KS} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{L1}^{KS} & F_{L2}^{KS} & \cdots & F_{LL}^{KS} \end{pmatrix} \quad \mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1L} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2L} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{L1} & c_{L2} & \cdots & c_{LL} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1L} \\ S_{21} & S_{22} & \cdots & S_{2L} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{L1} & S_{L2} & \cdots & S_{LL} \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_L \end{pmatrix}$$

$$F_{\mu\nu}^{KS} = \int \omega_\mu(\mathbf{r}) h_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) \omega_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.77)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \omega_\mu(\mathbf{r}) \omega_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.78)$$

y la densidad electrónica puede calcularse como

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_k^N \sum_{\mu}^L \sum_{\nu}^L c_{\mu k} c_{\nu k} \omega_\mu(\mathbf{r}) \omega_\nu(\mathbf{r}). \quad (3.79)$$

Por lo que mediante el enfoque LCAO el problema se transforma en uno de optimización lineal que puede expresarse en el lenguaje del Álgebra Lineal y es fácilmente codificable en programas informáticos eficientes.

De este modo, un conjunto de funciones base  $\{\omega_\mu(\mathbf{r})\}$  o simplemente conjunto de bases es una colección de funciones matemáticas utilizadas para construir la función de onda mecánico-cuántica de un sistema molecular. La especificación de un conjunto de bases puede interpretarse como la restricción de cada electrón a una región concreta del espacio. En general, los cálculos deben realizarse con el conjunto de bases más grande que resulte práctico.

Tipo	Descripción
Valecia Dividida	Conjuntos de bases en los que los orbitales de valencia están representados por dos o más funciones base de diferente tamaño.
Polarizados	Los conjuntos de bases de valencia divididas permiten que los orbitales cambien de tamaño, pero no de forma. Los conjuntos de bases polarizados eliminan esta limitación añadiendo a la descripción de cada átomo, orbitales con un momento angular mayor que el requerido para el estado fundamental.
Funciones Difusas	Las funciones difusas son versiones de gran tamaño de las funciones de tipo s y p. Permiten que los orbitales ocupen una región mayor del espacio. Los conjuntos de bases con funciones difusas añadidas son vitales para los sistemas en los que los electrones están relativamente lejos del núcleo.

Tabla 3.2. Tipos de conjuntos de bases disponibles en Gaussian 09.

Gaussian 09 ofrece una amplia gama de conjuntos de bases predefinidos que pueden clasificarse por el número y los tipos de funciones base que contienen. En los conjuntos de bases que se utilizan actualmente, cada función base individual suele estar compuesta por una combinación lineal de  $Q$  funciones gaussianas conocidas como primitivas gaussianas

$$\omega_{\mu}^{CGF}(\mathbf{r}) = \sum_p^Q d_{\mu p} g_p^{GTO}(\mathbf{r}) \quad (3.80)$$

$$g_p^{GTO}(\mathbf{r}) = b x^l y^m z^n \exp[-\zeta r^2] \quad (3.81)$$

$$b = \left[ \frac{(2l-1)!!}{\zeta^l} \frac{(2m-1)!!}{\zeta^m} \frac{(2n-1)!!}{\zeta^n} \left(\frac{\pi}{\zeta}\right)^{-3/2} \right]^{1/2} \quad (3.82)$$

donde  $d_{\mu p}$  es el coeficiente fijo de la primitiva gaussiana  $g_p^{GTO}(\mathbf{r})$  para la función base  $\omega_{\mu}^{CGF}(\mathbf{r})$ ,  $b$  es un factor de normalización que garantiza que  $\langle \omega_{\mu}^{CGF} | \omega_{\mu}^{CGF} \rangle = 1$ ,  $\zeta$  es un exponente orbital que determina lo compacta ( $\zeta$  grande) o difusa ( $\zeta$  pequeña) que es la función  $g_p^{GTO}(\mathbf{r})$  y  $l, m, n$  son enteros no negativos. La relación  $q = l + m + n$  se utiliza para dar forma a  $g_p^{GTO}(\mathbf{r})$  de orbital atómico s ( $q = 0$ ), p ( $q = 1$ ), d ( $q = 2$ ), etc.

El conjunto de bases 6-311G(d,p) es del tipo valecia dividida que incluye funciones difusas. El número 6 indica que cada función base para los orbitales internos está compuesta por 6 primitivas. Los números 3, 1 y 1 indican que los orbitales de valencia están compuestos por tres funciones base cada uno, la primera compuesta por una combinación lineal de 3 primitivas, la segunda compuesta por 1 primitiva y la última por 1 primitiva. Además, incluye una función de polarización adicional en átomos pesados (d) y una función de polarización adicional en átomos de hidrógeno (p). La letra G indica que las primitivas son funciones del tipo gaussianas.

### 3.3.7. Corrección de Dispersión D3

Las fuerzas de dispersión son fuerzas de atracción que se generan por los dipolos temporales inducidos en los átomos y moléculas. Los enfoques DFT-D proporcionan una energía de dispersión que se calcula sin ningún costo computacional significativo y se añade al resultado DFT-KS. Tras dos versiones anteriores de 2004 (D1) y 2006 (D2), se propuso una tercera variante de esta corrección denominada D3. En comparación con las dos versiones anteriores, la D3 contiene coeficientes de dispersión precisos y no empíricos y se caracteriza en general por un menor empirismo (83, 84). La energía total DFT-D3 está dada por

$$E_{DFT-D3} = E_{KS} + E_{D3} \quad (3.83)$$

$$E_{D3} = E^{(2)} + E^{(3)} \quad (3.84)$$

donde  $E_{KS}$  es la energía electrónica obtenida a partir de un funcional de la densidad escogido bajo el esquema DFT-KS,  $E_{D3}$  es la corrección de dispersión D3,  $E^{(2)}$  es la energía de dos cuerpos y  $E^{(3)}$  es la energía de tres cuerpos. La energía  $E^{(2)}$  es la principal contribución a la corrección de dispersión total, la contribución de  $E^{(3)}$  se vuelve importantes en sistemas más grandes.

La energía electrónica total (EE) para nuestro caso se puede escribir como

$$EE = E_{PBE}[\rho] + E_{D3}. \quad (3.85)$$

## 3.4. Reactividad Química en DFT

La DFT se ha convertido en una herramienta muy importante en Química y Física para los cálculos de estructura electrónica ya que permite calcular propiedades termodinámicas, cinéticas y estructurales con una precisión comparable a la de los métodos *ab initio* correlacionados, pero con un esfuerzo computacional mucho menor. La descripción de la reactividad química utilizando DFT tiene su origen en el trabajo sobre la electronegatividad de Parr, Donnelly, Levy y Palke (85, 86).

La reactividad química de una molécula puede ser analizada a través de funciones de respuesta que describen el modo en que la estructura electrónica del estado de referencia, que suele corresponder al de la molécula aislada, se ve afectada por la presencia de otra especie química (reactivo). La descripción de la reactividad química puede llevarse a cabo en términos de las derivadas funcionales de la energía con respecto al número de electrones, con respecto al potencial externo o con respecto a ambos (86).

$$\rho(\mathbf{r}) = \left( \frac{\delta E[\rho]}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N = \left( \frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_{\rho(\mathbf{r})} \quad (3.86)$$

$$\mu = \left( \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (3.87)$$

### 3.4.1. Propiedades Globales

Las propiedades globales son características de una molécula o subsistema en su totalidad (86–90).

El punto de partida de la DFT de la reactividad química es el concepto de electronegatividad,  $\chi$ , dado por Iczkowski y Margrave, con el potencial químico electrónico

(o simplemente potencial químico),  $\mu$ , dado por Parr, Donnelly, Levy y Palke, mediante la relación

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = -\chi. \quad (3.88)$$

El potencial químico en este contexto mide la tendencia de escape de los electrones de un sistema, es decir, los electrones fluyen desde las regiones con mayor potencial químico hacia las regiones con menor potencial químico, hasta el punto en que  $\mu$  se hace constante en todo el espacio. La electronegatividad fue introducida originalmente por Pauling en 1932 y describe la capacidad de un átomo en una molécula para atraer electrones.

Pearson propuso que en una reacción ácido/base, las interacciones más favorables tienen lugar entre pares duros/duros o blandos/blandos (principio HSAB). Dentro de la DFT conceptual, Parr definió una expresión cuantitativa para la dureza química  $\eta$ , que puede expresarse como

$$\eta = \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\mathbf{r})}. \quad (3.89)$$

La dureza química puede pensarse como la resistencia de una molécula a intercambiar densidad electrónica con el entorno.

Por otro lado, la blandura química,  $S$ , se definió como la inversa de la dureza química y representa la facilidad que tiene una molécula de intercambiar densidad electrónica con el entorno

$$S = \frac{1}{\eta}. \quad (3.90)$$

Las definiciones del potencial químico y de la dureza química dadas por las ecuaciones (3.88) y (3.89), requieren que  $E$  esté bien definida para un número no entero de electrones y que sea diferenciable con respecto a  $N$ . Estos conceptos fueron estudiados por Perdew, Parr, Levy y Balduz (PPLB) y mostraron que para un sistema de  $N_0$  electrones sujetos a un potencial externo  $v(\mathbf{r})$  se cumple que

$$\left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^+ = \mu^+ = E_{N_0+1} - E_{N_0} = -A \quad (3.91)$$

$$\left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^- = \mu^- = E_{N_0} - E_{N_0-1} = -I \quad (3.92)$$

donde  $I$  es el primer potencial de ionización vertical y  $A$  es la afinidad electrónica vertical.

La media aritmética de ambas derivadas corresponde a la definición de electronegatividad dado por Milliken

$$\left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^0 = \mu^0 = \frac{1}{2}(\mu^+ + \mu^-) = -\frac{1}{2}(A + I). \quad (3.93)$$

Como consecuencia del resultado anterior, la dureza es cero y no está definida para un número entero de electrones. El cambio de energía  $\Delta E$  debido a la transferencia de electrones  $\Delta N$  cuando el potencial externo  $v(\mathbf{r})$  se mantiene fijo, puede aproximarse mediante una expansión en serie de Taylor

$$\Delta E = \mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2. \quad (3.94)$$

Las aproximaciones por diferencias finitas a la primera y segunda derivada para un sistema de  $N_0$  electrones son

$$\mu = -\chi \approx -\frac{I + A}{2} \quad (3.95)$$

$$\eta \approx I - A. \quad (3.96)$$

Utilizando el teorema de Koopmans y el formalismo de Kohn-Sham dentro de la DFT, estas energías se pueden aproximar a las energías de los orbitales frontera HOMO y LUMO

$$I = -E_{HOMO} \quad (3.97)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (3.98)$$

por lo que el potencial químico electrónico, la electronegatividad, la dureza química y la blandura química pueden ser expresados como

$$\mu = -\chi \approx \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \quad (3.99)$$

$$\eta \approx E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (3.100)$$

$$S \approx \frac{1}{E_{LUMO} - E_{HOMO}}. \quad (3.101)$$

El primer potencial de ionización y la afinidad electrónica miden la capacidad de una especie química para donar y aceptar un electrón, respectivamente. Sin embargo, muchas interacciones químicas pueden explicarse mediante procesos de transferencia de carga que pueden implicar cantidades fraccionarias de carga. En este contexto, Parr, Von Szentpály y Liu definieron el índice de electrofilicidad  $\omega$  que da una medida de la estabilización energética de una molécula cuando adquiere una cantidad adicional de densidad de electrónica de su entorno

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}. \quad (3.102)$$

El índice de electrofilicidad  $\omega$  engloba la tendencia de un electrófilo a adquirir una cantidad extra de densidad electrónica dada por  $\mu$  y la resistencia de una molécula a intercambiar densidad electrónica con el entorno dada por  $\eta$ . Así, un buen electrófilo es una especie caracterizada por un valor de  $|\mu|$  alto y un valor de  $\eta$  bajo. El número máximo de electrones que puede adquirir un electrófilo viene dado por la expresión

$$\Delta N_{max} = -\frac{\mu}{\eta}. \quad (3.103)$$

### 3.4.2. Propiedades Locales

Las propiedades locales pueden variar de un punto a otro en el espacio y son funciones de la posición  $\mathbf{r}$  (86–90).

Las magnitudes que resultan al considerar las funciones de respuesta que surgen cuando un sistema químico es perturbado mediante cambios en el potencial externo son muy importantes en la descripción de un fenómeno químico porque para las primeras etapas de la interacción, cuando las especies están muy alejadas entre sí, el cambio en el potencial externo de una de ellas en algún punto  $\mathbf{r}$  es el potencial generado por los núcleos y electrones de la otra en ese punto y viceversa. Por lo que las derivadas funcionales del potencial químico y la dureza química con respecto al

potencial externo proporcionan información sobre la respuesta de una molécula a la presencia de un reactivo. Derivando las ecuaciones (3.86), (3.88) y (3.89) con respecto al potencial externo  $v(\mathbf{r})$  se tiene que

$$\left(\frac{\delta\rho(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')}\right)_N = P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (3.104)$$

$$\left(\frac{\delta\mu}{\delta v(\mathbf{r})}\right)_N = \left(\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial N}\right)_{v(\mathbf{r})} = f(\mathbf{r}) \quad (3.105)$$

$$\left(\frac{\delta\eta}{\delta v(\mathbf{r})}\right)_N = \left(\frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial N^2}\right)_{v(\mathbf{r})} = \Delta f(\mathbf{r}) \quad (3.106)$$

donde  $P(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  es la función de respuesta lineal,  $f(\mathbf{r})$  es conocida como la función de Fukui y  $\Delta f(\mathbf{r})$  es conocido como el descriptor dual. Estas ecuaciones cumplen con

$$\int f(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int \left(\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial N}\right)_{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r} = \left(\frac{\partial N}{\partial N}\right)_{v(\mathbf{r})} = 1 \quad (3.107)$$

$$\int \Delta f(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int \left(\frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial N^2}\right)_{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r} = \left(\frac{\partial^2 N}{\partial N^2}\right)_{v(\mathbf{r})} = 0. \quad (3.108)$$

La función  $P(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  mide el cambio en la densidad electrónica en el punto  $\mathbf{r}$  debido a un cambio en el potencial externo en el punto  $\mathbf{r}'$ , por lo que proporciona información sobre la capacidad de la nube electrónica de una molécula para polarizarse debido a la presencia de un reactivo.

PPLB también mostraron que

$$\left(\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial N}\right)_{v(\mathbf{r})}^+ = f^+(\mathbf{r}) = \rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0}(\mathbf{r}) \quad (3.109)$$

$$\left(\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial N}\right)_{v(\mathbf{r})}^- = f^-(\mathbf{r}) = \rho_{N_0}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0-1}(\mathbf{r}) \quad (3.110)$$

donde  $\rho_{N_0}(\mathbf{r})$ ,  $\rho_{N_0-1}(\mathbf{r})$  y  $\rho_{N_0+1}(\mathbf{r})$  son las densidades electrónicas de los sistemas con  $N_0$ ,  $N_0 - 1$  y  $N_0 + 1$  electrones, siendo  $N_0$  un número entero y el número de electrones del estado fundamental con el cual se realizó el cálculo de estructura electrónica. La función de Fukui  $f^-(\mathbf{r})$  corresponde al caso en que el sistema dona carga debido a la interacción con un reactivo electrófilo, mientras que la función de Fukui  $f^+(\mathbf{r})$  corresponde al caso en que el sistema acepta carga debido a la interacción con un reactivo nucleófilo. En el caso de que el sistema interaccione con un reactivo neutro (o radical), la media aritmética de las derivadas es una buena aproximación

$$\left(\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial N}\right)_{v(\mathbf{r})}^0 = f^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(f^+(\mathbf{r}) + f^-(\mathbf{r})) = \frac{1}{2}(\rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0-1}(\mathbf{r})). \quad (3.111)$$

La función de Fukui sugiere que la forma más estable de distribuir la carga adicional en una molécula viene dada por el producto  $\Delta N f^+(\mathbf{r})$ , mientras que la forma más estable de eliminar la carga de una molécula viene dada por el producto  $\Delta N f^-(\mathbf{r})$ . Esto significa que una molécula acepta carga en las regiones donde  $f^+(\mathbf{r})$  es grande y dona carga de las regiones donde  $f^-(\mathbf{r})$  es grande. Así, las funciones de Fukui proporcionan información sobre la reactividad del sitio dentro de una molécula.

Una simplificación común de la función de Fukui es condensar sus valores en átomos individuales dentro de la molécula. Es decir, mediante el uso de un análisis de población particular, se puede determinar el número de electrones asociados a cada átomo de la molécula. La función de Fukui condensada se determina entonces mediante un enfoque de diferencias finitas, de modo que para el  $k$ -ésimo átomo de la molécula A se tiene que

- Para un ataque electrofílico

$$f_{Ak}^- = N_{Ak}(N_0) - N_{Ak}(N_0 - 1). \quad (3.112)$$

- Para un ataque nucleofílico

$$f_{Ak}^+ = N_{Ak}(N_0 + 1) - N_{Ak}(N_0). \quad (3.113)$$

- Para un ataque neutro (o radical)

$$f_{Ak}^0 = \frac{1}{2}(f_{Ak}^- + f_{Ak}^+) = \frac{1}{2}(N_{Ak}(N_0 + 1) - N_{Ak}(N_0 - 1)). \quad (3.114)$$

donde  $N_{Ak}(N_0 - 1)$ ,  $N_{Ak}(N_0)$  y  $N_{Ak}(N_0 + 1)$  son el número de electrones asociados con el  $k$ -ésimo átomo en la molécula A, cuando el número total de electrones en la molécula es  $N_0 - 1$ ,  $N_0$  y  $N_0 + 1$  electrones, respectivamente. El cálculo del sistema con  $N_0 - 1$  y  $N_0 + 1$  electrones se puede realizar optimizando o sin optimizar la geometría del estado fundamental del sistema con  $N_0$  electrones.

Para incluir la segunda derivada de la densidad con respecto al número de electrones, se puede realizar, como en el caso de la energía, una expansión en serie de Taylor

$$\Delta E = f^0(\mathbf{r})\Delta N + \frac{1}{2}\Delta f(\mathbf{r})(\Delta N)^2. \quad (3.115)$$

Las aproximaciones por diferencias finitas a la primera y segunda derivadas para un sistema de  $N_0$  electrones son

$$f^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(\rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0-1}(\mathbf{r})) \quad (3.116)$$

$$\Delta f(\mathbf{r}) = f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r}) \quad (3.117)$$

$$\Delta f_{Ak} = f_{Ak}^+ - f_{Ak}^-. \quad (3.118)$$

A partir de la interpretación dada anteriormente a la función de Fukui, se puede observar que el signo del descriptor dual es muy importante para caracterizar la reactividad de un sitio dentro de una molécula hacia un ataque nucleofílico o electrofílico. Es decir, si  $\Delta f(\mathbf{r}) > 0$  entonces el sitio puede favorecer un ataque nucleofílico, mientras que si  $\Delta f(\mathbf{r}) < 0$  entonces el sitio puede favorecer un ataque electrofílico.

Las expresiones aproximadas para las funciones de Fukui en términos de los orbitales de Kohn-Sham pueden establecerse aproximando las densidades electrónicas de los sistemas de  $N_0 - 1$  y  $N_0 + 1$  electrones con el conjunto de orbitales correspondientes al sistema de  $N_0$  electrones. Utilizando las ecuaciones (3.109), (3.110), (3.116) y (3.117) se encuentra que

$$f^-(\mathbf{r}) \approx \rho_{HOMO}(\mathbf{r}) \quad (3.119)$$

$$f^+(\mathbf{r}) \approx \rho_{LUMO}(\mathbf{r}) \quad (3.120)$$

$$f^0(\mathbf{r}) \approx \frac{1}{2}(\rho_{LUMO}(\mathbf{r}) + \rho_{HOMO}(\mathbf{r})) \quad (3.121)$$

$$\Delta f(\mathbf{r}) \approx \rho_{LUMO}(\mathbf{r}) - \rho_{HOMO}(\mathbf{r}) \quad (3.122)$$

donde  $\rho_{HOMO}(\mathbf{r})$  y  $\rho_{LUMO}(\mathbf{r})$  son las densidades de los orbitales HOMO y LUMO, respectivamente.

### 4.1. Hipótesis

El dopaje del fullereno  $C_{60}$  con impurezas de cobalto aumenta la adsorción y activación de moléculas involucradas en el calentamiento global como son  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ , entre otras especies. Esto se debe a efectos electrónicos, energéticos y estructurales. Dado que el fullereno  $C_{60}$  es electrófilo, al doparlo con Co se creará una zona de baja densidad electrónica alrededor de donde se introdujo este TM, lo que podría convertir al  $C_{59}Co$  en un mejor reactivo electrófilo que el  $C_{60}$ . En el caso del  $CO_2$  y  $N_2O$  que son moléculas con pares solitarios de electrones se espera una mayor interacción con el  $C_{59}Co$  comparada con el  $CH_4$ . De este modo, se espera en el mejor de los casos una quimisorción del  $CO_2$  y  $N_2O$  en  $C_{59}Co$  y una fisisorción del  $CH_4$  en  $C_{59}Co$ .

### 4.2. Objetivo General

Estudiar con métodos basados en DFT la adsorción de los gases de efecto invernadero  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $N_2O$  en heterofullerenos  $C_{59}Co$  analizando las propiedades estructurales, energéticas y electrónicas de estos sistemas moleculares.

### 4.3. Objetivos Particulares

- Verificar que a nivel de teoría PBE-D3/6-311G(d,p) se logra una correcta descripción de las propiedades moleculares al comparar con datos reportados en la literatura.
- Calcular e interpretar propiedades y parámetros útiles para entender la reactividad de las moléculas en el contexto de la adsorción como lo son la geometría de mínima energía, multiplicidades, mapas de potencial electrostático molecular, energía y brecha energética de los orbitales moleculares frontera (HOMO/LUMO), orbitales naturales de enlace, transferencia de carga, energía de adsorción e índices de reactividad globales y locales.
- Hallar el tipo de adsorción (química o física) que se presenta entre los gases  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$  y el  $C_{59}Co$  y determinar si el  $C_{59}Co$  es mejor adsorbiendo este tipo de moléculas comparado con otros sistemas.

Es necesario verificar si a nivel de teoría PBE-D3/6-311G(d,p) se logra una correcta descripción de los sistemas moleculares a estudiar. Para ello, se compararán algunas propiedades de las moléculas obtenidas teóricamente con datos reportados en la literatura (teóricos y experimentales) con la finalidad de determinar la validez de este método. A lo largo de este trabajo solo se reporta la información obtenida de las estructuras moleculares de mínima energía electrónica (EE).

Molécula/Átomo	EE (eV)	EE + ZPE (eV)	M	Tipo
CO <sub>2</sub>	-5128.02	-5127.71	1	Adiabática
CH <sub>4</sub>	-1100.96	-1099.77	1	Adiabática
N <sub>2</sub> O	-5021.60	-5021.30	1	Adiabática
C <sub>60</sub>	-62152.64	-62142.71	1	Adiabática
C <sub>59</sub> Co	-98735.17	-98725.47	2	Adiabática
CO <sub>2</sub> <sup>+1</sup>	-5114.45	-5114.20	2	Adiabática
CH <sub>4</sub> <sup>+1</sup>	-1088.51	-1087.54	2	Adiabática
N <sub>2</sub> O <sup>+1</sup>	-5008.78	-5008.53	2	Adiabática
C <sub>60</sub> <sup>+1</sup>	-62145.25	-62135.413	2	Adiabática
C <sub>59</sub> Co <sup>+1</sup>	-98728.75	-	1	Vertical
C <sub>59</sub> Co <sup>+1</sup>	-98728.80	-98719.07	1	Adiabática
CO <sub>2</sub> <sup>-1</sup>	-5126.63	-5126.42	2	Adiabática
CH <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	-1097.70	-1096.67	2	Adiabática
N <sub>2</sub> O <sup>-1</sup>	-5020.67	-5020.46	2	Adiabática
C <sub>60</sub> <sup>-1</sup>	-	-	-	-
C <sub>59</sub> Co <sup>-1</sup>	-98738.11	-	1	Vertical
C <sub>59</sub> Co <sup>-1</sup>	-98738.11	-	1	Vertical
Co	-37616.021	-	4	-
C	-1028.375	-	3	-

Tabla 5.1. Energía electrónica, energía electrónica corregida con la ZPE y multiplicidad para el CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, C<sub>60</sub> y C<sub>59</sub>Co con carga 0, +1 y -1.

Para encontrar las estructuras de mínima EE o del estado fundamental (GS), los sistemas moleculares se optimizaron con distintas multiplicidades (M) y arreglos atómicos. Algunas EE para los sistemas iónicos se obtuvieron de forma vertical, es decir, se tomó una estructura neutra optimizada a la cual se le quitó o agregó carga y no se

optimizó nuevamente. Mientras que en la mayoría de los sistemas iónicos y neutros la EE se obtuvo de forma adiabática, es decir, optimizando la geometría con lo cual es posible observar la relajación estructural al agregar o quitar carga. En la tabla 5.1 se muestran los resultados obtenidos de las moléculas optimizadas a este nivel de teoría. Algunos trabajos previos (91) hacen uso de la EE corregida con la energía del punto cero (ZPE) para calcular algunas propiedades, pues esta es la menor energía posible que puede tener un sistema mecánico-cuántico. Es importante mencionar que para asegurar que se está en un mínimo global de energía, las frecuencias no deben ser imaginarias.

Molécula	Longitud de Enlace (Å)			
	Enlace	Teórico <sup>a</sup>	Experimental	E <sub>r</sub> <sup>b</sup> (%)
CO <sub>2</sub>	C=O	1.172	1.160 (92)	1.03
CH <sub>4</sub>	C-H	1.098	1.087 (92)	1.01
N <sub>2</sub> O	N=O	1.190	1.184 (92)	0.50
	N=N	1.143	1.128 (92)	1.29
C <sub>60</sub>	C=C	1.401	1.398 (93)	0.21
	C-C	1.455	1.455 (93)	0.00

(a)

Molécula	Ángulo de Enlace (°)			
	Enlaces <sup>c</sup>	Teórico <sup>a</sup>	Experimental	E <sub>r</sub> <sup>b</sup> (%)
CO <sub>2</sub>	O <sup>2</sup> =C <sup>1</sup> =O <sup>3</sup>	180.0	180.0 (94)	0.00
CH <sub>4</sub>	H <sup>3</sup> =C <sup>1</sup> =H <sup>5</sup>	109.5	109.4 (95)	0.09
N <sub>2</sub> O	O <sup>3</sup> =N <sup>1</sup> =N <sup>2</sup>	180.0	180.0 (96)	0.00

(b)

Tabla 5.2. Longitudes y ángulos de enlace teóricos y experimentales para el CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O y C<sub>60</sub>.

Longitud de Enlace (Å)			Ángulo de Enlace (°)		
Enlace <sup>c</sup>	Teórico <sup>a</sup>	Teórico	Enlaces <sup>c</sup>	Teórico <sup>a</sup>	Teórico
C <sup>35</sup> -Co <sup>60</sup>	1.823	1.81 (97)	C <sup>35</sup> -Co <sup>60</sup> -C <sup>30</sup>	87.05	85.99 (98)
		1.847 (98)			
C <sup>30</sup> -Co <sup>60</sup>	1.823	1.81 (97)	C <sup>34</sup> -Co <sup>60</sup> -C <sup>30</sup>	96.19	95.55 (98)
		1.847 (98)			
C <sup>34</sup> -Co <sup>60</sup>	1.791	1.92 (97)	C <sup>34</sup> -Co <sup>60</sup> -C <sup>35</sup>	96.19	95.55 (98)
		1.814 (98)			
C-C <sup>d</sup>	1.448-1.460	1.44-1.47 (97)			
C=C <sup>d</sup>	1.402-1.411	1.39-1.40 (97)			

Tabla 5.3. Longitudes y ángulos de enlace teóricos para el C<sub>59</sub>Co.

<sup>a</sup>Obtenidas en este trabajo de tesis.

<sup>b</sup>Porcentaje de error relativo.

Como se puede observar en la tabla 5.2 el porcentaje de error tanto de las longitudes como de los ángulos de enlace son menores del 1.30%. A falta de datos experimentales para el heterofullereno  $C_{59}Co$  se optó por comparar los resultados obtenidos con otros de estudios teóricos reportados en la literatura. Los datos teóricos obtenidos con los reportados son similares entre sí como se muestra en las tablas 5.3 y 5.5. Estos resultados sugieren que el método empleado describe adecuadamente las propiedades estructurales de las moléculas.

Para obtener las propiedades energéticas, es necesario calcular tanto la afinidad electrónica ( $A$ ) como el primer potencial de ionización ( $I$ ). Reescribiendo las ecuaciones (3.91) y (3.92), la  $A$  y el  $I$  se calculan como

$$A_{a/v} = EE_{(N)} - EE_{(N+1)}^- \quad (5.1)$$

$$I_{a/v} = EE_{(N-1)}^+ - EE_{(N)} \quad (5.2)$$

donde  $N$ ,  $N + 1$ ,  $N - 1$  indican el número de electrones con los cuales se realizó la optimización de la geometría, siendo  $N$  el número de electrones de la molécula neutra, y los subíndices  $a$  y  $v$  indican que son adiabáticas o verticales, respectivamente. Las afinidades electrónicas negativas suelen presentarse como valores positivos. En este capítulo se reportaron de esa manera con la finalidad de hacer una comparación con resultados experimentales.

En la tabla 5.4 se observa que el porcentaje de error de  $I$  es menor que el 1.50% utilizando solamente la EE y menor que el 3.15% al utilizar la EE corregida con la ZPE ( $EE_{ZPE}$ ), sin embargo, para el caso de  $A$  los errores son mayores del 200.00% en ambos casos, por lo que no se logra una buena descripción de las propiedades energéticas de las moléculas.

Molécula	1° Potencial de Ionización (eV)			Afinidad Electrónica (eV)		
	Teórico <sup>a</sup>	Experimental	$E_r^b$ (%)	Teórico <sup>a</sup>	Experimental	$E_r^b$ (%)
Con EE						
CO <sub>2</sub>	13.57	13.778 (99)	1.48	1.39	-0.60 (103)	331.69
CH <sub>4</sub>	12.45	12.63 (100)	1.43	3.27	-	-
N <sub>2</sub> O	12.82	12.893 (101)	0.56	0.93	0.221 (104)	320.59
C <sub>60</sub>	7.39	7.60 (102)	2.71	-	2.683 (105)	-
Con $EE_{ZPE}$						
CO <sub>2</sub>	13.51	13.778 (99)	1.94	1.29	-0.60 (103)	315.76
CH <sub>4</sub>	12.24	12.63 (100)	3.12	3.10	-	-
N <sub>2</sub> O	12.77	12.893 (101)	0.95	0.84	0.221 (104)	278.58
C <sub>60</sub>	7.30	7.60 (102)	3.99	-	2.683 (105)	-

Tabla 5.4. Primeros potenciales de ionización y afinidades electrónicas adiabáticos teóricos y experimentales para el CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O y C<sub>60</sub>.

Resulta conveniente comentar que, aunque el error porcentual sea muy grande, los valores de  $I$  son mucho mayores que los valores de  $A$ , esto permite calcular índices de reactividad con mucho menor error. Además, tampoco los datos experimentales

<sup>a</sup>El superíndice en los átomos indica su posición en la molécula. Para mayor claridad ver figura 5.1.

<sup>b</sup>Las longitudes de enlace varían, los valores se encuentran dentro de este rango.

1° Potencial de Ionización (eV)		Afinidad Electrónica (eV)	
Teórico <sup>a</sup>	Teórico	Teórico <sup>a</sup>	Teórico
6.43	6.73 (106)	2.94	3.33 (106)

Tabla 5.5. Primer potencial de ionización y afinidad electrónica vertical teórico para el C<sub>59</sub>Co.

en relación a  $A$  son precisos, en la literatura se pueden encontrar valores considerablemente diferentes de  $A$  para la misma molécula e incluso para el caso del CH<sub>4</sub> no hay datos reportados. Aunque el porcentaje de error para  $A$  sea menor utilizando EE<sub>ZPE</sub> sigue siendo demasiado grande, y además para  $I$  el porcentaje es mayor.

Los índices globales de reactividad son similares para los GEI (ver tabla 5.6). Los valores grandes de electronegatividad y potencial químico indican que estas moléculas puede adquirir con facilidad densidad electrónica del entorno. El valor grande de dureza y bajo de blandura sugieren que los GEI presentan bastante resistencia para intercambiar densidad electrónica. Dado que el valor absoluto del potencial químico es menor que el de la dureza, estas moléculas puede considerarse como poco electrofílicas. Ocurre lo contrario para el C<sub>59</sub>Co, también tiene la capacidad de adquirir carga y no presenta mucha resistencia para intercambiar densidad electrónica, lo que lo convierte en mejor electrófilo comparado con los GEI.

Molécula	$A$ (eV)	$I$ (eV)	$\chi$ (eV)	$\mu$ (eV)	$\eta$ (eV)	$S$ (eV) <sup>-1</sup>	$\omega$ (eV)	$\Delta N_{max}$
CO <sub>2</sub>	-1.29	13.51	6.11	-6.11	14.81	0.07	1.26	0.41
CH <sub>4</sub>	-3.10	12.24	4.57	-4.57	15.34	0.07	0.68	0.30
N <sub>2</sub> O	-0.84	12.77	5.97	-5.97	13.61	0.07	1.31	0.44
C <sub>59</sub> Co	3.02	6.39	4.71	-4.71	3.38	0.30	3.28	1.39

Tabla 5.6. Índices de reactividad globales para el CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O y C<sub>59</sub>Co.

Otras propiedades de interés son las electrónicas. Para determinar la carga ( $C$ ) de los átomos de forma más fiable se realizó un análisis de orbitales naturales de enlace (NBO). La distribución de cargas sobre los átomos determina los pares donantes y aceptores, incluyendo la transferencia de carga en la molécula (107). Una herramienta muy útil para visualizar las distribuciones de carga son los mapas de potencial electrostático molecular (MESP). Un MESP se define como el contorno externo de la densidad electrónica de una molécula. Los MESP son útiles para la comprensión de la reactividad química, pues mediante una escala de colores indican cuáles son las regiones que carecen o que tienen un exceso de densidad electrónica en una molécula. Las regiones que carecen de densidad electrónica pueden atacar a especies ricas en electrones o viceversa (108–110).

Después de hacer un análisis NBO y construir algunas MESP, en la figura 5.2 se observa que los átomos de oxígeno del CO<sub>2</sub> tienen carga negativa mientras que el carbono tiene carga positiva, esto da origen a una zona de alta densidad electrónica en los extremos de esta molecula; para el caso del CH<sub>4</sub> los átomos de hidrógeno tiene carga positiva mientras que el carbono tiene carga negativa, lo que podría dificultar la adsorción debido a la repulsión electrostática; en el N<sub>2</sub>O el átomo de oxígeno tiene carga negativa al igual que el átomo de nitrógeno del extremo mientras que el

nitrógeno central tiene carga positiva, lo que también da origen a una zona de alta densidad electrónica en los extremos. Ahora, en la figura 5.3 se observa que al dopar el fullereno  $C_{60}$  con Co, hay una transferencia de carga entre los átomos de C y Co, lo que da lugar a una distribución desequilibrada de la carga en el fullereno. El Co tiene carga positiva mientras que los átomos de carbono a su alrededor tiene carga negativa, lo que crea una zona con baja densidad electrónica alrededor de este TM, esta situación da indicios de que es la zona adecuada para adsorber los GEI propuestos. Para confirmar lo anterior, se hará uso de las funciones condensadas de Fukui y el descriptor dual. Para calcular las funciones condensadas de Fukui, se utilizaron las cargas provenientes de un análisis NBO del tipo vertical, por lo que las ecuaciones (3.112) y (3.113) se pueden reescribir como (111, 112)

$$f_k^- = C_k - C_k^+ \quad (5.3)$$

$$f_k^+ = C_k^- - C_k \quad (5.4)$$

donde  $C_k^{+/-}$  es la carga del k-ésimo átomo en la molécula obtenida de la estructura GS con carga +1 y -1 de forma vertical.

En la figura 5.4 se muestran las funciones condensadas de Fukui. Dado que  $f^+$  está asociado a sitios adecuados para un ataque nucleofílico y  $f^-$  a sitios adecuados para un ataque electrofílico, cuanto más grande sea el valor absoluto de estas funciones, más adecuado es el sitio para aceptar o donar carga, respectivamente. En el caso del  $CO_2$  se observa que el átomo de C es más propenso a aceptar carga mientras que los átomos de O pueden ceder carga más fácilmente. Para el  $CH_4$  el C puede donar carga y los H aceptar carga. Con respecto al  $N_2O$  el N del centro solo puede aceptar carga y el N del lado derecho puede donar o aceptar carga, mientras que el O de la izquierda es más propenso a donar carga. En el  $C_{59}Co$ , el Co es propenso a donar y ceder carga, por lo que podría esperarse que haya transferencia de carga de los GEI al heterofullereno o viceversa.

Para verificar la estabilidad del heterofullereno  $C_{59}Co$ , se utilizará la energía de formación ( $E_f$ ) como indicador

$$E_f = EE_{C_{59}Co} - 59EE_C - EE_{Co} \quad (5.5)$$

donde  $EE_{C_{59}Co}$ ,  $EE_C$  y  $EE_{Co}$  son las energías electrónicas del  $C_{59}Co$  y de un solo átomo de C y Co, respectivamente. Se tiene que la  $E_f$  es de -435.302 eV, lo que se traduce en alta estabilidad termodinámica, por lo que en principio, el  $C_{59}Co$  podría ser sintetizado. Esta gran  $E_f$  refleja la formación de múltiples enlaces.

A continuación se compara la energía de los orbitales moleculares frontera (FMO) y su brecha energética ( $E_{gap}$ ) con datos de referencia, en su mayoría teóricos.

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (5.6)$$

donde  $E_{LUMO}$  y  $E_{HOMO}$  son las energías de los FMO LUMO y HOMO, respectivamente.

Se ha encontrado que  $E_{gap}$  representa la tendencia general de los fullerenos a no reaccionar con otras moléculas o el grado de estabilidad cinética. De modo que un valor grande de  $E_{gap}$  hace referencia a una molécula estable, mientras que un valor pequeño puede interpretarse como una molécula reactiva (113).

<sup>e</sup>Se tomaron las energías de los FMO para el caso de espín restringido.

<sup>f</sup>Datos de referencia teóricos. Solo para el  $C_{60}$  es experimental.

Molécula	Teórico <sup>ae</sup>			$E_{\text{gap}}^f$ (eV)	$E_r^b$ (%)
	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{gap}}$ (eV)		
CO <sub>2</sub>	-0.248	-8.852	8.604	8.16 (114)	5.44
CH <sub>4</sub>	1.021	-9.392	10.413	13.79 (115)	24.49
N <sub>2</sub> O	-1.483	-8.193	6.710	8.79 (116)	23.66
C <sub>60</sub>	-4.206	-5.866	1.660	1.63 (106)	1.84
C <sub>59</sub> Co	-4.057	-4.840	0.783	0.42 (97)	86.43

Tabla 5.7. Energía de los orbitales moleculares frontera y su brecha energética para el CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, C<sub>60</sub> y C<sub>59</sub>Co.

En la tabla 5.7 se observa que los resultados no son tan precisos en algunos casos. La diferencia más grande es para el C<sub>59</sub>Co con un 86.43% de error, mientras que la más pequeña es para el C<sub>60</sub> con un 1.84% de error. Como este método reproduce bastante bien el único dato experimental tiene cierta fiabilidad, pues la estructura del C<sub>60</sub> representa la mayor parte de los sistemas moleculares a estudiar. También se encontró que el valor de  $E_{\text{gap}}$  para el C<sub>59</sub>Co es menor que el de C<sub>60</sub>, esto se traduce en una mayor reactividad para el C<sub>59</sub>Co tal como se esperaba. De manera general, a nivel de teoría PBE-D3/6-311G(d,p) se logra una buena descripción de las propiedades estructurales de forma experimental y teórica, y una descripción aceptable de las propiedades energéticas y electrónicas para sistemas con este tipo de moléculas. De este modo, el método propuesto será utilizado para estudiar la adsorción de las moléculas CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O en heterofullerenos C<sub>59</sub>Co.

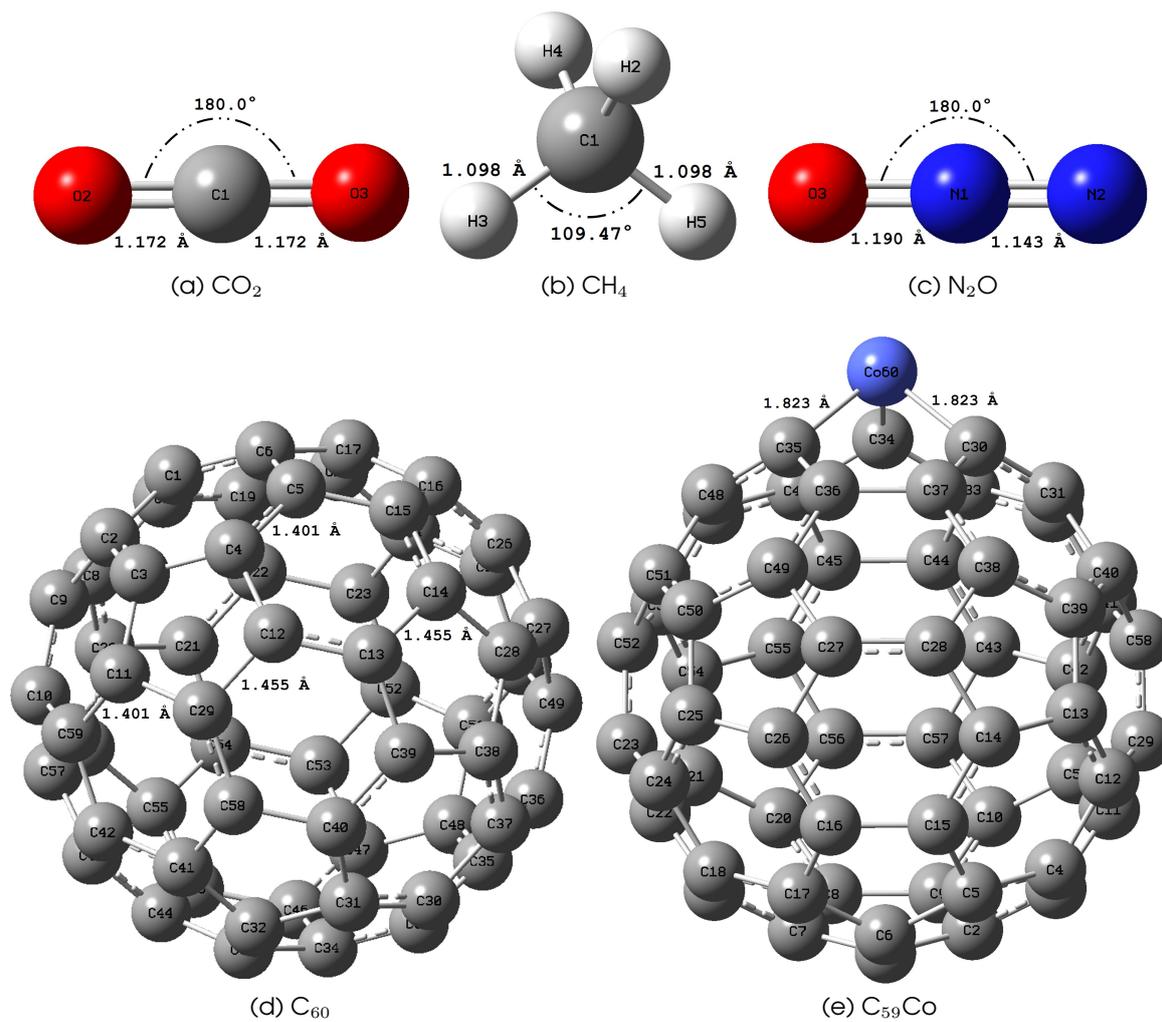
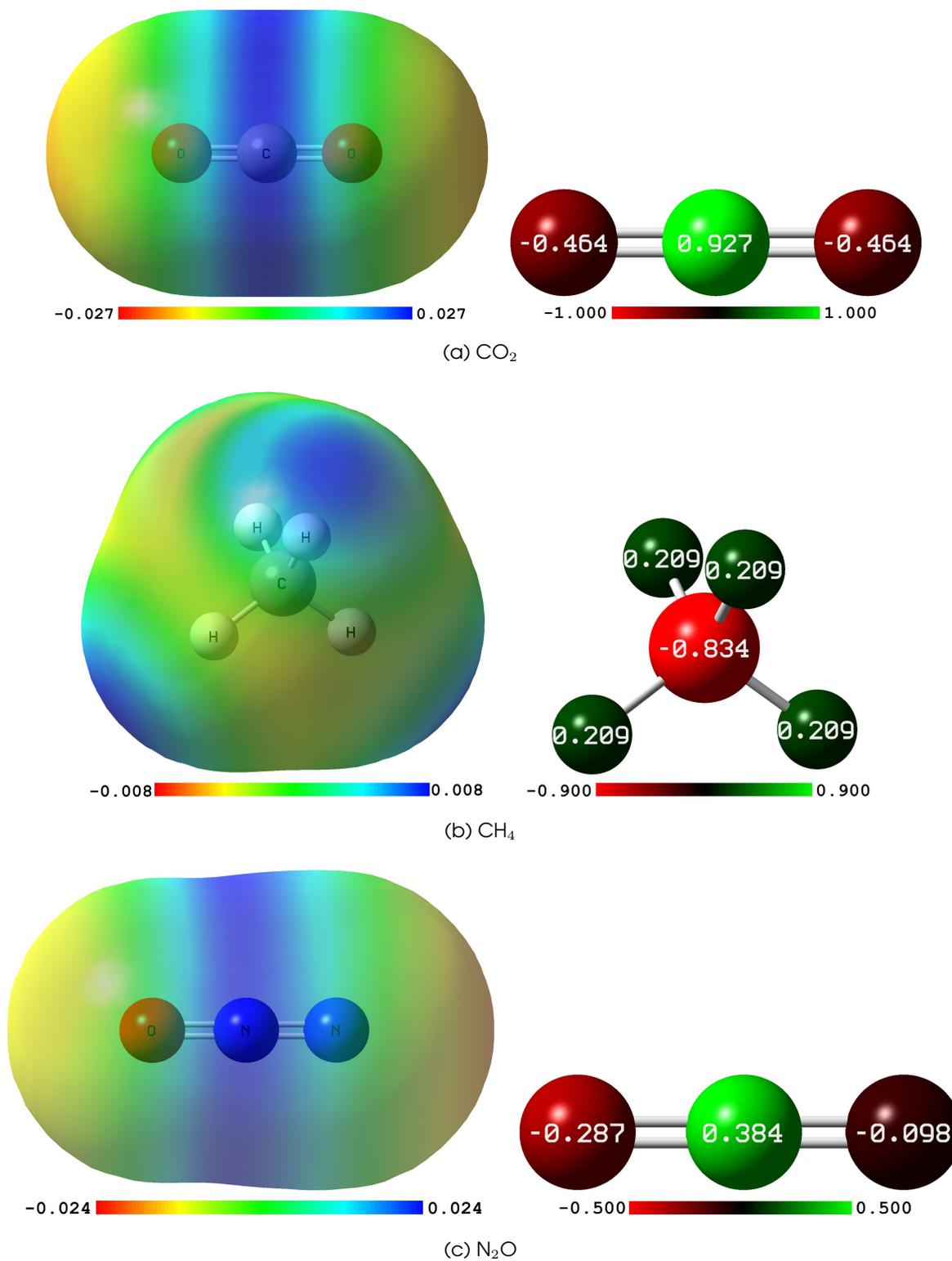


Figura 5.1. Estructuras optimizadas de las moléculas  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{60}$  y  $\text{C}_{59}\text{Co}$ .

Figura 5.2. MESP (izquierda) y análisis NBO (derecha) para el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$ .

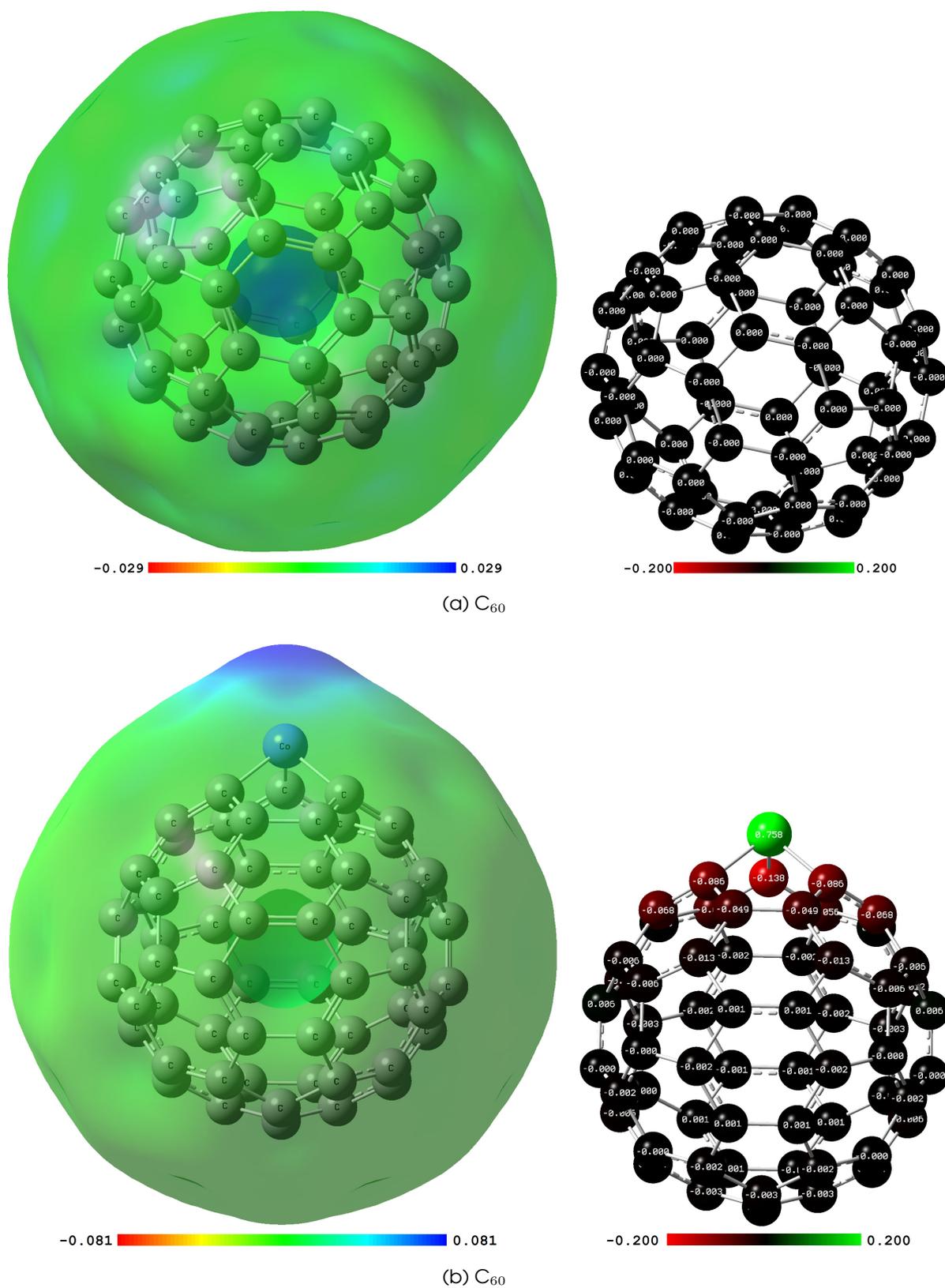


Figura 5.3. MESP (izquierda) y análisis NBO (derecha) para el  $C_{60}$  y  $C_{59}Co$ .

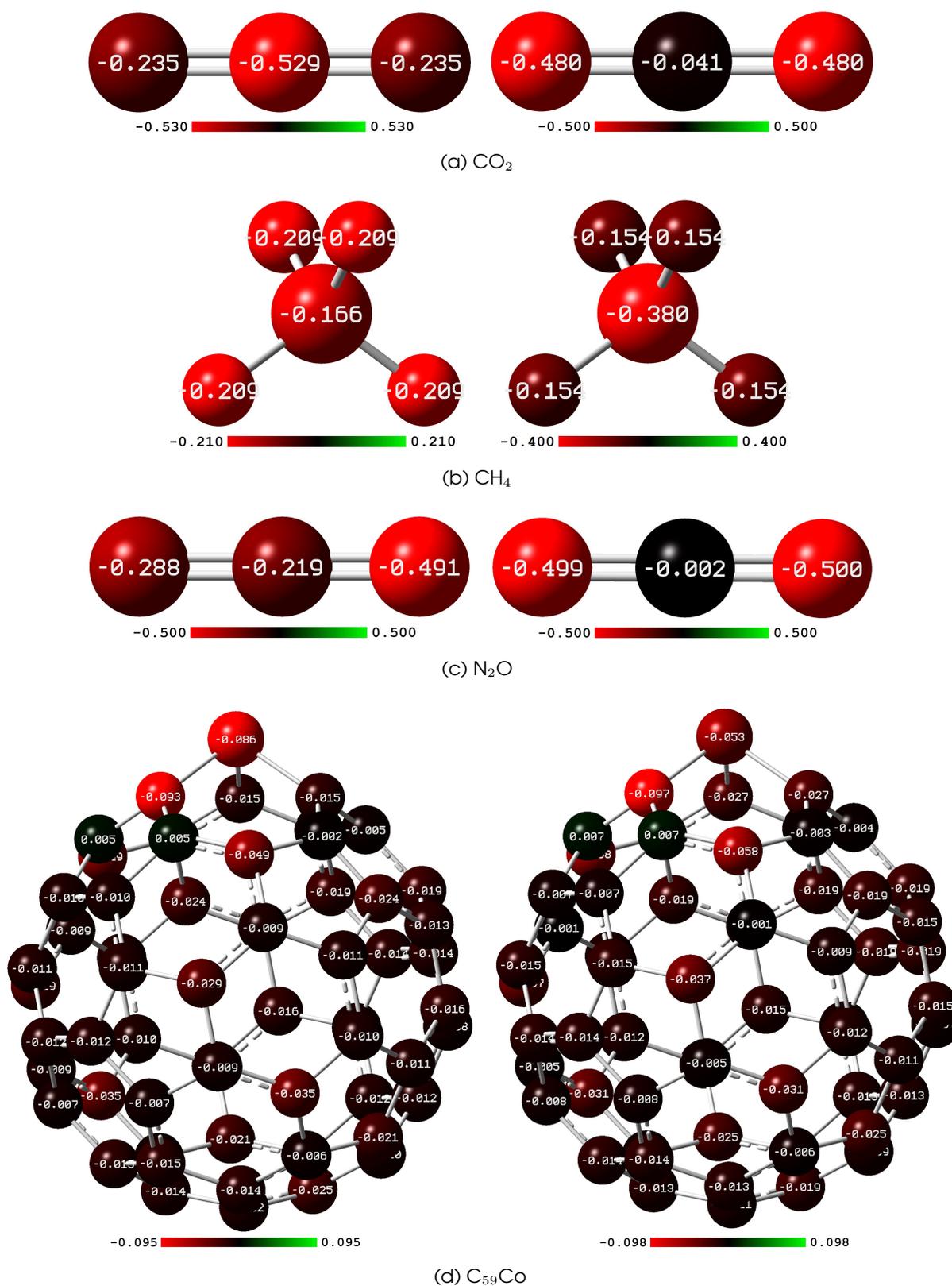
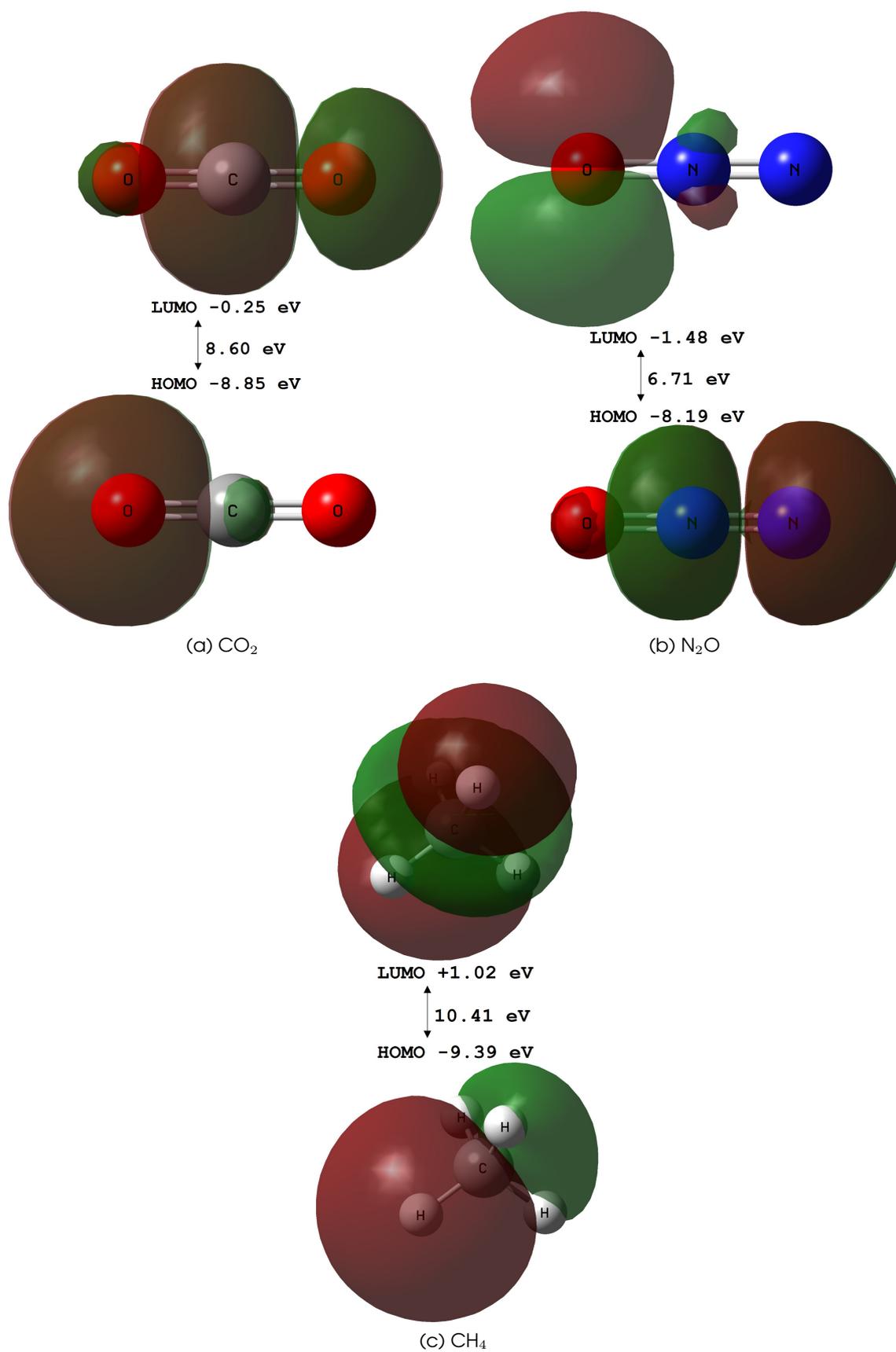
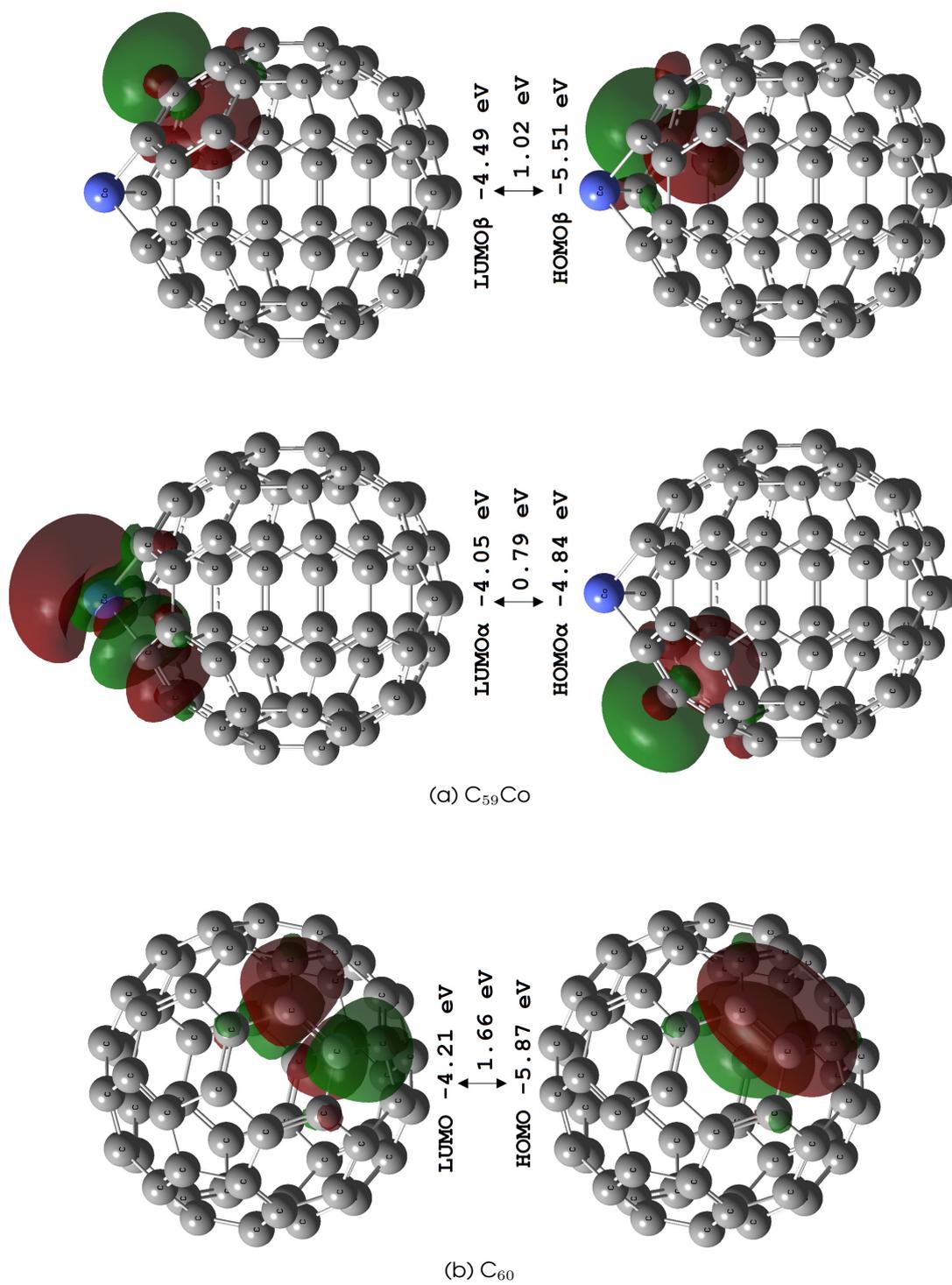


Figura 5.4. Funciones condensadas de Fukui  $f^+$  (izquierda) y  $f^-$  (derecha) para el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{C}_{59}\text{Co}$ .

Figura 5.5. FMO para el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$ .

Figura 5.6. FMO para el  $C_{60}$  y  $C_{59}Co$ .

A continuación, se analizarán los resultados obtenidos de la interacción del heterofullereno  $C_{59}Co$  con los gases de efecto invernadero  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $N_2O$  a nivel de teoría PBE-D3/6-311G(d,p) en Gaussian 09. Las propiedades electrónicas y energéticas se calcularon de forma adiabática utilizando la  $EE_{ZPE}$ , excepto las funciones de Fukui las cuales se obtuvieron de forma vertical. Los índices de reactividad se reportaron con base en definiciones dadas en el contexto de reactividad química en DFT.

## 6.1. Sistema $C_{59}Co-CO_2$

### 6.1.1. Propiedades Estructurales

Para este sistema se probaron 3 diferentes arreglos atómicos y multiplicidades. Se encontró que las estructuras II y III con multiplicidad 2 conducían a la misma  $EE$  y  $EE_{ZPE}$ . De manera arbitraria se eligió la número II. Las estructuras restantes se encuentran en el Anexo.

Estructura	M	EE (eV)	$EE_{ZPE}$ (eV)	$\Delta EE$ (eV)	$\Delta EE_{ZPE}$ (eV)
I	2	-103863.72	-103853.68	-0.02	-0.01
I	4	-103862.34	-103852.39	-1.40	-1.30
I	6	-103861.26	-103851.34	-2.48	-2.35
II	2	-103863.74	-103853.69	0.00	0.00
II	4	-103862.38	-103852.44	-1.36	-1.25
II	6	-103861.21	-103851.28	-2.53	-2.41
III	2	-103863.74	-103853.69	0.00	0.00
III	4	-103862.47	-103852.52	-1.27	-1.17
III	6	-103861.26	-103851.34	-2.48	-2.35

Tabla 6.1. Energía electrónica, energía electrónica corregida con la ZPE y multiplicidad para los diferentes arreglos atómicos del sistema  $C_{59}Co-CO_2$ .

De este modo, las propiedades reportadas y los parámetros e índices calculados para la interacción  $C_{59}Co-CO_2$  se obtuvieron de la estructura II con multiplicidad 2.

$$\Delta EE = EE^{GS} - EE^{i,j} \quad (6.1)$$

$$\Delta EE_{ZPE} = EE_{ZPE}^{GS} - EE_{ZPE}^{i,j} \quad (6.2)$$

donde  $\Delta EE$  y  $\Delta EE_{ZPE}$  son energías relativas,  $i$  hace referencia a la etiqueta de la estructura y  $j$  a la multiplicidad.

Longitud de Enlace (Å)			Ángulo de Enlace (°)		
Enlace <sup>a</sup>	Teórico <sup>b</sup>	$\Delta^c$	Enlaces <sup>a</sup>	Teórico <sup>b</sup>	$\Delta^c$
C <sup>35</sup> -Co <sup>60</sup>	1.836	0.013	C <sup>35</sup> -Co <sup>60</sup> -C <sup>30</sup>	86.01	-1.04
C <sup>30</sup> -Co <sup>60</sup>	1.836	0.013	C <sup>34</sup> -Co <sup>60</sup> -C <sup>30</sup>	94.25	-1.94
C <sup>34</sup> -Co <sup>60</sup>	1.803	0.012	C <sup>34</sup> -Co <sup>60</sup> -C <sup>35</sup>	94.25	-1.94
Co <sup>60</sup> -O <sup>61</sup>	2.163	-	O <sup>61</sup> -C <sup>62</sup> -O <sup>63</sup>	178.56	-1.44
O <sup>61</sup> =C <sup>62</sup>	1.183	0.011			
C <sup>62</sup> =O <sup>63</sup>	1.161	-0.011			

Tabla 6.2. Longitudes y ángulos de enlace teóricos para el sistema C<sub>59</sub>Co-CO<sub>2</sub> II M2.

Los resultados de la simulación indican que la configuración más estable es la mostrada en la figura 6.1 con una distancia de enlace entre el átomo de Co y O de 2.163 Å. Hay cambios ligeros en las longitudes y ángulos de enlace como se muestra en la tabla 6.2, por lo que podría tratarse de una fisiorción. Se observa que las distancias de enlace en el C<sub>59</sub>Co se alargan (signo positivo de  $\Delta$ ), mientras que en el CO<sub>2</sub> un enlace C=O se acorta (signo negativo de  $\Delta$ ). Por otro lado, los ángulos de enlace de este sistema se cierran con respecto a las moléculas que no interactúan. Este aumento en las distancias puede atribuirse a una transferencia de carga.

### 6.1.2. Propiedades Electrónicas y Energéticas

Con el objetivo de elucidar las propiedades electrónicas de este sistema se realizó un análisis NBO para determinar las cargas de los átomos, así mismo, se construyó un mapa MESP para visualizar las distribuciones de carga. Los resultados se muestran en la tabla 6.3 y en la figura 6.2.

Átomo <sup>a</sup>	Carga (e)			
	C <sub>59</sub> Co-CO <sub>2</sub>	C <sub>59</sub> Co	CO <sub>2</sub>	$\Delta^d$
C <sup>30</sup>	-0.074	-0.086	-	0.012
C <sup>34</sup>	-0.175	-0.138	-	-0.037
C <sup>35</sup>	-0.074	-0.086	-	0.012
Co <sup>60</sup>	0.811	0.758	-	0.053
O <sup>61</sup>	-0.551	-	-0.464	-0.087
C <sup>62</sup>	0.991	-	0.927	0.064
O <sup>63</sup>	-0.389	-	-0.464	0.075

Tabla 6.3. Análisis NBO para el sistema C<sub>59</sub>Co-CO<sub>2</sub> II M2.

<sup>a</sup>El superíndice en los átomos indica su posición en la molécula. Para mayor claridad ver figura 6.1.

<sup>b</sup>Obtenida en este trabajo de tesis.

<sup>c</sup>Diferencia de longitudes y ángulos de enlace entre el sistema C<sub>59</sub>Co-CO<sub>2</sub> II M2 y las moléculas C<sub>59</sub>Co y CO<sub>2</sub>. Para mayor información ver tablas 5.2 y 5.3.

<sup>d</sup>Diferencia de carga entre el sistema C<sub>59</sub>Co-CO<sub>2</sub> II M2 y el C<sub>59</sub>Co y CO<sub>2</sub> obtenidas en este trabajo de tesis.

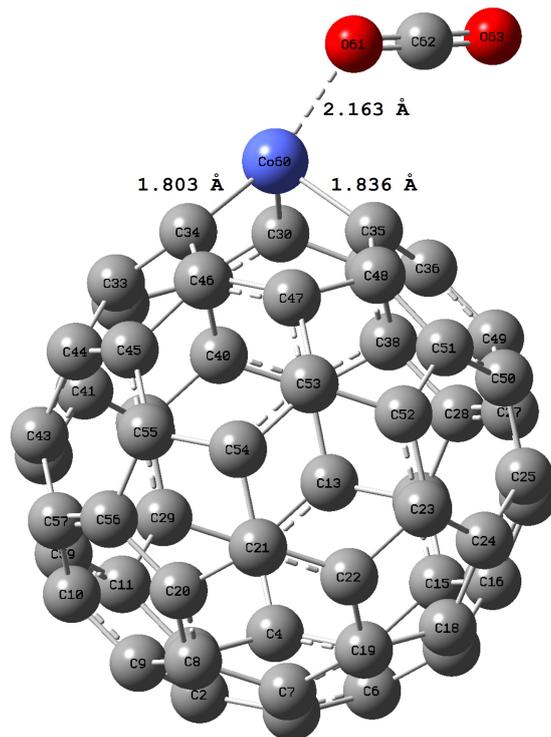


Figura 6.1. Estructura optimizada del sistema  $C_{59}Co-CO_2$  II M2.

Se observa que existe transferencia de carga entre ambas moléculas. Para determinar la cantidad de carga transferida se hace una suma de las cargas de cada átomo en el  $CO_2$  por ser la molécula más pequeña. La suma da +0.051, por lo que se transfieren 0.051 e del  $CO_2$  al  $C_{59}Co$ .

Estado de Espín	$E_{LUMO}$ (eV)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{gap}$ (eV)
$\alpha$	-3.95	-4.68	0.73
$\beta$	-4.34	-5.41	1.07

Tabla 6.4. Energía de los orbitales moleculares frontera y su brecha energética para el sistema  $C_{59}Co-CO_2$  II M2.

Como se comentó anteriormente, la brecha energética HOMO-LUMO es un parámetro electrónico importante que da información sobre la reactividad del sistema estudiado. En el caso de sistemas con espín no restringido se calcula la  $E_{gap}$  con los FMO más cercanos, en este caso son los HOMO y LUMO con estado de espín  $\alpha$ . Este pequeño valor de  $E_{gap}$  sugiere que la reactividad del sistema  $C_{59}Co-CO_2$  es muy alta probablemente a una baja estabilidad.

Los FMO con estado de espín  $\beta$  no participan en la reactividad de este sistema. El orbital  $HOMO_{\alpha}$  (ver figura 6.3) está cercano de la región dopada y puede donar densidad electrónica. Si se agrega carga podría esperarse que los enlaces del  $CO_2$  se debiliten.

En el caso de las propiedades energéticas, en primer lugar se hará uso de los índices de reactividad y posteriormente de la energía de adsorción. Para calcular los

índices globales se realizaron simulaciones del tipo adiabáticas de los sistemas iónicos con 2 multiplicidades diferentes tomando como referencia la estructura del sistema  $C_{59}Co-CO_2$  II M2 a la cual se le agregó y quitó un electrón. Los resultados (ver tabla 6.5) muestran que los iones más estables son aquellos con multiplicidad 1. Utilizando la  $EE_{ZPE}$  y las ecuaciones (5.1) y (5.1) se calcularon la afinidad electrónica y el 1° potencial de ionización adiabáticos.

C	M	EE (eV)	$EE_{ZPE}$ (eV)
-1	1	-103857.56	-103847.49
-1	3	-103856.81	-103846.83
+1	1	-103866.59	-103856.59
+1	3	-103866.22	-103856.28

Tabla 6.5. Carga, multiplicidad, energía electrónica y energía electrónica corregida con la ZPE para los aniones del sistema  $C_{59}Co-CO_2$  II M2.

Con el primer potencial de ionización y la afinidad electrónica calculados previamente, y utilizando las ecuaciones (3.88), (3.95), (3.96) y (3.90) se obtuvo la electro-negatividad, potencial químico, dureza y blandura química. Como la naturaleza de este sistema es electrofílica según se muestra en la figura 6.2, también se calculó el índice de electrofiliidad y el número máximo de electrones que puede adquirir con las ecuaciones (3.102) y (3.103), respectivamente. Los resultados se muestran en la tabla 6.6.

A (eV)	I (eV)	$\chi$ (eV)	$\mu$ (eV)	$\eta$ (eV)	S (eV) <sup>-1</sup>	$\omega$ (eV)	$\Delta N_{max}$
2.90	6.20	4.55	-4.55	3.30	0.30	3.14	1.38

Tabla 6.6. Índices de reactividad globales para el sistema  $C_{59}Co-CO_2$  II M2.

Los valores de la electronegatividad y potencial químico indican que este sistema puede adquirir con relativa facilidad densidad electrónica del entorno. El valor relativamente grande de dureza y bajo de blandura sugieren que este sistema presenta resistencia para intercambiar densidad electrónica. Dado que el valor absoluto del potencial químico es mayor que el de la dureza, el sistema  $C_{59}Co-CO_2$  puede considerarse como buen electrófilo. Lo anterior concuerda con el mapa MESP, el cual muestra regiones con baja densidad electrónica haciendo que este sistema tenga naturaleza electrofílica. La máxima cantidad de carga que puede aceptar este sistema es 1.38 e.

Quizá el parámetro más importante es la energía de adsorción, pues ésta es la que determina el tipo de adsorción

$$E_a = EE_{ZPE}^{C_{59}Co-GEI} - EE_{ZPE}^{C_{59}Co} - EE_{ZPE}^{GEI} \quad (6.3)$$

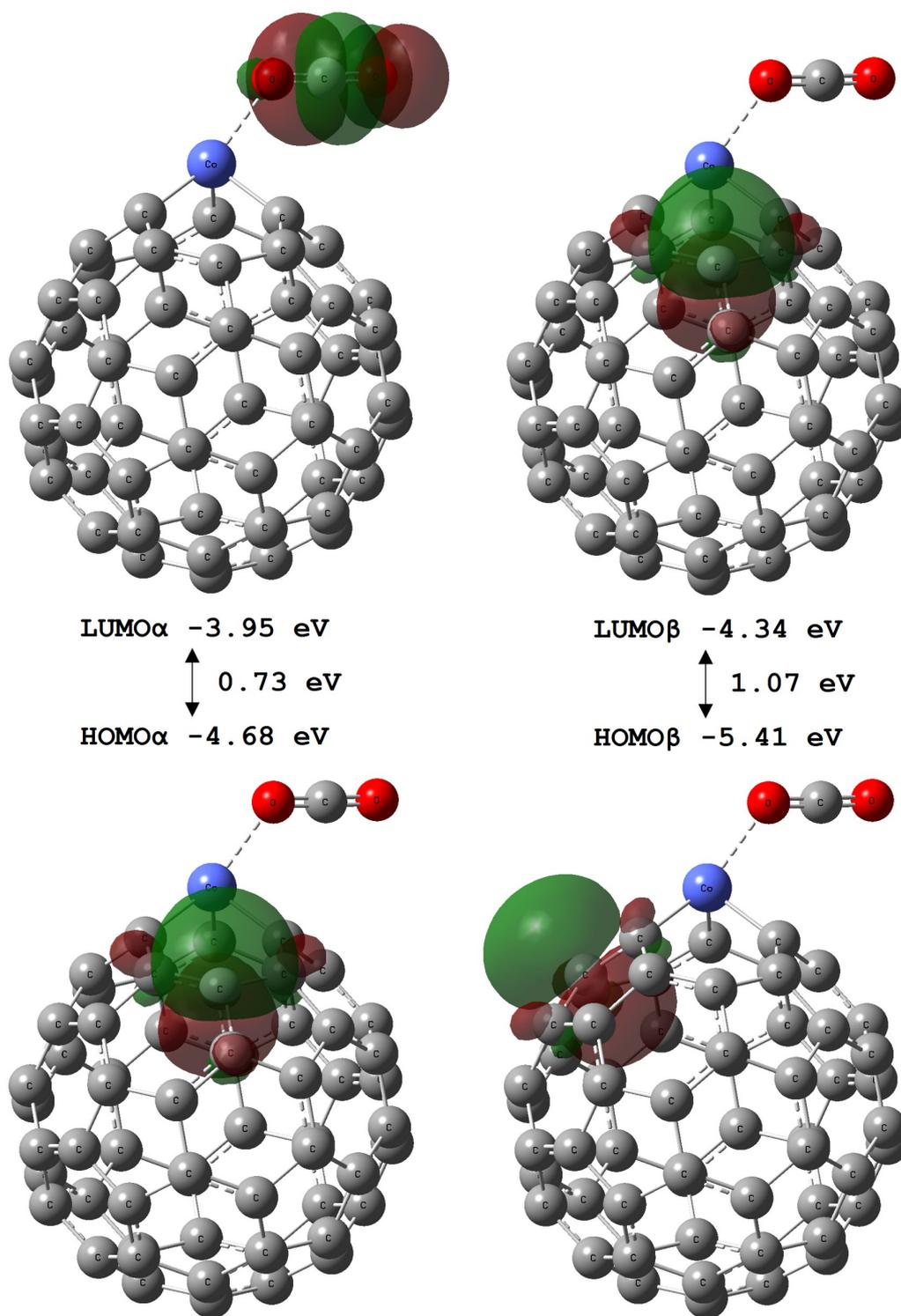
donde  $EE_{ZPE}^{C_{59}Co-GEI}$ ,  $EE_{ZPE}^{C_{59}Co}$  y  $EE_{ZPE}^{GEI}$  son las energías electrónicas corregidas con la ZPE para el sistema  $C_{59}Co-GEI$  y las moléculas  $C_{59}Co$  y  $CO_2$ ,  $CH_4$  o  $N_2O$ , respectivamente. Para una adsorción favorable, la  $E_a$  calculada debe tener un valor negativo.

Se obtuvo un valor de  $E_a$  de -0.51 eV o -49.21 kJ/mol. Este resultado sugiere una interacción relativamente débil, es una fisisorción.

En la literatura se han encontrado trabajos relacionados a la adsorción de  $\text{CO}_2$  en diversos sistemas, por ejemplo:

- A nivel de teoría B3LYP/6-31G(d) en Gaussian 09 se estudió la adsorción de  $\text{CO}_2$  en heterofullerenos  $\text{C}_{59}\text{B}$  y se encontró una  $E_a$  de  $-8.535$  kJ/mol. También se encontró que añadir carga al sistema mejora la adsorción, utilizando el heterofullerenos  $\text{C}_{59}\text{B}^-$  se encontró una  $E_a$  de  $-64.475$  kJ/mol (117).
- Usando métodos basados en DFT implementados en Dmol<sup>3</sup> se estudió la adsorción de  $\text{CO}_2$  en fullerenos  $\text{B}_{40}$ ,  $\text{B}_{40}^-$ , y el endofullereno  $\text{Li@B}_{40}$ . Se obtuvieron una  $E_a$  de  $0.59$  eV para el sistema  $\text{B}_{40}\text{-CO}_2$ ,  $1.11$  eV para el  $\text{B}_{40}^-\text{-CO}_2$  y  $0.75$  eV para el  $\text{Li@B}_{40}\text{-CO}_2$ . También se encontró que añadir carga al sistema mejora la adsorción de forma termodinámica (118).
- Usando métodos basados en DFT implementados en Dmol<sup>3</sup> se estudió la adsorción de  $\text{CO}_2$  en heterofullerenos  $\text{C}_{24}\text{C}_{24}\text{P}$ . Se encontró una  $E_a$  de  $-0.45$  eV en ausencia de campo eléctrico y de  $-0.99$  eV en presencia de uno (119).



Figura 6.3. FMO del sistema  $C_{59}Co-CO_2$  II M2.

## 6.2. Sistema C<sub>59</sub>Co-CH<sub>4</sub>

### 6.2.1. Propiedades Estructurales

Para este sistema solo se probó un arreglo atómico y 3 multiplicidades diferentes. Se encontró que la estructura con multiplicidad 2 tiene la menor EE y EE<sub>ZPE</sub>. Las estructuras restantes se encuentran en el Anexo.

Estructura	M	EE (eV)	EE <sub>ZPE</sub> (eV)	ΔEE (eV)	ΔEE <sub>ZPE</sub> (eV)
I	2	-99836.59	-99825.65	0.00	0.00
I	4	-99835.36	-99824.51	-1.23	-1.14
I	6	-99834.19	-99823.37	-2.40	-2.28

Tabla 6.7. Energía electrónica, energía electrónica corregida con la ZPE y multiplicidad para el sistema C<sub>59</sub>Co-CH<sub>4</sub>.

Por lo tanto, las propiedades reportadas y los parámetros e índices calculados para la interacción C<sub>59</sub>Co-CH<sub>4</sub> se obtuvieron de la estructura I con multiplicidad 2.

Longitud de Enlace (Å)			Ángulo de Enlace (°)		
Enlace <sup>e</sup>	Teórico <sup>b</sup>	Δ <sup>f</sup>	Enlaces <sup>e</sup>	Teórico <sup>b</sup>	Δ <sup>f</sup>
C <sup>35</sup> -Co <sup>60</sup>	1.843	0.020	C <sup>35</sup> -Co <sup>60</sup> -C <sup>30</sup>	85.27	-1.78
C <sup>30</sup> -Co <sup>60</sup>	1.843	0.020	C <sup>34</sup> -Co <sup>60</sup> -C <sup>30</sup>	93.73	-2.46
C <sup>34</sup> -Co <sup>60</sup>	1.809	0.018	C <sup>34</sup> -Co <sup>60</sup> -C <sup>35</sup>	93.67	-2.52
Co <sup>60</sup> -H <sup>61</sup>	2.047	-	H <sup>61</sup> -C <sup>62</sup> -H <sup>63</sup>	115.81	6.31
Co <sup>60</sup> -H <sup>63</sup>	1.972	-	H <sup>64</sup> -C <sup>62</sup> -H <sup>65</sup>	111.77	2.27
H <sup>61</sup> =C <sup>62</sup>	1.113	0.015	H <sup>61</sup> -C <sup>62</sup> -H <sup>65</sup>	107.67	-1.83
H <sup>63</sup> =C <sup>62</sup>	1.115	-0.017	H <sup>64</sup> -C <sup>62</sup> -H <sup>63</sup>	107.01	-2.49
H <sup>64</sup> =C <sup>62</sup>	1.096	-0.002	H <sup>61</sup> -C <sup>62</sup> -H <sup>64</sup>	107.38	-2.12
H <sup>65</sup> =C <sup>62</sup>	1.095	-0.003	H <sup>63</sup> -C <sup>62</sup> -H <sup>65</sup>	107.28	-2.22

Tabla 6.8. Longitudes y ángulos de enlace teóricos para el sistema C<sub>59</sub>Co-CH<sub>4</sub> | M2.

Los resultados de la simulación indican que la configuración más estable es la mostrada en la figura 6.4 con interacciones del tipo puentes de hidrógeno y distancias de "enlace" entre el átomo de Co y los de H de 2.047 Å y 1.972 Å. Hay cambios ligeros en las longitudes y ángulos de enlace como se muestra en la tabla 6.8, por lo que podría tratarse también de una fisiorción. Sin embargo, los cambios son más notables que en el sistema C<sub>59</sub>Co-CO<sub>2</sub>, por lo que podría esperarse una mayor  $E_a$ . Se observa que las distancias de enlace en el C<sub>59</sub>Co se alargan (signo positivo de Δ), mientras que en el CH<sub>4</sub> la mayoría de los enlaces C-H se acortan (signo negativo de Δ). Por otro lado, la mayoría de los ángulos de enlace de este sistema se cierran con respecto a las moléculas que no interaccionan. Los ángulos se abren en donde ocurren las interacciones. Este aumento en las distancias y ángulos puede atribuirse a una transferencia de carga, y por tanto, a una mayor repulsión eléctrica.

<sup>e</sup>El superíndice en los átomos indica su posición en la molécula. Para mayor claridad ver figura 6.4.

<sup>f</sup>Diferencia de longitudes y ángulos de enlace entre el sistema C<sub>59</sub>Co-CH<sub>4</sub> | M2 y las moléculas C<sub>59</sub>Co y CH<sub>4</sub>. Para mayor información ver tablas 5.2 y 5.3.

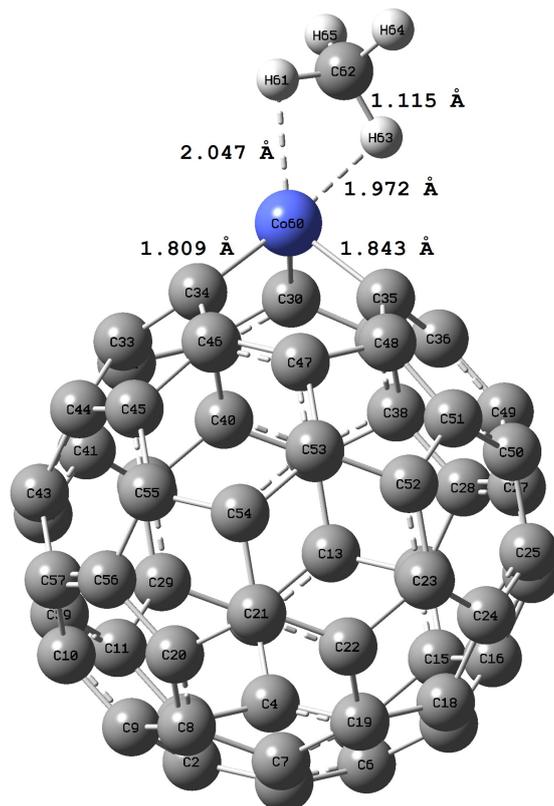


Figura 6.4. Estructura optimizada del sistema  $C_{59}Co-CH_4$  I M2.

### 6.2.2. Propiedades Electrónicas y Energéticas

Con la finalidad de elucidar las propiedades electrónicas de este sistema también se realizó un análisis NBO y se construyó un mapa MESP. Los resultados se muestran en la tabla 6.9 y en la figura 6.5.

Átomo <sup>a</sup>	Carga (e)			
	$C_{59}Co-CH_4$	$C_{59}Co$	$CH_4$	$\Delta^9$
C <sup>30</sup>	-0.066	-0.086	-	0.020
C <sup>34</sup>	-0.172	-0.138	-	-0.034
C <sup>35</sup>	-0.067	-0.086	-	0.019
Co <sup>60</sup>	0.798	0.758	-	0.040
H <sup>61</sup>	0.195	-	0.209	-0.014
C <sup>62</sup>	-0.865	-	-0.834	-0.031
H <sup>63</sup>	0.210	-	0.209	0.001

Tabla 6.9. Análisis NBO para el sistema  $C_{59}Co-CH_4$  I M2.

Se observa que existe transferencia de carga entre ambas moléculas. Al igual que en el sistema anterior, para determinar la cantidad de carga transferida se hace una suma de las cargas de cada átomo en el  $CH_4$  por ser la molécula más pequeña. La suma da +0.036, por lo que se transfieren 0.036 e del  $CH_4$  al  $C_{59}Co$ .

<sup>9</sup>Diferencia de carga entre el sistema  $C_{59}Co-CH_4$  I M2 y el  $C_{59}Co$  y  $CH_4$  obtenidas en este trabajo de tesis.

Estado de Espín	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{gap}}$ (eV)
$\alpha$	-3.94	-4.64	0.70
$\beta$	-4.30	-5.39	1.09

Tabla 6.10. Energía de los orbitales moleculares frontera y su brecha energética para el sistema  $\text{C}_{59}\text{Co-CH}_4$  | M2.

En este caso los FMO más cercanos son los HOMO y LUMO con estado de espín  $\alpha$ . Este pequeño valor de  $E_{\text{gap}}$  sugiere que el sistema  $\text{C}_{59}\text{Co-CH}_4$  es muy reactivo. Estos FMO son los que participan en la reactividad de este sistema. El orbital  $\text{HOMO}_\alpha$  (ver figura 6.6) tiene carácter  $sd$  y presenta un efecto jeringa el cual facilita la transferencia de carga via puentes de hidrógeno.

Los índices globales se calcularon utilizando los sistemas iónicos simulados con 2 multiplicidades diferentes de forma adiabática y tomando como referencia la estructura del sistema  $\text{C}_{59}\text{Co-CH}_4$  | M2 a la cual se le agregó y quitó un electrón. Los resultados (ver tabla 6.11) muestran que los iones más estables son aquellos con multiplicidad 1.

C	M	EE (eV)	$EE_{\text{ZPE}}$ (eV)
+1	1	-99830.48	-99819.51
+1	3	-99828.21	-99817.33
-1	1	-99839.41	-99828.52
-1	3	-99837.61	-99826.76

Tabla 6.11. Carga, multiplicidad, energía electrónica y energía electrónica corregida con la ZPE para los aniones del sistema  $\text{C}_{59}\text{Co-CH}_4$  | M2.

Al igual que en el sistema anterior, para el  $\text{C}_{59}\text{Co-CH}_4$  | M2 también se calculó el primer potencial de ionización y la afinidad electrónica, con los cuales se obtuvo la electronegatividad, potencial químico, dureza y blandura química, el índice de electrofilicidad y el número máximo de electrones que puede adquirir. Los resultados se muestran en la tabla 6.12.

A (eV)	I (eV)	$\chi$ (eV)	$\mu$ (eV)	$\eta$ (eV)	$S$ (eV) <sup>-1</sup>	$\omega$ (eV)	$\Delta N_{\text{max}}$
2.87	6.13	4.50	-4.50	3.26	0.31	3.11	1.38

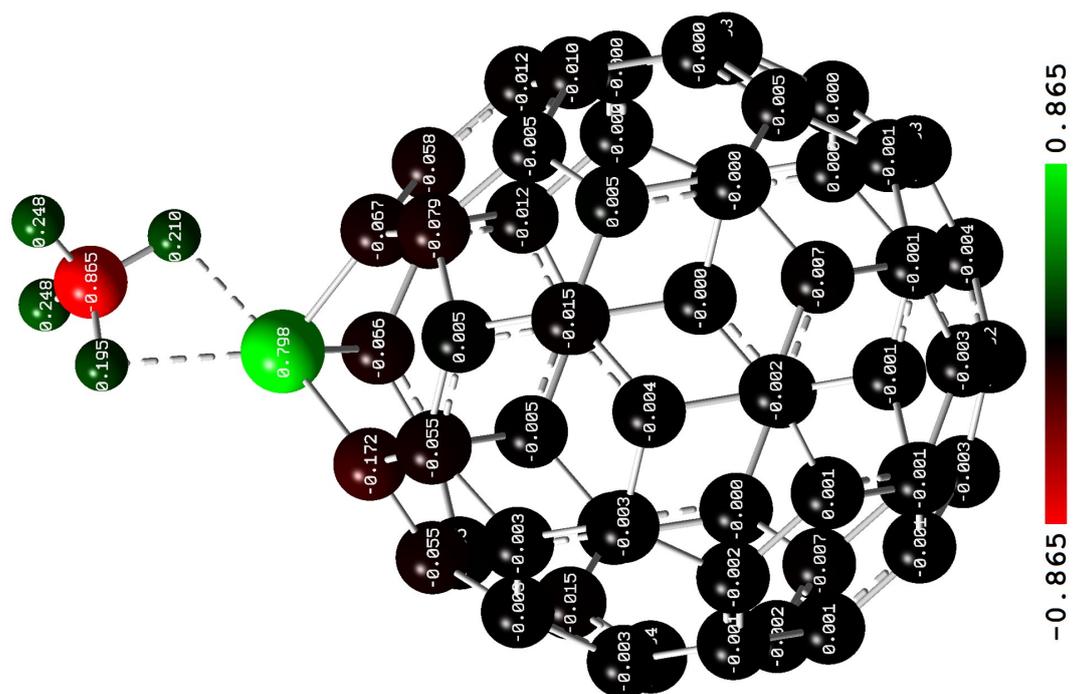
Tabla 6.12. Índices de reactividad globales para el sistema  $\text{C}_{59}\text{Co-CH}_4$  | M2.

Los valores de la electronegatividad y potencial químico indican que este sistema también puede adquirir con relativa facilidad densidad electrónica del entorno. El valor relativamente grande de dureza y bajo de blandura sugieren que este sistema presenta resistencia para intercambiar densidad electrónica. Dado que el valor absoluto del potencial químico es mayor que el de la dureza, el sistema  $\text{C}_{59}\text{Co-CO}_2$  puede considerarse como buen electrófilo. Lo anterior concuerda con el mapa MESP, el cual muestra regiones con baja densidad electrónica haciendo que este sistema tenga naturaleza electrofílica. La máxima cantidad de carga que puede aceptar este sistema es de 1.38 e.

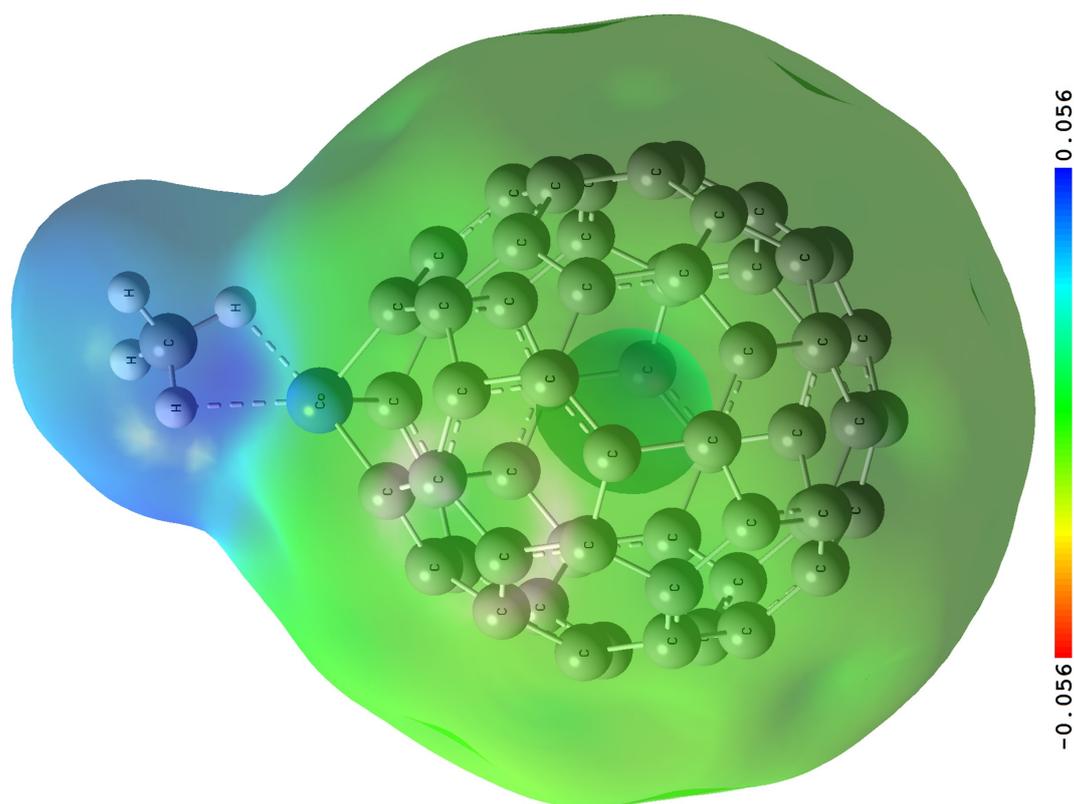
Se obtuvo un valor de  $E_a$  de -0.41 eV o -39.56 kJ/mol. Este resultado sugiere una interacción relativamente débil, es una fisisorción.

También se han encontrado trabajos relacionados a la adsorción de  $\text{CH}_4$  en diversos sistemas, por ejemplo:

- Usando métodos basados en DFT implementados en Dmol<sup>3</sup> se estudió la adsorción de  $\text{CH}_4$  en fullerenos decorados  $\text{ScC}_{48}\text{B}_{12}$ . Se encontró una  $E_a$  de -0.58 eV (120).
- A nivel de teoría UX3LYP/6-311+G\* implementados en GaussSum y GAMESS se estudió la adsorción de  $\text{CH}_4$  en un nanoclúster de  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ . Se encontró una  $E_a$  de -1.35 kJ/mol (121).
- Usando métodos basados en DFT implementados en Dmol<sup>3</sup> se estudió la adsorción de  $\text{CH}_4$  en láminas de grafeno con 50 átomos de carbono. Se encontró una  $E_a$  de -0.33 eV (122).

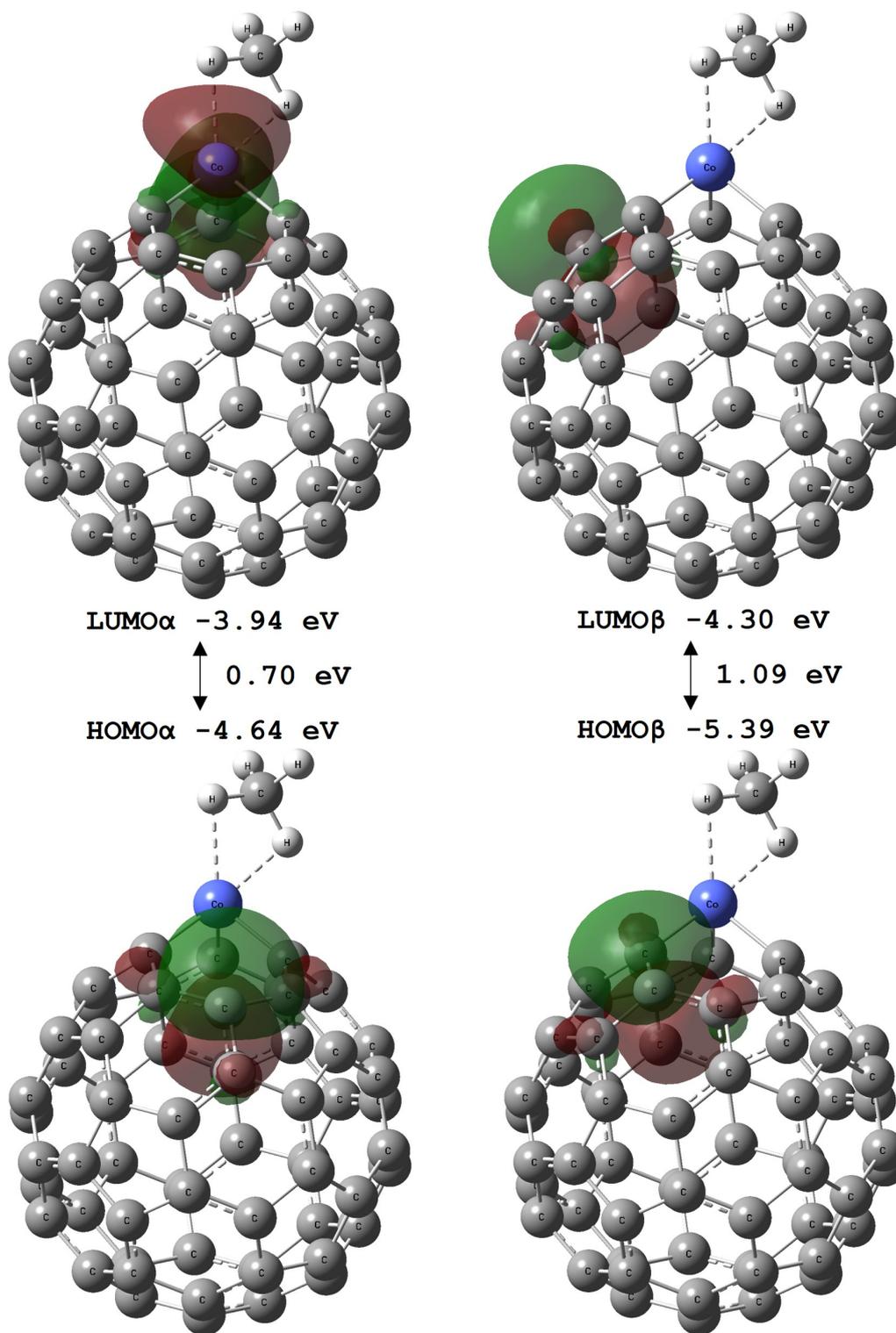


(a) Análisis NBO



(b) MESP

Figura 6.5. Análisis NBO y MESP del sistema  $C_{59}Co-CH_4 | M2$ .

Figura 6.6. FMO del sistema  $C_{59}Co-CH_4$  I M2.

### 6.3. Sistema C<sub>59</sub>Co-N<sub>2</sub>O

#### 6.3.1. Propiedades Estructurales

Para este sistema se probaron 5 arreglos atómicos cada uno con 3 multiplicidades diferentes. Se encontró que las estructuras II y III con multiplicidad 2 conducían a la misma EE y EE<sub>ZPE</sub>. De manera arbitraria se eligió la número III. Las estructuras restantes se encuentran en el Anexo.

Estructura	M	EE (eV)	EE <sub>ZPE</sub> (eV)	ΔEE (eV)	ΔEE <sub>ZPE</sub> (eV)
I	2	-103757.06	-103747.05	-0.63	-0.60
I	4	-103756.17	-103746.22	-1.52	-1.43
I	6	-103754.88	-103745.01	-2.81	-2.64
II	2	-103757.69	-103747.65	0.00	0.00
II	4	-103756.45	-103746.50	-1.24	-1.15
II	6	-103755.32	-103745.40	-2.37	-2.25
III	2	-103757.69	-103747.65	0.00	0.00
III	4	-103756.45	-103746.51	-1.24	-1.14
III	6	-103755.32	-103745.40	-2.37	-2.25
IV	2	-103757.33	-103747.31	-0.36	-0.34
IV	4	-103756.07	-103746.14	-1.62	-1.51
IV	6	-103754.83	-103744.93	-2.86	-2.72
V	2	-103757.33	-103747.31	-0.36	-0.34
V	4	-103756.05	-103746.14	-1.64	-1.51
V	6	-103754.77	-103744.87	-2.92	-2.78

Tabla 6.13. Energía electrónica, energía electrónica corregida con la ZPE y multiplicidad para los diferentes arreglos atómicos del sistema C<sub>59</sub>Co-N<sub>2</sub>O.

De este modo, las propiedades reportadas y los parámetros e índices calculados para la interacción C<sub>59</sub>Co-N<sub>2</sub>O se obtuvieron de la estructura III con multiplicidad 2.

Longitud de Enlace (Å)			Ángulo de Enlace (°)		
Enlace <sup>h</sup>	Teórico	Δ <sup>i</sup>	Enlaces <sup>h</sup>	Teórico <sup>b</sup>	Δ <sup>i</sup>
C <sup>35</sup> -Co <sup>60</sup>	1.855	0.032	C <sup>35</sup> -Co <sup>60</sup> -C <sup>30</sup>	84.51	-2.54
C <sup>30</sup> -Co <sup>60</sup>	1.855	0.032	C <sup>34</sup> -Co <sup>60</sup> -C <sup>30</sup>	92.97	-3.22
C <sup>34</sup> -Co <sup>60</sup>	1.818	0.027	C <sup>34</sup> -Co <sup>60</sup> -C <sup>35</sup>	92.99	-3.20
Co <sup>60</sup> -N <sup>61</sup>	1.902	-	O <sup>61</sup> -C <sup>62</sup> -O <sup>63</sup>	178.29	-1.71
N <sup>61</sup> =N <sup>62</sup>	1.148	0.005			
N <sup>62</sup> =O <sup>63</sup>	1.187	-0.003			

Tabla 6.14. Longitudes y ángulos de enlace teóricos para el sistema C<sub>59</sub>Co-CO<sub>2</sub> III M2.

Los resultados de la simulación indican que la configuración más estable es la mostrada en la figura 6.7 con una distancia de enlace entre el átomo de Co y N de 1.902 Å. Hay cambios ligeros en las longitudes y ángulos de enlace como se muestra en la

<sup>h</sup>El superíndice en los átomos indica su posición en la molécula. Para mayor claridad ver figura 6.7.

<sup>i</sup>Diferencia de longitudes y ángulos de enlace entre el sistema C<sub>59</sub>Co-N<sub>2</sub>O III M2 y las moléculas C<sub>59</sub>Co y N<sub>2</sub>O. Para mayor información ver tablas 5.2 y 5.3.

tabla 6.14, por lo que podría tratarse de una fisiorción. Sin embargo, los cambios son más notables que en el sistema  $C_{59}Co-CO_2$ , por lo que podría esperarse que sea el sistema con mayor  $E_a$ . Se observa que las distancias de enlace en el  $C_{59}Co$  se alargan (signo positivo de  $\Delta$ ), mientras que en el  $N_2O$  el doble enlace  $N=O$  se acorta (signo negativo de  $\Delta$ ). Por otro lado, los ángulos de enlace de este sistema se cierran con respecto a las moléculas que no interaccionan. Este aumento en las distancias puede atribuirse a una transferencia de carga.

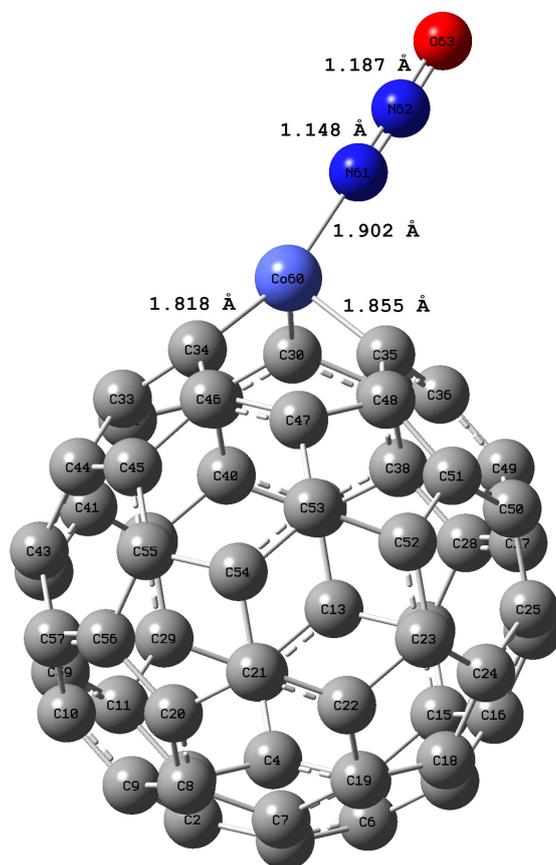


Figura 6.7. Estructura optimizada del sistema  $C_{59}Co-N_2O$  III M2.

### 6.3.2. Propiedades Electrónicas y Energéticas

En la tabla 6.15 y figura 6.8 se muestran el análisis NBO y el mapa MESP, respectivamente. Se observa que existe transferencia de carga entre ambas moléculas. La suma de las cargas de cada átomo en el  $N_2O$  da  $-0.054$ , por lo que se transfieren  $0.054$  e del  $C_{59}Co$  al  $N_2O$ .

En este caso los FMO más cercanos son los HOMO y LUMO con estado de espín  $\alpha$ . Este pequeño valor de  $E_{gap}$  sugiere que el sistema  $C_{59}Co-N_2O$  es muy reactivo. El orbital  $HOMO\alpha$  (ver figura 6.9) está cercano de la región dopada y puede donar densidad electrónica. Si se agrega carga podría esperarse que los enlaces del  $N_2O$  se debiliten.

Los índices globales se calcularon de manera similar que en los sistemas anteriores. Los resultados (ver tabla 6.11) muestran que los iones más estables son aquellos con multiplicidad 1.

Átomo <sup>a</sup>	Carga (e)			
	C <sub>59</sub> Co-CH <sub>4</sub>	C <sub>59</sub> Co	CH <sub>4</sub>	$\Delta^j$
C <sup>30</sup>	-0.035	-0.086	-	0.051
C <sup>34</sup>	-0.204	-0.138	-	-0.066
C <sup>35</sup>	-0.035	-0.086	-	0.051
Co <sup>60</sup>	0.811	0.758	-	0.053
N <sup>61</sup>	-0.271	-	-0.098	-0.173
N <sup>62</sup>	0.450	-	0.384	-0.066
O <sup>63</sup>	-0.233	-	-0.287	0.054

Tabla 6.15. Análisis NBO para el sistema C<sub>59</sub>Co-N<sub>2</sub>O III M2.

Estado de Espín	E <sub>LUMO</sub> (eV)	E <sub>HOMO</sub> (eV)	E <sub>gap</sub> (eV)
$\alpha$	-4.04	-4.80	0.76
$\beta$	-4.50	-5.48	0.98

Tabla 6.16. Energía de los orbitales moleculares frontera y su brecha energética para el sistema C<sub>59</sub>Co-N<sub>2</sub>O III M2.

C	M	EE (eV)	EE <sub>ZPE</sub> (eV)
+1	1	-99830.48	-99819.51
+1	3	-99828.21	-99817.33
-1	1	-99839.41	-99828.52
-1	3	-99837.61	-99826.76

Tabla 6.17. Carga, multiplicidad, energía electrónica y energía electrónica corregida con la ZPE para los aniones del sistema C<sub>59</sub>Co-N<sub>2</sub>O III M2.

A (eV)	I (eV)	$\chi$ (eV)	$\mu$ (eV)	$\eta$ (eV)	S (eV) <sup>-1</sup>	$\omega$ (eV)	$\Delta N_{max}$
3.12	6.27	4.70	-4.70	3.15	0.32	3.50	1.49

Tabla 6.18. Índices de reactividad globales para el sistema C<sub>59</sub>Co-N<sub>2</sub>O III M2.

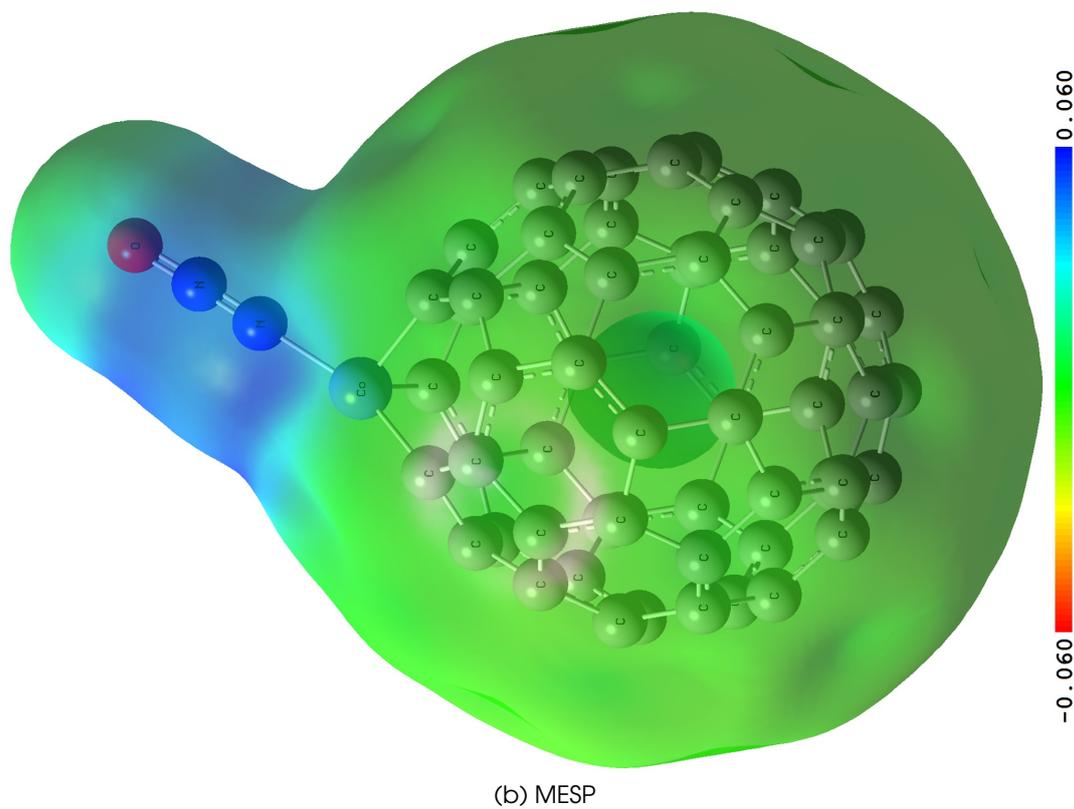
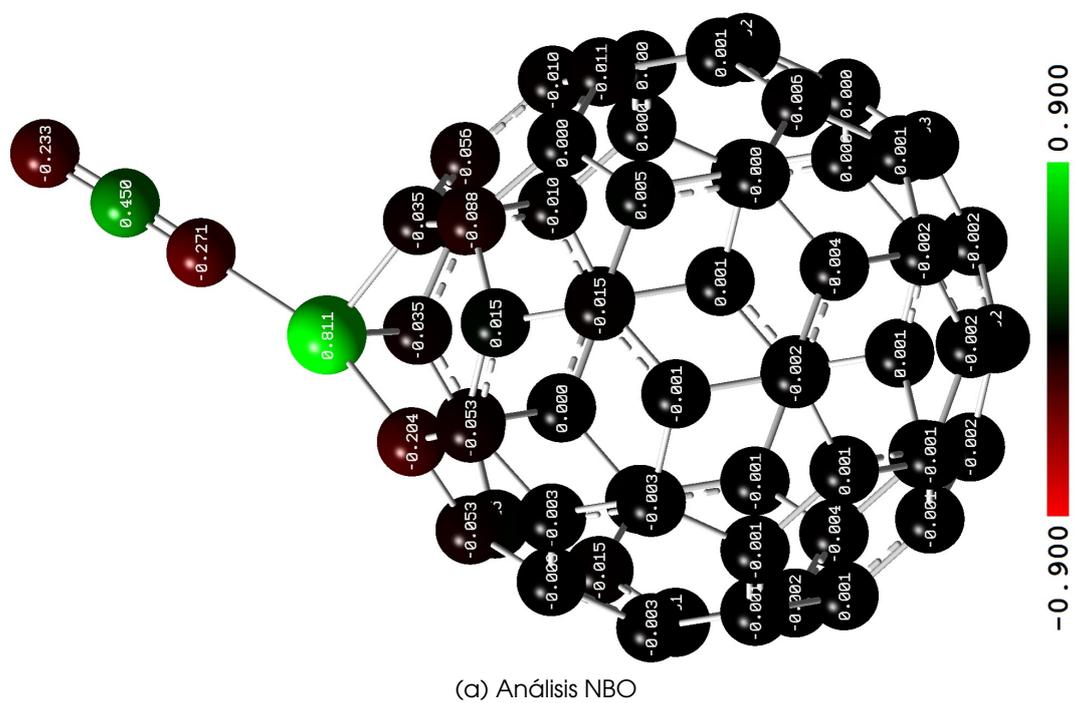
Los valores de la electronegatividad y potencial químico indican que este sistema puede adquirir con relativa facilidad densidad electrónica del entorno. El valor relativamente grande de dureza y bajo de blandura sugieren que este sistema presenta resistencia para intercambiar densidad electrónica. Dado que el valor absoluto del potencial químico es mayor que el de la dureza, el sistema C<sub>59</sub>Co-N<sub>2</sub>O puede considerarse como buen electrófilo. Lo anterior concuerda con el mapa MESP, el cual muestra regiones con baja densidad electrónica haciendo que este sistema tenga naturaleza electrofílica. La máxima cantidad de carga que puede aceptar este sistema es de 1.49 e.

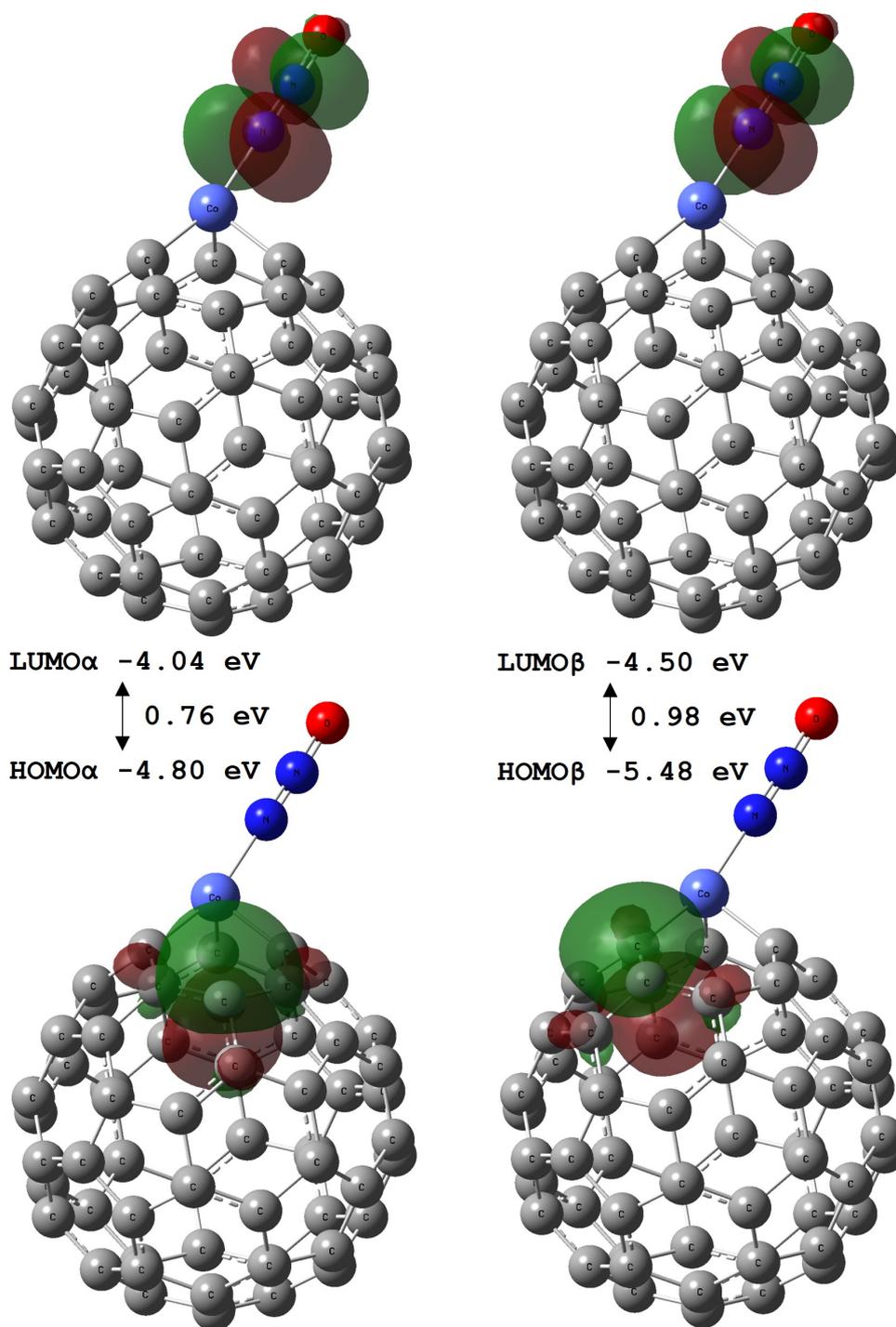
<sup>j</sup>Diferencia de carga entre el sistema C<sub>59</sub>Co-N<sub>2</sub>O y el C<sub>59</sub>Co III M2 y N<sub>2</sub>O obtenidas en este trabajo de tesis.

Se obtuvo un valor de  $E_a$  de -0.88 eV o -84.91 kJ/mol. Este resultado sugiere una interacción relativamente fuerte, es una quimisorción.

Otros trabajos relacionados a la adsorción de  $N_2O$  son los siguientes:

- A nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p) usando Gaussian 03 se estudió la adsorción de  $N_2O$  en láminas de grafeno con 32 átomos de carbono dopadas con Al. Se encontró una  $E_a$  de -33.88 kJ/mol (123).
- Usando métodos basados en DFT implementados en Dmol<sup>3</sup> se estudió la adsorción de  $N_2O$  en fullerenos decorados  $Si@C_{24}N_{24}$ . Se encontró una  $E_a$  de -3.53 eV (124).
- A nivel de teoría B3LYP/6-31G\* usando Gaussian 03 se estudió la adsorción de  $N_2O$  en heterofullerenos  $C_{59}Al$ . Se encontró una  $E_a$  de -41.97 kJ/mol (125).

Figura 6.8. Análisis NBO y MESP del sistema  $C_{59}Co-N_2O$  III M2.

Figura 6.9. FMO del sistema  $C_{59}Co-N_2O$  III M2.

A nivel de teoría PBE-D3/6-311G(d,p) se logra una adecuada descripción de las propiedades estructurales, energéticas y electrónicas de los sistemas estudiados con base en bajos porcentajes de error relativos con respecto a datos experimentales disponibles en la literatura.

Bajo el método propuesto, se confirma parcialmente la hipótesis de una mejor adsorción para las moléculas con pares solitarios de electrones. Se encontró que la adsorción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en el heterofullereno C<sub>59</sub>Co es del tipo física con energías de adsorción de -0.51 y -0.41 eV, respectivamente, mientras que la adsorción de N<sub>2</sub>O fue del tipo química con una energía de absorción de -0.88 eV.

La estabilidad termodinámica del heterofullereno C<sub>59</sub>Co es alta ( $E_f = -435.302$  eV) por lo que en principio podría ser sintetizado. Las estructuras más estables de las moléculas estudiadas tiene las multiplicidades más bajas. El C<sub>59</sub>Co resultó ser mejor electrófilo como se esperaba, sin embargo, para el caso del sistema C<sub>59</sub>Co-N<sub>2</sub>O, la transferencia de carga fue del heterofullereno al N<sub>2</sub>O.

El C<sub>59</sub>Co podría emplearse como material en sensores para la detección de N<sub>2</sub>O, debido a que para el N<sub>2</sub>O la energía de adsorción es más grande comparada con el CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, lo que implica una mayor selectividad para este gas.

Al hacer la comparación con otros sistemas, se concluye que C<sub>59</sub>Co no es el más adecuado para adsorber este tipo de moléculas. Es posible mejorar la adsorción añadiendo carga al heterofullereno C<sub>59</sub>Co como lo sugieren ciertos estudios y/o probar otras posiciones no mostradas en este trabajo.

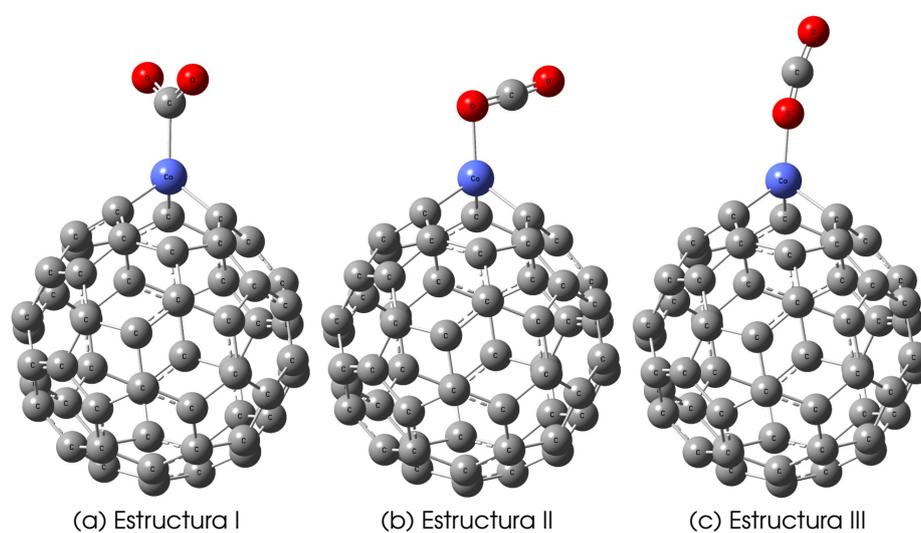


Figura 7.1. Arreglos atómicos para el sistema  $C_{59}Co-CO_2$ .

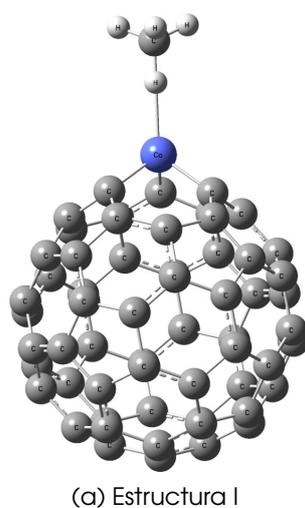


Figura 7.2. Arreglos atómicos para el sistema  $C_{59}Co-CH_4$ .

En todos los sistemas se tomó como sitio de adsorción la zona dopada. En el caso

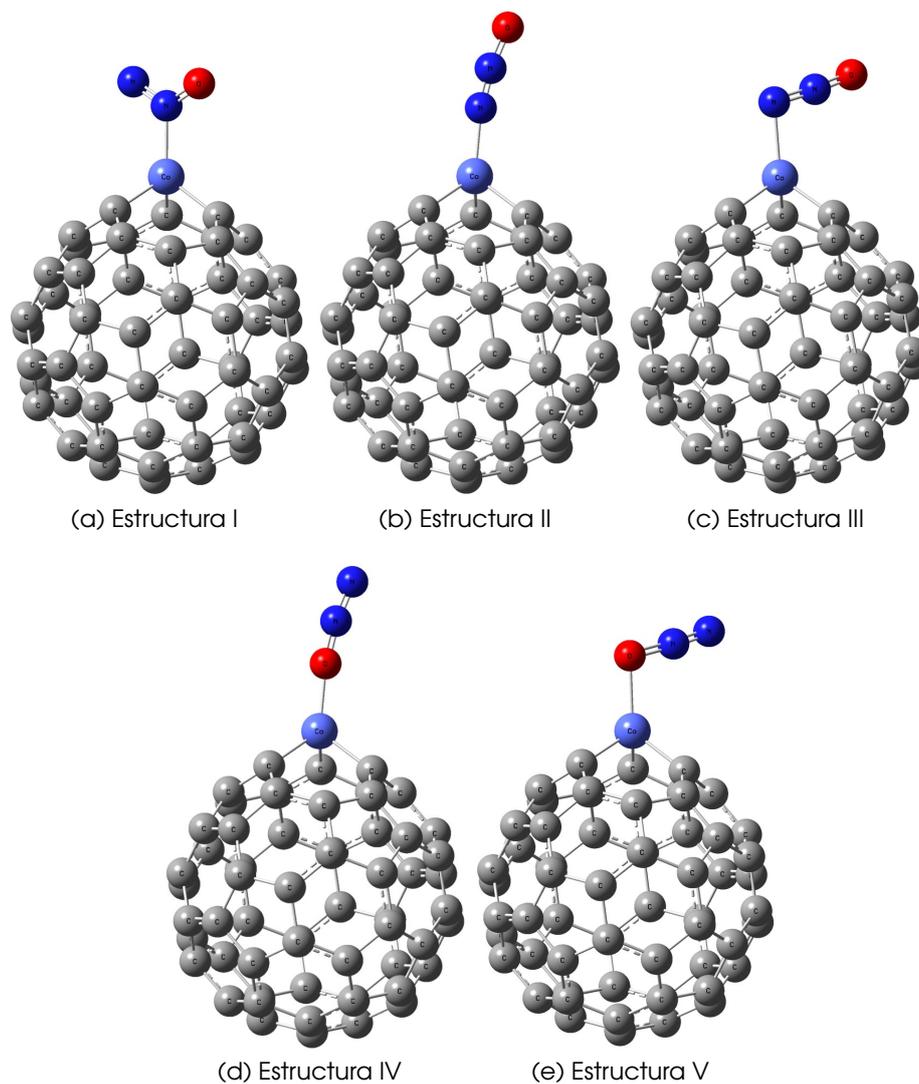


Figura 7.3. Arreglos atómicos para el sistema  $C_{59}Co-N_2O$ .

de las estructuras II y III para el sistema  $C_{59}Co-CO_2$ , II y III, y IV y V para el sistema  $C_{59}Co-N_2O$  lo que cambió fue el ángulo.

- (1) Mohan Gokhale, M., & Ravindra Somani, R. (2015). Fullerenes: chemistry and its applications. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 12(4), 355-366.  
<http://dx.doi.org/10.2174/1570193X12666150930224428>
- (2) Thakral, S., & Mehta, R. M. (2006). Fullerenes: An introduction and overview of their biological properties. *Indian journal of pharmaceutical sciences*, 68(1), 13.  
<https://doi.org/10.4103/0250-474X.22957>
- (3) Grebinyk, A., Prylutska, S., Buchelnikov, A., Tverdokhle, N., Grebinyk, S., Evstigneev, M., Matyshevska, O., Cherepanov, V., Prylutsky, Y., Yashchuk, V., Naumovets, A., Ritter, U., Dandekar, T., & Frohme, M. (2019). C60 fullerene as an effective nanoplatform of alkaloid Berberine delivery into leukemic cells. *Pharmaceutics*, 11(11), 586.  
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11110586>
- (4) Yamane, Y., Sugawara, K., Nakamura, N., Hayase, S., Nokami, T., & Itoh, T. (2015). Development of n-Type semiconductor based on cyclopentene-or cyclohexene-fused (C60)-fullerene derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, 80(9), 4638-4649.  
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b00530>
- (5) Martínez-Alonso, A., Tascón, J. M. D., & Bottani, E. J. (2001). Physical adsorption of Ar and CO2 on C60 fullerene. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(1), 135-139.  
<https://doi.org/10.1021/jp002047c>
- (6) Wang, Y., Luo, K., Ye, W., Du, S., Francisco, J. S., Yin, J., & Gao, P. (2019). Mg@C60 nano-lamellae and its 12.50 wt % hydrogen storage capacity. *International journal of hydrogen energy*, 44(29), 15239-15245.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.104>
- (7) Rad, A. S., Ardjmand, M., Esfahani, M. R., & Khodashenas, B. (2021). DFT calculations towards the geometry optimization, electronic structure, infrared spectroscopy and UV-vis analyses of Favipiravir adsorption on the first-row transition metals doped fullerenes; a new strategy for COVID-19 therapy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 247, 119082.  
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119082>
- (8) 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 com-

- prehensive DFT calculation. *Diamond and Related Materials*, 77, 116-121.  
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.06.013>
- (9) Muz, Í. (2022). Enhanced Adsorption of Fluoroquinolone Antibiotic on the Surface of the Mg-, Ca-, Fe- and Zn-doped C60 Fullerenes: DFT and TD-DFT Approach. *Materials Today Communications*, 103798.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103798>
- (10) Alvarado, A. M., de la Cruz, M. T. R., & Luévanos, A. M. *La Teoría del Funcional de la Densidad y sus Aplicaciones en la Ciencia de Materiales*. Consejo Ejecutivo, 52.
- (11) Cohen, A. J., Mori-Sánchez, P., & Yang, W. (2012). Challenges for density functional theory. *Chemical reviews*, 112(1), 289-320.  
<https://doi.org/10.1021/cr200107z>
- (12) Kweku, D. W., Bismark, O., Maxwell, A., Desmond, K. A., Danso, K. B., Oti-Mensah, E. A., Quachie, A. T. & Adormaa, B. B. (2018). Greenhouse effect: greenhouse gases and their impact on global warming. *Journal of Scientific research and reports*, 17(6), 1-9.  
<https://doi.org/10.9734/JSRR/2017/39630>
- (13) Trespalacios, J., Blanquicett, C., & Carrillo, P. (2018). *Gases y Efecto Invernadero*. Instituto Desarrollo Sostenible, Escuela Internacional de Doctorado, Universidad del Norte, SENA. Basilea-Suiza.
- (14) Prather, M., Ehhalt, D., Dentener, F., Derwent, R., Dlugokencky, E., Holland, E., & Wang, M. (2001). *Atmospheric Chemistry and Greenhouse Gases*. United States.
- (15) Díez Tascón, J. M. (2007). *Materiales de carbono: estructuras y formas*.  
<http://hdl.handle.net/10261/4141>
- (16) Kudryavtsev, Y. P., Evsyukov, S. E., Guseva, M. B., Babaev, V. G., & Khvostov, V. V. (1993). Carbyne—the third allotropic form of carbon. *Russian chemical bulletin*, 42(3), 399-413.  
<https://doi.org/10.1007/BF00698417>
- (17) Martín, N. (2011). Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos. *Arbor Ciencia, pensamiento y cultura CXXXVII extra*.  
<https://doi.org/10.3989/arbor.2011.extran1117>
- (18) Vasilievna Kharissova, O., & Ortiz Méndez, U. (2002). La estructura del fullereno C60 y sus aplicaciones. *Ciencia UANL*, 5(4).  
<http://eprints.uanl.mx/id/eprint/1206>
- (19) Lopez, A. M., Mateo-Alonso, A., & Prato, M. (2011). Materials chemistry of fullerene C 60 derivatives. *Journal of Materials Chemistry*, 21(5), 1305-1318.  
<https://doi.org/10.1039/C0JM02386H>
- (20) Pan, Y., Liu, X., Zhang, W., Liu, Z., Zeng, G., Shao, B., & Chen, M. (2020). Advances in photocatalysis based on fullerene C60 and its derivatives: Properties, mechanism, synthesis, and applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 265, 118579.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118579>
- (21) David, W., Ibberson, R. M., Dennis, T. J. S., Hare, J. P., & Prassides, K. (1992). Structural phase transitions in the fullerene C60. *EPL (Europhysics Letters)*, 18(3), 219.  
<https://doi.org/10.1209/0295-5075/18/3/006>

- (22) Ruoff, R. S., Tse, D. S., Malhotra, R., & Lorents, D. C. (1993). Solubility of fullerene (C<sub>60</sub>) in a variety of solvents. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(13), 3379-3383. <https://doi.org/10.1021/j100115a049>
- (23) Chen, K. L., & Elimelech, M. (2006). Aggregation and deposition kinetics of fullerene (C<sub>60</sub>) nanoparticles. *Langmuir*, 22(26), 10994-11001. <https://doi.org/10.1021/la062072v>
- (24) Andrievsky, G., Klochkov, V., & Derevyanchenko, L. (2005). Is the C<sub>60</sub> fullerene molecule toxic?!. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 13(4), 363-376. <https://doi.org/10.1080/15363830500237267>
- (25) Shinohara, N., Matsumoto, K., Endoh, S., Maru, J., & Nakanishi, J. (2009). In vitro and in vivo genotoxicity tests on fullerene C<sub>60</sub> nanoparticles. *Toxicology letters*, 191(2-3), 289-296. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2009.09.012>
- (26) Heredia, D. A., Durantini, A. M., Durantini, J. E., & Durantini, E. N. (2022). Fullerene C<sub>60</sub> derivatives as antimicrobial photodynamic agents. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 51, 100471. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2021.100471>
- (27) Mousavi, S. Z., Nafisi, S., & Maibach, H. I. (2017). Fullerene nanoparticle in dermatological and cosmetic applications. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 13(3), 1071-1087. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2016.10.002>
- (28) Berger, C. S., Marks, J. W., Bolskar, R. D., Rosenblum, M. G., & Wilson, L. J. (2011). Cell internalization studies of gadofullerene-(ZME-018) immunoconjugates into A375m melanoma cells. *Translational oncology*, 4(6), 350-IN2. <https://doi.org/10.1593/tlo.11157>
- (29) Younes, E. M., Gurung, A., Bahrami, B., El-Maghraby, E. M., & Qiao, Q. (2021). Enhancing efficiency and stability of inverted structure perovskite solar cells with fullerene C<sub>60</sub> doped PC61BM electron transport layer. *Carbon*, 180, 226-236. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.05.008>
- (30) Long, D., Li, M., Wang, H., Wang, H., Chai, Y., & Yuan, R. (2019). A photoelectrochemical biosensor based on fullerene with methylene blue as a sensitizer for ultrasensitive DNA detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 142, 111579. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111579>
- (31) Bhavani, K. S., Anusha, T., & Brahman, P. K. (2019). Fabrication and characterization of gold nanoparticles and fullerene-C<sub>60</sub> nanocomposite film at glassy carbon electrode as potential electro-catalyst towards the methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(47), 25863-25873. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.005>
- (32) Vincent, D., & Cruickshank, J. (1997). Optical limiting with C<sub>60</sub> and other fullerenes. *Applied Optics*, 36(30), 7794-7798. <https://doi.org/10.1364/AO.36.007794>
- (33) Weir, G. J., White, S. P., & Kissling, W. M. (1996). Reservoir storage and containment of greenhouse gases. *Transport in porous media*, 23(1), 37-60. <https://doi.org/10.1007/BF00145265>

- (34) Hopwood, N., & Cohen, J. (2008). *Greenhouse Gases and Society*. Retrieved April, 8, 2008.
- (35) Khalil, M. A. K. (1999). Non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases in the atmosphere. *Annual Review of Environment and Resources*, 24, 645.  
<https://doi.org/10.1146/annurev.energy.24.1.645>
- (36) Martínez, M. F., & Osnaya, P. (2004). *Cambio Climático: Una Visión Desde México*. Instituto Nacional de Ecología.
- (37) Solomon, S., Daniel, J. S., Sanford, T. J., Murphy, D. M., Plattner, G. K., Knutti, R., & Friedlingstein, P. (2010). Persistence of climate changes due to a range of greenhouse gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(43), 18354-18359.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.1006282107>
- (38) Bessou, C., Ferchaud, F., Gabrielle, B., Mary, B. (2011). Biofuels, Greenhouse Gases and Climate Change. In: Lichtfouse, E., Hamelin, M., Navarrete, M., Debaeke, P. (eds) *Sustainable Agriculture Volume 2*. Springer, Dordrecht.  
[https://doi.org/10.1007/978-94-007-0394-0\\_20](https://doi.org/10.1007/978-94-007-0394-0_20)
- (39) Montzka, S. A., Dlugokencky, E. J., & Butler, J. H. (2011). Non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases and climate change. *Nature*, 476(7358), 43-50.  
<https://doi.org/10.1038/nature10322>
- (40) Hammond, G. S., & Kuck, V. J. (1992). Fullerenes: synthesis, properties, and chemistry of large carbon clusters (No. CONF-910402-). Washington, DC (United States); American Chemical Society.
- (41) Andreoni, W. (Ed.). (2000). *The physics of fullerene-based and fullerene-related materials* (Vol. 23). Springer Science & Business Media.
- (42) Argüello, E. R., Ferraresi Curotto, V., & Ortiz, E. D. V. (2015). Estudio Semiempírico PM7 de Fullerenos C<sub>60</sub> dopado con metales de transición por substitución.  
<http://hdl.handle.net/11336/74484>
- (43) Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Eklund, P. C. (1993). Fullerenes. *Journal of materials research*, 8(8), 2054-2097.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1993.2054>
- (44) Fischer, J. E., Heiney, P. A., & Smith III, A. B. (1992). Solid-state chemistry of fullerene-based materials. *Accounts of chemical research*, 25(3), 112-118.  
<https://doi.org/10.1021/ar00015a003>
- (45) Tang, C., Guo, W., Zhu, W., Zhang, K., Zhang, A., Gong, J., & Wang, H. (2012). Nonclassical fullerene C<sub>22</sub>H<sub>22</sub> doped with transition metal atoms (ScNi): Density functional calculations. *Computational and Theoretical Chemistry*, 999, 225-230.  
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.09.003>
- (46) Paul, D., Deb, J., Bhattacharya, B., & Sarkar, U. (2017, May). Density functional theory study of pristine and transition metal doped fullerene. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1832, No. 1, p. 050107). AIP Publishing LLC.  
<https://doi.org/10.1063/1.4980340>

- (47) Celaya, C. A., Muñiz, J., & Sansores, L. E. (2019). Structure, stability, and electronic structure properties of quasi-fullerenes  $C_n-q$  ( $n= 42, 48$  and  $60$ ) doped with transition metal atoms ( $M= Sc, Ti, V$  and  $Cr$ ): A Density Functional Theory study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1152, 7-19.  
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2019.02.008>
- (48) Changgeng, D., Jinlong, Y., Xiangyuan, C., & Chan, C. T. (1999). Geometric and electronic structures of metal-substituted fullerenes  $C_{59}M$  ( $M= Fe, Co, Ni,$  and  $Rh$ ). *The Journal of chemical physics*, 111(18), 8481-8485.  
<https://doi.org/10.1063/1.480188>
- (49) IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8.  
<https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- (50) Mingos, D. M. P. (1998). *Essential Trends in Inorganic Chemistry*. OXFORD UNIVERSITY PRESS. Great Britain.
- (51) Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., & Bochmann, M. (1999). *Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc.
- (52) Hawkins, M. (2001). Why we need cobalt. *Applied Earth Science*, 110(2), 66-70.  
<https://doi.org/10.1179/aes.2001.110.2.66>
- (53) Barceloux, D. G., & Barceloux, D. (1999). Cobalt. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 37(2), 201-216. <https://doi.org/10.1081/CLT-100102420>
- (54) Tubert, I., & Talanquer, V. (1997). Sobre adsorción. *Educación química*, 8(4), 186-190.  
<https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.1997.4.66595>
- (55) Crittenden, B., & Thomas, W. J. (1998). *Adsorption Technology and Design*. Elsevier.
- (56) Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons.
- (57) Paula, J. D. (2006). *ATKINS' PHYSICAL CHEMISTRY*. 8th Edition. W.H. Freeman and Company New York.
- (58) Abraham, B. M. (2021). Adsorption of cyanogen halides ( $X-CN$ ;  $X= F, Cl$  and  $Br$ ) on pristine and Fe, Mn doped  $C_{60}$ : A highly potential gas sensor. *Materials Today Communications*, 26, 101901.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101901>
- (59) Rad, A. S., Shahavi, M. H., Esfahani, M. R., Darvishinia, N., & Ahmadizadeh, S. (2021). Are nickel-and titanium-doped fullerenes suitable adsorbents for dopamine in an aqueous solution? Detailed DFT and AIM studies. *Journal of Molecular Liquids*, 322, 114942.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114942>
- (60) Wolfram, K., Holthausen, M. C., (2001). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2nd Edition. Wiley-VCH. Germany.
- (61) Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications. USA.

- (62) McWeeny, R. (1992). *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. 2nd Edition. Academic Press. Great Britain.
- (63) Martin, R. M. (2020). *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*. 2nd Edition. Cambridge University Press. United Kingdom.
- (64) Simons, J. (2003). *An Introduction to Theoretical Chemistry*. Cambridge University Press. United Kingdom.
- (65) de la Peña, L. (2006). *Introducción a la Mecánica Cuántica*. 3ra Edición. Fondo de Cultura Económica. México.
- (66) Foresman, J. B. (2005). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. 3rd Edition. Gaussian, Inc. USA.
- (67) Giustino, J. (2014). *Materials Modelling Using Density Functional Theory*. Oxford University Press. United Kingdom.
- (68) Levine, I. N. (1999). *Quantum Chemistry*. 5th Edition. PRENTICE HALL.
- (69) Burke, K. (2012). Perspective on density functional theory. *The Journal of chemical physics*, 136(15), 150901.  
<https://doi.org/10.1063/1.4704546>
- (70) Cohen, A. J., Mori-Sánchez, P., & Yang, W. (2012). Challenges for density functional theory. *Chemical reviews*, 112(1), 289-320.  
<https://doi.org/10.1021/cr200107z>
- (71) McQuarrie, D. A. (2008). *Quantum Chemistry*. 2nd Edition. University Science Books. USA.
- (72) Parr, R. G., Yang, W. (1989). *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press. USA.
- (73) Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- (74) Tsuneda, T. (2014). *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*. Springer Tokyo. Japan.
- (75) Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- (76) Pople, J. (2004). Publisher's note: Sir John A. Pople, 1925-2004. *Journal of Computational Chemistry*, 25.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.20049>
- (77) Gaussian.com — Expanding the limits of computational chemistry. (s. f.). Página Oficial de Gaussian. Recuperado 25 de marzo de 2022 de <https://gaussian.com/>
- (78) Ernzerhof, M., & Scuseria, G. E. (1999). Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional. *The Journal of chemical physics*, 110(11), 5029-5036.  
<https://doi.org/10.1063/1.478401>

- (79) Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, 45(23), 13244.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
- (80) Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- (81) Ditchfield, R. H. W. J., Hehre, W. J., & Pople, J. A. (1971). Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 54(2), 724-728.  
<https://doi.org/10.1063/1.1674902>
- (82) Cramer, C. J. (2004). *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. 2nd Edition. John Wiley & Sons. Great Britain.
- (83) Goerigk, L. (2017). A comprehensive overview of the DFT-D3 London-dispersion correction. *Non-covalent interactions in quantum chemistry and physics*, 195-219.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809835-6.00007-4>
- (84) Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of chemical physics*, 132(15), 154104.  
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>
- (85) Parr, R. G., Donnelly, R. A., Levy, M., & Palke, W. E. (1978). Electronegativity: the density functional viewpoint. *The Journal of Chemical Physics*, 68(8), 3801-3807.  
<https://doi.org/10.1063/1.436185>
- (86) Gázquez, J. L. (2008). Perspectives on the density functional theory of chemical reactivity. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 52(1), 3-10.
- (87) Chermette, H. (1999). Chemical reactivity indexes in density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, 20(1), 129-154.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19990115\)20:1%3C129::AID-JCC13%3E3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19990115)20:1%3C129::AID-JCC13%3E3.0.CO;2-A)
- (88) Domingo, L. R., Ríos-Gutiérrez, M., & Pérez, P. (2016). Applications of the conceptual density functional theory indices to organic chemistry reactivity. *Molecules*, 21(6), 748.  
<https://doi.org/10.3390/molecules21060748>
- (89) Geerlings, P., De Proft, F., & Langenaeker, W. (2003). Conceptual density functional theory. *Chemical reviews*, 103(5), 1793-1874.  
<https://doi.org/10.1021/cr990029p>
- (90) Chattaraj, P.K. (2009). *Chemical Reactivity Theory: A Density Functional View*. CRC Press. USA.
- (91) Mirarlio Pineda, A. J. (2017). Estudio teórico de la estructura electrónica de los fullerenos C<sub>28</sub> y C<sub>36</sub> con átomos endoedrales. (Tesis de Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México). Repositorio Institucional – Universidad Nacional Autónoma de México.
- (92) David R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, <http://www.hbcnetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

- (93) Hedberg, K., Hedberg, L., Bethune, D. S., Brown, C. A., Dorn, H. C., Johnson, R. D., & De Vries, M. (1991). Bond lengths in free molecules of buckminsterfullerene, C<sub>60</sub>, from gas-phase electron diffraction. *Science*, 254(5030), 410-412.  
<https://doi.org/10.1126/science.254.5030.410>
- (94) Heyrovská, R. (2013). Bond Lengths, Bond Angles and Bohr Radii from Ionization Potentials Related via the Golden Ratio for H<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. *International Journal of Sciences*, 2.  
<https://ssrn.com/abstract=2572303>
- (95) Carrillo, I., Ramírez, J. M., & Magaña, L. F. (2015). Adsorption of carbon monoxide, carbon dioxide and methane on hexagonal boron nitride with high titanium coverage. *Surface Science*, 637, 48-52.  
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.03.003>
- (96) Chablo, A., & Cruickshank, D. W. J. (1981). Possible cyclic triatomic molecules including N<sub>2</sub>O and O<sub>3</sub>. *Journal of Molecular Structure*, 70, 95-103.  
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(81\)80097-X](https://doi.org/10.1016/0022-2860(81)80097-X)
- (97) Javan, M. B., Tajabor, N., Behdani, M., & Rokn-Abadi, M. R. (2010). Influence of 3d transition metals (Fe, Co) on the structural, electrical and magnetic properties of C<sub>60</sub> nano-cage. *Physica B: Condensed Matter*, 405(24), 4937-4942.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.09.035>
- (98) Liu, S., Gao, F. W., Xu, H. L., & Su, Z. M. (2019). Transition metals doped fullerenes: structures–NLO property relationships. *Molecular Physics*, 117(6), 705-711.  
<https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1538540>
- (99) Wang, L. S., Reutt, J. E., Lee, Y. T., & Shirley, D. A. (1988). High resolution UV photoelectron spectroscopy of CO<sub>2</sub>, COS<sup>+</sup> and CS<sub>2</sub> using supersonic molecular beams. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 47, 167-186.  
[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(88\)85010-2](https://doi.org/10.1016/0368-2048(88)85010-2)
- (100) Plessis, P., Marmet, P., & Dutil, R. (1983). Ionisation and appearance potentials of CH<sub>4</sub> by electron impact. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* (1968-1987), 16(7), 1283.  
<https://dx.doi.org/10.1088/0022-3700/16/7/019>
- (101) Brundle, C. R., & Turner, D. W. (1969). Studies on the photoionisation of the linear triatomic molecules: N<sub>2</sub>O, COS, CS<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> using high-resolution photoelectron spectroscopy. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 2(3), 195-220.  
[https://doi.org/10.1016/0020-7381\(69\)80018-5](https://doi.org/10.1016/0020-7381(69)80018-5)
- (102) Baba, M. S., Narasimhan, T. L., Balasubramanian, R., & Mathews, C. K. (1995). Ionization and fragmentation of C<sub>60</sub>: an electron impact ionization study. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(10), 3020-3032.  
<https://doi.org/10.1021/j100010a010>
- (103) Compton, R. N., Reinhardt, P. W., & Cooper, C. D. (1975). Collisional ionization of Na, K, and Cs by CO<sub>2</sub>, COS, and CS<sub>2</sub>: Molecular electron affinities. *The Journal of Chemical Physics*, 63(9), 3821-3827.  
<https://doi.org/10.1063/1.431875>

- (104) Knapp, M., Echt, O., Kreisle, D., Märk, T. D., & Recknagel, E. (1986). Formation of long-lived CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, and their dimer anions, by electron attachment to van der Waals clusters. *Chemical physics letters*, 126(3-4), 225-231.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(86\)80074-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(86)80074-4)
- (105) Huang, D. L., Dau, P. D., Liu, H. T., & Wang, L. S. (2014). High-resolution photoelectron imaging of cold C<sub>60</sub>-anions and accurate determination of the electron affinity of C<sub>60</sub>. *The Journal of chemical physics*, 140(22), 224315.  
<https://doi.org/10.1063/1.4881421>
- (106) Changgeng, D., Jinlong, Y., Xiangyuan, C., & Chan, C. T. (1999). Geometric and electronic structures of metal-substituted fullerenes C<sub>59</sub>M (M= Fe, Co, Ni, and Rh). *The Journal of chemical physics*, 111(18), 8481-8485.  
<https://doi.org/10.1063/1.480188>
- (107) Glaser, R., Castello-Blindt, P. O., & Yin, J. (2013). Biomimetic Approaches to Reversible CO<sub>2</sub> Capture from Air. N-Methylcarbaminic Acid Formation in Rubisco-Inspired Models. *New and Future Developments in Catalysis: Activation of Carbon Dioxide*, 501-534.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53882-6.00018-8>
- (108) Fernández Vega, L., Ruidiaz Buelvas, M. A., Pérez Hincapié, L., & Pérez-Gamboa, A. (2018). Structural, spectroscopic and optical properties of 4-(6-(dimethylamino)benzo(d)thiazol-2-yl) benzonitrile as a model of system DEA by computational methods. *Prospectiva*, 16(1), 114-123.  
<https://doi.org/10.15665/rp.v16i1.1548>
- (109) Vega, S. (2022, mayo). Mapas de potencial electrostático para la comprensión de la reactividad química – Ciencia UANL. <https://cienciauanl.uanl.mx/?p=11694>
- (110) Bayoumy, A. M., Ibrahim, M., & Omar, A. (2020). Mapping molecular electrostatic potential (MESP) for fulleropyrrolidine and its derivatives. *Optical and Quantum Electronics*, 52(7), 1-13.  
<https://doi.org/10.1007/s11082-020-02467-6>
- (111) Oláh, J., Van Alsenoy, C., & Sannigrahi, A. B. (2002). Condensed Fukui functions derived from stockholder charges: assessment of their performance as local reactivity descriptors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(15), 3885-3890.  
<https://doi.org/10.1021/jp014039h>
- (112) Ma, Y., Liang, J., Zhao, D., Chen, Y. L., Shen, J., & Xiong, B. (2014). Condensed Fukui function predicts innate C–H radical functionalization sites on multi-nitrogen containing fused arenes. *RSC Advances*, 4(33), 17262-17264.  
<https://doi.org/10.1039/C4RA01853B>
- (113) Aihara, J. I. (1999). Weighted HOMO-LUMO energy separation as an index of kinetic stability for fullerenes. *Theoretical Chemistry Accounts*, 102(1), 134-138.  
<https://doi.org/10.1007/s002140050483>
- (114) Khnifira, M., Mahsoun, A., Belghiti, M. E., Khamar, L., Sadiq, M., Abdennouri, M., & Barka, N. (2021). Combined DFT and MD simulation approach for the study of SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption on graphite (111) surface in aqueous medium. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100085.  
<https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100085>

- (115) Rad, A. S., Pazoki, H., Mohseni, S., Zareyee, D., & Peyravi, M. (2016). Surface study of platinum decorated graphene towards adsorption of NH<sub>3</sub> and CH<sub>4</sub>. *Materials Chemistry and Physics*, 182, 32-38.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.07.002>
- (116) Baei, M. T., Ghasemi, A. S., Tazikheh Lemeski, E., Soltani, A., & Gholami, N. (2016). BN nanotube serving as a gas chemical sensor for N<sub>2</sub>O by parallel electric field. *Journal of Cluster Science*, 27(4), 1081-1096.  
<https://doi.org/10.1007/s10876-016-0969-z>
- (117) De Silva, S. W., Du, A., Senadeera, W., & Gu, Y. (2014). Neutral and charged boron-doped fullerenes for CO<sub>2</sub> adsorption. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5(1), 413-418.  
<https://doi.org/10.3762/bjnano.5.49>
- (118) Gao, G., Ma, F., Jiao, Y., Sun, Q., Jiao, Y., Waclawik, E., & Du, A. (2015). Modelling CO<sub>2</sub> adsorption and separation on experimentally-realized B<sub>40</sub> fullerene. *Computational Materials Science*, 108, 38-41.  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.06.005>
- (119) Khan, A. A., Ahmad, R., Ahmad, I., & Su, X. (2021). Selective adsorption of CO<sub>2</sub> from gas mixture by P-decorated C<sub>24</sub>N<sub>24</sub> fullerene assisted by an electric field: A DFT approach. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 103, 107806.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmglm.2020.107806>
- (120) Mousavian, P., Esrafilii, M. D., & Sardroodi, J. J. (2022). A computational study of CH<sub>4</sub> storage on Sc functionalized C<sub>48</sub>B<sub>12</sub> heterofullerene. *Chemical Physics Letters*, 139751.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139751>
- (121) Beheshtian, J., Peyghan, A. A., Bagheri, Z., & Kamfiroozi, M. (2012). Interaction of small molecules (NO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub>) with BN nanocluster surface. *Structural Chemistry*, 23(5), 1567-1572.  
<https://doi.org/10.1007/s11224-012-9970-9>
- (122) Li, K., Li, H., Yan, N., Wang, T., & Zhao, Z. (2018). Adsorption and dissociation of CH<sub>4</sub> on graphene: A density functional theory study. *Applied Surface Science*, 459, 693-699.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.084>
- (123) Rad, A. S. (2015). First principles study of Al-doped graphene as nanostructure adsorbent for NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O: DFT calculations. *Applied Surface Science*, 357, 1217-1224.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.168>
- (124) Esrafilii, M. D., & Nejadebrahimi, B. (2019). N<sub>2</sub>O reduction over a porous Si-decorated carbon nitride fullerene: A DFT study. *Chemical Physics Letters*, 716, 11-16.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.11.061>
- (125) Alsubaiyel, A. M., Alshehri, S., Alzhrani, R. M., Alatawi, A. D., Algarni, M. A., Abduljabbar, M. H. & Mohammed, N. B. (2022). Adsorption and electronic properties of pristine and Al-doped C<sub>60</sub> fullerenes using N<sub>2</sub>O molecule: A theoretical study. *Journal of Molecular Liquids*, 120855.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120855>